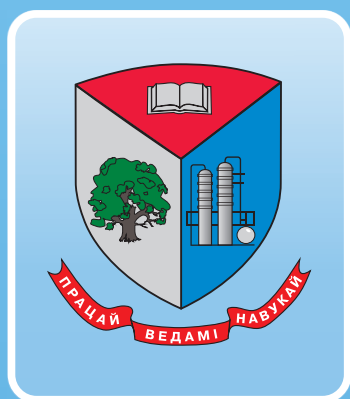


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ

№ 1 (277) 2024 год

Рубрики номера:

Химические технологии

Биотехнологии

Геоэкология



Минск 2024

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (277) 2024 год

Выходит два раза в год

Минск 2024

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

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

Редакционная коллегия журнала:

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;
Водошнянов 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;
Харша Ратнавира, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Кох Барбара, доктор наук, профессор, Федеративная Республика Германия;
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;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
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;
Скрипюнас 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, habilitированный 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 (277) 2024

Published biannually

Minsk 2024

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

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

Editorial (Journal):

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;
Barcík Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Koch Barbara, DSc, Professor, Federal Republic of Germany;
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;
Zhantasov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
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;
Skripkiūnas Gintautas, DSc (Engineering), Professor, Republic of Lithuania;
Zhantasov 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;
Krul’ 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

CHEMICAL ENGINEERING

УДК 674.048

А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, Н. А. Мазало
Белорусский государственный технологический университет

БИОЦИДНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ СКИПИДАРА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ (СООБЩЕНИЕ 2)

В статье проведен анализ научных и патентных исследований, связанных с получением и изучением биоцидных составов на основе скипидара и его производных за последние двадцать лет. Проблема поражения древесины в период ее хранения и эксплуатации различными видами грибов на протяжении столетий остается актуальной. Разработано и продолжает разрабатываться огромное количество защитных средств для сохранения древесины и объектов из данного материала. Зачастую это достаточно химически агрессивные составы, требующие дополнительной защиты при нанесении и далеко не безвредные для окружающей среды. Продукты лесохимии издавна известны своими антимикробными, в том числе и фунгицидными свойствами, благодаря чему они нашли спрос в различных отраслях промышленности.

Увеличиваются исследования лесохимических продуктов (сосновой живицы, скипидара, канифоли) и их компонентов на основе терпеноидного сырья. Сырьем для получения продуктов лесохимии является живица, получаемая путем подсочки хвойных древесных пород. Страны ЕАЭС обладают огромными запасами данного натурального сырья – более двух третей общей площади всех лесов занято хвойными породами семейства сосновые (Pinaceae). Однако, несмотря на это, натуральные компоненты, получаемые из живицы, не находят достойного применения в промышленности. Так, например, скипидар – основной компонент, получаемый при переработке сосновой живицы, используется в качестве растворителя в пропиточных составах, лаках и т. д., но и это использование носит весьма ограниченный характер.

Многие страны мира, включая страны ЕАЭС, этому вопросу уделяют немалое внимание, о чем свидетельствуют научные исследования, которые ведутся в данном направлении (испытания, патенты и т. п.). Однако в Республике Беларусь разработка биозащитных составов на основе терпеноидного сырья практически не проводится, поэтому так важно, чтобы развитие лесохимической промышленности и разработка новых эффективных способов переработки скипидара были тесно связаны между собой. Это позволит получить новые качественные натуральные материалы, которые в дальнейшем будут использованы для нужд народного хозяйства стран ЕАЭС.

Ключевые слова: древесина, сосна, живица, скипидар.

Для цитирования: Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мазало Н. А. Биоцидные составы на основе скипидара и его производных (сообщение 2) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 5–11.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-1.

A. Yu. Klyuev, N. R. Prokopchuk, N. A. Mazalo
Belarusian State Technological University

BIOCIDAL COMPOSITIONS BASED ON TURPENTINE AND ITS DERIVATIVES (MESSAGE 2)

The article analyzes scientific and patent research related to the production and study of biocidal compositions based on turpentine and its derivatives over the past twenty years. For centuries, the problem of wood defeat by various types of fungi during its storage and exploitation has remained relevant. A huge number of protective means for the preservation of wood and objects made of this material have been developed and continue to be developed. Often these are quite chemically aggressive composition that require additional protection when used and are far from harmless to the environment.

Forest chemistry products have long been known for their antimicrobial, including fungicidal properties, owing to which they are used in various industries. Research of forest chemical products (pine resin, turpentine, rosin) and their components based on terpenoid raw materials are increasing. The raw material for the production of forest chemistry products is pine resin obtained by tapping coniferous wood species. The EAEU countries have huge reserves of this natural raw material – more than two thirds of the total area of all forests is occupied by coniferous species of the pine family (Pinaceae). However, despite this, natural components obtained from pine resin do not find deserved application in industry. For example, turpentine, the main component obtained during the processing of pine sap, is used as a solvent in impregnating compounds, varnishes, etc. But even this use is very limited.

Many countries of the world, including the EAEU countries, pay considerable attention to this issue, as evidenced by the scientific works that is being carried out in this direction (researches, patents, etc.). However, in the Republic of Belarus, the development of bio-protective compounds based on terpenoid raw materials is practically not carried out. Therefore, it is so important that the development of the timber-chemical industry and the development of new effective ways of processing turpentine are closely linked. This will make it possible to obtain new high-quality natural materials that will be used in the future for the needs of the national economy of the EAEU countries.

Keywords: wood, pine, pine resin, turpentine.

For citation: Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mazalo N. A. Biocidal compositions based on turpentine and its derivatives (message 2). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 5–11 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-1.

Введение. В настоящее время в странах ЕАЭС скипидар выпускается в двух видах – жидкий и сульфатный. Основными компонентами этих разновидностей скипидара являются: α -пинен (62,6–65,2%), Δ -3-карен (23,0–26,1%), дипентен (3,7–4,2%), терпинолен (3,0–1,4%), β -пинен (2,8–3,9%), камфен (около 1,5%).

Благодаря особенностям химического строения терпеновых углеводородов, а именно наличию двойных связей и мостиковых циклических структур, обусловлена реакционная способность этих соединений. Им свойственны следующие реакции: присоединения, изомеризации, полимеризации и многие другие.

Исходя из вышесказанного, становится понятной уникальность скипидара. Так, из-за особенностей структурной организации существует возможность получения широкого спектра продуктов на его основе, которые могут применяться в самых различных областях народного хозяйства. Среди них находятся и защитные средства для древесины и иных целлюлозосодержащих продуктов.

Приоритетной задачей в настоящее время является увеличение биостойкости различных целлюлозосодержащих продуктов и строительных конструкций по отношению к плесневым, древоокрашивающим и деструктурирующим грибам, так как поражение этими микроорганизмами приносит существенный экономический ущерб.

В настоящее время на рынке стран ЕАЭС представлен довольно широкий ряд импортных и отечественных биоцидных составов (далее – БС), однако им присущ целый ряд недостатков: высокая токсичность, требующая индивидуальных средств защиты и определенных навыков при

нанесении данных препаратов, достаточно высокая цена и не всегда высокая активность по отношению к плесневым, древоокрашивающим и деструктурирующим грибам.

В целях получения отечественного биоцидного состава был проведен поиск научных и патентных исследований по разработкам, рецептурам, способам получения и применения БС на основе скипидара и его производных.

Основная часть. В СССР, согласно литературным данным [1, 2, 3], первые работы по получению биоцидов на основе терпеновых углеводородов и изучению их свойств были проведены в середине XX в. Получены они были путем хлорирования полихлоркамфеном и полихлорпиненом.

Известно применение препарата [4] с фунгицидной активностью имеющего в своем составе 10–60 мас. % хлорированного скипидара, 66–69 мас. % хлора (пинетокс), 38–89,9% растворителя (минеральное масло, кумол, уайт-спирит) и 0,1–2,0 мас. % стабилизатора (α -пинен).

Однако использование хлорсодержащих терпеновых углеводородов не нашло широкого применения из-за их отрицательного влияния на экологическую составляющую окружающей среды. Поэтому актуальным стал вопрос по разработке новых БС, в которых было бы целесообразно использовать скипидар не только в чистом виде, но и его модифицированные разновидности.

Были разработаны водные растворы [5], обладающие выраженными бактерицидными и фунгицидными свойствами. В их состав входили моноили диальдегиды (1–20%), четвертичные аммониевые соединения (3–35%), этоксилированные жирные спирты (1–15%), инсектициды (0,5–15%), а также терпены: α -пинен и α -терпинеол.

Известен БС [6], который содержит в качестве активного компонента соединение формулы XCH_2COOR , где X – галоген; R – монотерпеновые спирты. Получали данный биоцид в результате реакции галогенуксусной кислоты с монотерпеновым спиртом. Применяли его в виде водного раствора на пиломатериалах для предотвращения роста патогенных грибов и бактерий.

Согласно литературным данным [7], известен БС для обеззараживания промышленных вод. Это изобретение представляет собой состав, который в качестве активных веществ содержит рассчитанные количества терпен-4-ола или 1,8-цинеола, ПАВ и соли следующих кислот (лимонная, глюконовая, молочная, винная и др.).

Препарат [8] разработан для защиты материалов и изделий электронной техники от биоповреждений. БС содержит производные скипидара (нелетучие масла или терпены), поливиниловый спирт, диметилдитиокарбонат натрия, 1,3,5-три-(β -гидроксиэтил)-гексагидро-симм-три-азин и воду.

Биоцидный состав [9] включает монотерпеновые спирты, сложные эфиры терпенов или ненасыщенные терпены (пинем, лимонем), терпеноиды с функциональными альдегидными группами.

Средство [10] в своем составе содержит, %: 38–50 (40–48) растворителя (этилацетат), 30–55 (40–50) (49) носителя (парафиновое масло, льняное масло, канифоль), 2–8 (3–6) масла из сосновой или кедровой хвои, или скипидара, 0,5–4,0 тимьянового масла, 0,5–3,0 (0,7–2,0) (1) метилсалицилата, 0,5–3,0 (0,7–2,0) (1) евгенола, 0,5–4,0 (0,7–3,0) (2) немола и 0,5–4,0 (0,7–3,0) (2) филицизола.

В Центре изучения лесной биомассы, который расположен на Кубе, проводятся исследования [11] по применению лесных остатков:

1) древесная целлюлоза (лигноцеллюлоза) используется для выработки энергии, в качестве биологических удобрений и добавок к кормам для животных;

2) биологически активные вещества и натуральные лесные продукты, такие как воск, производные хлорофилла, скипидар;

3) смола и ее производные, в частности канифоль, скипидар. Отмечено, что опавшая листва также является источником биомассы, из которой можно получать растительные экстракты, эфирные масла, скипидар, воск и т. п. Так, например, из 1 т опавших листьев можно получить 500–600 кг фуража, 900 кг пасты, состоящей из хлорофилла и каротина, 2 кг воска и 2 л эфирных масел на основе скипидара; древесные опилки и кора могут быть использованы для получения фуража, фурфурилового спирта.

Согласно литературным данным [12], α -терпинеол оказывает фунгицидное действие на 14 видов микромицетов, среди которых встречаются активные разрушители различных промышленных

материалов не только природного, но и синтетического происхождения. Грибы культивировали на среде Чапека-Докса. Результаты данных исследований были получены путем скрининга 17 терпеноидных соединений по интенсивности дыхания грибов, которое фиксировали полярографическим методом с закрытым электродом Кларка. В ходе эксперимента фунгицидная активность была выявлена у α -терпинеола и сульфатного скипидара.

Изучен способ получения [13] α -терпинеола, который является биоцидом, путем гидратации α -пинена или неочищенного скипидара. В работе определены оптимальные условия для данного процесса – 15%-ная серная кислота, избыток ацетона, температура 80–85°C, продолжительность 4 ч. При времени прохождения реакции больше 4 ч происходит превращение α -пинена в 4-(2-гидроксипропил)-1-метилциклогексанол.

В работе [14] изложено состояние и перспективы использования скипидара в промышленности в 1989–1999 гг. Рассмотрены основные компоненты скипидара, способы и объемы промышленного производства в различных странах, области применения.

Изобретение, представленное в патенте [15], является защитным средством для древесины и предотвращает биоповреждения путем влияния на ее влагостойкость. БС состоит из синтетического олигопропиленового каучука (молекулярная масса 15 000–25 000), битума нефтяного и скипидара. Каучук и битум служат для адгезии средства в древесине. Кроме того, битум увеличивает эффективность каучука и уменьшает стоимость БС. Скипидар в данной композиции способствует глубокому и интенсивному проникновению средства в капилляры древесины, что способствует ее защите от биоповреждений.

Патентуемый состав [16] содержит, ч: бутадienstирыльный стабилизированный латекс СКС-65ГП марка «Б» 100, молотый керамзитовый песок объемной массой 600–700 кг/м³ фракции 0–0,315 мм 60–75 и 0,315–2,5 мм 140–175, отход от дробления ячеистого бетона автоклавного твердения фракции 0–0,315 мм 30–36 и 0,315–2,5 мм 70–84, костный клей 0,4–0,5, скипидар живичный 3–5, казеиновый клей 1–3, смола древесная омыленная 0,05–0,1, вода 10–15. В результате зафиксировано повышение морозостойкости, атмосферостойкости и биостойкости.

Композиция [17] разработана как средство защиты от плесневого гриба строительных конструкций. Предлагаемые фунгицидные композиции обеспечивают высокую степень защиты поверхности от гриба, увеличение глубины пропитки материала. Действующее начало препарата – олеат меди, который выполняет здесь роль фунгицида. В качестве носителя использовалось

касторовое масло или рицинолевая кислота. При этом смесь фунгицида и носителя содержит 10–50 об. % фунгицида и составляет 10–95 об. % композиции. Также препарат содержит растворитель, в качестве которого может быть использован скипидар.

В работе [18] изучены химические основы синтеза монотерпеновых спиртов гидратацией скипидара при катализе ортофосфорной кислотой. Рассмотрено влияние концентрации катализатора, водного модуля, температуры и продолжительности гидратации на состав и количество получаемых продуктов. Рекомендованы условия получения монотерпеновых спиртов: концентрация водного раствора катализатора – 40%, температура – 65°C, продолжительность синтеза – 4 ч, водный модуль – 1:1, количество эмульгатора – 0,3% от объема ортофосфорной кислоты. Изучена кристаллизация α -терпинеола из реакционных смесей с высоким содержанием терпеновых спиртов. Определены основные физико-химические характеристики получаемых продуктов и проведено исследование их фунгицидной и бактерицидной активности.

Вопрос повышения прочности клееной продукции отражен в работе [19]. Так, при производстве фанеры и иных клееных материалов используют фенолформальдегидные смолы. Получаемая продукция должна обладать определенными свойствами, среди которых на первом месте – устойчивость к эксплуатации в условиях повышенной влажности. Для выполнения этой цели смолы модифицируют, чтобы повысить прочность и надежность склеивания. Поиск новых модификаторов для смол – актуальная задача. Эффективными модификаторами, которые помогут получить клееную продукцию с заданными эксплуатационными свойствами, могут быть побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства. К ним принадлежит и скипидар.

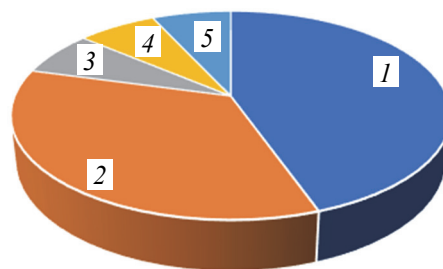
Одним из направлений получения биоцидов [20–22] является обработка скипидара, канифоли, терпентина малеиновым ангидридом и образование в результате терпеноидномалеиновых смол. При дальнейшем модифицировании этих соединений этанолами и в некоторых случаях дополнительно многоатомными спиртами были синтезированы биоциды типа АС-1 и АС-1М. Данные антисептики могут быть использованы, например, для пропитки крепированной бумаги в растворах кабельных масел, которые применяются в производстве силовых кабелей подземной прокладки. Разработанный Институтом физико-органической химии Национальной академии Республики Беларусь совместно с Белорусским государственным технологическим университетом биоцидный состав АС-1 был приобретен по лицензии АО «Объединенные бумажные фабрики» (Финляндия, г. Валкеакоски).

В работах [23–26] предложен широкий спектр композиций различного назначения, обладающих биоцидными свойствами, в которых использовался скипидар в интервале 2–30 мас. %.

Изобретение, описанное в источнике [27], относится к препаратам для защиты и декоративной обработки древесины и материалов на ее основе и содержит в своем составе сосновую живицу и бороксан. Препарат имеет две рецептуры: первая из них содержит 65% канифоли и 35% скипидара, вторая – 35% канифоли и 65% скипидара. Действие раствора направлено на обеспечение биостойкости против плесневых и древоокрашивающих грибов. Кроме этого, препарат придает деревянным поверхностям декоративный вид.

Проведенный анализ рецептур БС позволил предположить их обобщенный групповой состав.

На рисунке представлено графическое изображение обобщенного группового состава БС, в котором отражен набор необходимых компонентов (в растворенном или расплавленном виде).



Графическое изображение обобщенного группового состава БС:

- 1 – скипидар или его производные, выступающие в роли биоцидов; 2 – растворители (бензин, керосин, толуол, уайт-спирит, масло, вода); 3 – полимерные пленкообразующие вещества (церезин, парафин, петролатум); 4 – минеральные или растительные масла; 5 – поверхностно-активные вещества

Заключение. Таким образом, проведенный поиск научных и патентных исследований по разработкам, рецептурам, способам получения и применения БС позволяет утверждать, что скипидар и его производные являются биоцидами и используются в этом качестве в различных биоцидных составах.

С учетом актуальности вопросов импортозамещения, развития и конкурентоспособности препаратов белорусского производства разработка, внедрение и использование биоцидных составов на основе отечественного возобновляемого сырья из терпенов и их производных послужит значительным стимулом для дальнейшего развития лесохимической продукции и позволит заменить импортные препараты.

Список литературы

1. Сонин Э. В., Энглин А. Л. Полихлоропроизводные терпенов как эффективные инсектициды // Синтетические продукты из канифоли и скипидара. 1964. С. 119–127.
2. Бардышев И. И., Базыльчик В. В. Использование природных и синтетических терпеновых соединений в качестве ядохимикатов // Синтетические продукты из канифоли и скипидара. 1964. С. 127–134.
3. Получение вторичных продуктов на основе скипидара с использованием природного цеолита «Сахаптин» / Т. В. Климанская [и др.]. // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 77–81.
4. Insecticide, Fungicide: pat. RO 55384 / J. Rajan. Publ. date 20.09.1973. Mode of accessed: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjcent=true&locale=ru_ru&FT=D&date=19730920&CC=RO&NR=55384A2&KC=A2. Date of accessed: 20.07.2023.
5. Composition desinfectante notamment adaptee au traitement des batiments d'elevage: pat. FR 2754425 / D. Jose, L. Frederic. Publ. date 17.04.1998. Mode of accessed: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=FR&NR=2754425A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=19980417&DB=EPODOC&locale=ru>. Date of accessed: 20.07.2023.
6. Antimicrobial agent, antifungal agent and herbicide: pat. JP 61137802 / Takashi Inagaki, Hiroyuki Takeuchi, Nobuto Minova. Publ. date 25.06.1986. Mode of accessed: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjcent=true&locale=ru_ru&FT=D&date=19931005&CC=AU&NR=3622893A&KC=A. Date of accessed: 20.07.2023.
7. A disinfection composition: pat. AU 662399 / R. K. Whiteley. Publ. date 05.10.1993. Mode of accessed: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjcent=true&locale=ru_ru&FT=D&date=19931005&CC=AU&NR=3622893A&KC=A. Date of accessed: 20.07.2023.
8. Биоцидный препарат для защиты материалов и изделий электронной техники от биоповреждений: пат. RU 2028652 / В. И. Качан, Е. И. Клявлиня, Н. В. Ярославская, Б. А. Гузик, Ф. П. Филек, В. И. Костюк, А. С. Фтомов, Л. И. Степанова. Оpubл. 09.02.1995.
9. Lice-recellant compositions: pat. US 5227163 / Meir Eini, Dov Tamarkin. Publ. date 13.07.1993. Mode of accessed: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=5227163A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19930713&DB=EPODOC&locale=ru_ru. Date of accessed: 20.07.2023.
10. Becker Joser. Растворы на основе растительных экстрактов для биологической защиты дерева: заявка Германия 10020957. Оpubл. 31.10.2001.
11. Ivarez Gordoy E., Diaz Aguirre S., Allessandrini Diaz M. Рациональное использование лесных остатков. Unasylva. 2001. 52, № 206. С. 48–52.
12. Действие терпеноидов на физиолого-биохимическую активность грибов-деструкторов промышленных материалов / В. Ф. Смирнов [и др.] // Химия растительного сырья. 2002. № 4. С. 29–33.
13. Pakdel H., Sarron S., Roy C. Получение α -терпинеола гидратацией неочищенного скипидара // Сельскохозяйственная и пищевая химия. 2001. № 9, С. 4337–4341.
14. Jia Jin-lian. Современная скипидарная промышленность и рынок // Химия и промышленность лесных товаров. 2001. № 4. С. 59–67.
15. Композиция для гидрофобизации древесины: пат. RU 2212335 / Д. А. Беляев. Оpubл. 20.09.2003.
16. Состав для теплоизоляции строительных конструкций: пат. RU 2525536 / В. И. Ларионов, Н. Я. Смирнов, Г. Е. Нерсисян, Д. В. Ларионов. Оpubл. 20.08.2014.
17. Фунгицидная композиция для строительных конструкций (варианты): пат. RU 2536882 / Р. А. Веселовский. Оpubл. 27.12.2014.
18. Физико-химические закономерности получения монотерпеновых спиртов и оценка их биологической активности / А. Б. Рабдиль [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 235–242.
19. Русаков Д. С. Применение побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства для склеивания фанеры // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: материалы 2-й Междунар. науч.-техн. конф. Санкт-Петербург, 24–26 мая 2017 г. Т. 3. СПб., 2018. С. 117–120.
20. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: а. с. USSR 1807051 / Р. Г. Шляшинский, А. Е., Израилев, И. Б. Пешков., Д. И. Белый., А. С. Дегтяренко, А. Д. Середниченко, С. С. Пуят, А. Ю. Клюев, А. И. Ламоткин, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. К. Рудакова, Л. В. Шаранин, А. Н. Праневич. Оpubл. 07.04.1993.
21. Способ получения лаковой смолы: пат. RU 2028356 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клоев, А. Я. Валендо, В. С. Солдатов, А. Е. Израилев, Д. И. Белый, А. И. Ламоткин, С. С. Пуят, И. В. Антонович, А. К. Страх, Е. Р. Краскина, А. Н. Праневич, А. А. Эрдман, А. С. Стромский. Оpubл. 09.02.1995.

22. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки неметаллических сплавов и способ ее получения: пат. ВУ 4211 / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. А. Петухов, О. Е. Жданович, В. В. Раковский. Оpubл. 30.12.2001.
23. Карандаш противомикробный: пат. RU 2012154595 / В. Б. Акопян, М. В. Бамбура, А. В. Афонин, А. Ю. Ступин, С. А. Чубатова, В. А. Филатова. Оpubл. 27.06.2014.
24. Средство для защиты сельскохозяйственных растений от вредителей: пат. RU 2086129 / Б. А. Макеев. Оpubл. 10.08.1997.
25. Жидкое мыло «Спак»: пат. RU 95106772 / В. И. Почерников, В. С. Мачигин, Г. Г. Кипа, Ю. А. Савельев, О. В. Чайка, В. И. Семенова. Оpubл. 20.07.1996.
26. Натуральный обеззараживатель: заявка 2021100639 / С. А. Обижаев, А. Г. Кравчук, В. М. Шевченко. Оpubл. 13.07.2022.
27. Защитно-декоративный препарат для древесных материалов: пат. RU 2572121 / В. А. Рыжов, Е. С. Рыжова, Н. В. Смолин, Д. В. Бочкарев, Е. И. Чернышева. Оpubл. 27.12.2015.

References

1. Sonin E. V., Englin A. L. Polychlorinated derivatives of terpenes as effective insecticides. *Sinteticheskiye produkty iz kanifoli i skipidara* [Synthetic products from rosin and turpentine], 1964, pp. 116–117 (In Russian).
2. Bardyshev I. I., Bazylchik V. V. The use of natural and synthetic terpene compounds as pesticides. *Sinteticheskiye produkty iz kanifoli i skipidara* [Synthetic products from rosin and turpentine], 1964, pp. 127–134 (In Russian).
3. Klimanskaya T. V., Ryazanova T. V., Tikhomirova G. V., Pohekutov I. S., Tarnopolskaya M. M. Obtaining secondary products based on turpentine using natural zeolite “Sahaptin”. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. Izvestiya vuzov* [Chemistry and chemical technology. News of universities], 2006, vol. 49, issue 5, pp. 77–81 (In Russian).
4. Rajan J. Insecticide, Fungicide. Patent RO 55384, 1973. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=ru_ru&FT=D&date=19730920&CC=RO&NR=55384A2&KC=A2 (accessed 20.07.2023).
5. Jose D., Frederic L. Composition desinfectante notamment adaptee au traitement des batiments d'elevage. Patent FR 2754425, 1999. Available at: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=FR&NR=2754425A1&KC=A1&FT=D&ND=3&date=19980417&DB=EPODOC&locale=ru> (accessed 20.07.2023).
6. Inagaki Takashi, Takeuchi Hiroyuki, Minova Nobuto. Antimicrobial agent, antifungal agent and herbicide. Patent JP 61137802, 1986. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=ru_ru&FT=D&date=19931005&CC=AU&NR=3622893A&KC=A (accessed 20.07.2023).
7. Whiteley R. K. A disinfection composition. Patent AU 662399, 1993. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=ru_ru&FT=D&date=19931005&CC=AU&NR=3622893A&KC=A (accessed 20.07.2023).
8. Kachan V. I., Klevlina E. I., Yaroslavskaya N. V., Guzik B. A., Filek F. P., Kostyuk V. I., Ftomov A. S., Stepanova L. I. Biocidal preparation for the protection of materials and electronic products from bio-damage. Patent RU 2028652, 1995 (In Russian).
9. Eini Meir, Tamarkin Dov. Lice-recellant compositions. Patent US 5227163, 1993. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=5227163A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19930713&DB=EPODOC&locale=ru_ru (accessed 20.07.2023).
10. Joser Becker (Jobeck GmbH). Biologische Holzschuts-Losung auf der Basis von Krauterauszugen. Application DEU 10020957, 2001 (In Russian).
11. Ivarez Gordoy E., Diaz Aguirre S., Alessandrini Diaz M. Rational use of forest residues. *Unasilva* [Unasilva], 2001, no. 206, pp. 48–52 (In Russian).
12. Smirnov V. F., Kuzmin D. A., Smirnova O. N., Trofimov A. N. The effect of terpenoids on the physiological and biochemical activity of fungi that destruct industrial materials. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2002, no. 4, pp. 29–33 (In Russian).
13. Pakdel H., Sarron S., Roy C. α -Terpineol from hydration of cryde sulfate turpentine oil. *Sel'skokhozyaystvennaya i pishchevaya khimiya* [Agricultural and Food Chemistry], 2001, no. 9, pp. 4337–4341 (In Russian).
14. Jin-lian Jia. Modern turpentine industry and market. *Khimiya i promyshlennost' lesnykh tovarov* [Chemistry and Industry of Forest Products], 2001, no. 4, pp. 59–67 (In Russian).
15. Belyaev D. A. Composition for hydrophobization of wood. Patent RU 2212335, 2003 (In Russian).
16. Larionov V. I., Smirnov N. Ya., Nersisyan G. E., Larionov D. V. Composition for thermal insulation of building structures. Patent RU 2525536, 2014 (In Russian).

17. Veselovsky R. A. Fungicidal composition for building structures (variants). Patent RU 2536882, 2014 (In Russian).

18. Rhabdil A. B., Dolinsky T. I., Novoselov A. S., Mavrina E. A., Shalashova A. A., Ilyichev I. S., Sulimov A. V., Smirnov V. F., Smirnova O. N. Physico-chemical regularities of obtaining monoterpene alcohols and evaluation of their biological activity. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant materials], 2014, no. 4, pp. 235–245 (In Russian).

19. Rusakov D. S. The use of by-products of sulphate-cellulose production for gluing plywood. *Lesnaya Rossiya: politika, promyshlennost', nauka, obrazovaniye: materialy 2-y Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Forests of Russia: politics, industry, science, education: materials of the 2nd International Scientific and Technical Conference]. St. Petersburg, 2018, pp. 117–120 (In Russian).

20. Shlyashinsky R. G., Israel A. E., Peshkov I. B., Bely D. I., Degtyarenko A. S., Cherednichenko A. D., Puyat S. S., Klyuev A. Y., Lamotkin A. I., Strakh A. K., Novikov O. A., Rudakova A. K., Sharanin S. L., Pronevich A. N. Method for producing antimicrobial and corrosive additives for cable impregnation. Patent SU 1807051, 1993 (In Russian).

21. Shlyashinsky R. G., Klyuev A. Yu., Valendo A. Ya., Soldatov V. S., Israelev A. E., Bely D. I., Lamotkin A. I., Puyat S. S., Antonovich I. V., Strakh A. K., Kraskina E. R., Pronevich A. N., Erdman A. A., Stromsky A. S. The method of obtaining lacquer resin. Patent RU 2028356, 1995 (In Russian).

22. Klyuev A. Yu., Shlyashinsky R. G., Erdman A. A., Stromsky A. S., Petukhov A. A., Zhdanovich O. E., Rakovsky V. V. Lubricating and cooling fluid for mechanical processing of non-metallic alloys and the method of its production. Patent BY 4211, 2001 (In Russian).

23. Akopyan V. B., Bambura M. V., Afonin A. V., Stupin A. Yu., Chubatova S. A., Filatova V. A. Antimicrobial pencil. Patent RU 2012154595, 2014 (In Russian).

24. Leontiev A. I., Makeev B. A. Product for protecting agricultural plants from agricultural pests. Patent RU 93036130, 1997 (In Russian).

25. Pochernikov V. I., Machigin V. S., Kipa G. G., Savelyev Yu. A., Chaika O. V., Semenova V. I. Liquid soap "Spak". Patent RU 951067720, 1996 (In Russian).

26. Obizhaev S. A., Kravchuk A. G., Shevchenko V. M. Natural disinfectant. Patent RU 2021100639, 2022 (In Russian).

27. Ryzhov V. A., Ryzhova E. S., Smolin N. V., Bochkarev D. V., Chernysheva E. I. Protective and decorative preparation for wood materials. Patent RU 2572121, 2015 (In Russian).

Информация об авторах

Ключев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@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@mail.com

Мазало Надежда Александровна – аспирант, заведующий научно-исследовательской лаборатории огнезащиты строительных конструкций и материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: smokya.mna@yandex.ru

Information about the authors

Klyuev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@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@mail.com

Mazalo Nadezhda Aleksandrovna – PhD student, Head of the Research Laboratory of Fire Protection of Building Structures and Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: smokya.mna@yandex.ru

Поступила 05.12.2023

УДК 674.048

А. Ю. Ключев, Н. Р. Прокопчук, Н. А. Мазало, И. В. Николайчик
Белорусский государственный технологический университет

БИОЦИДНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ТАЛЛОВЫХ МАСЕЛ И ПЕКА (СООБЩЕНИЕ 3)

В статье проведен анализ научных и патентных исследований, связанных с получением и изучением биоцидных составов на основе талловых масел и пека за двадцать лет. В последние десятилетия возникла и остается реальной проблема защиты различных целлюлозосодержащих веществ от повреждающего действия биологических факторов или агентов биоразрушения. Это достаточно широкий круг разнообразных живых организмов – грибы, насекомые, бактерии, водоросли, моллюски и ракообразные, оказывающие разрушающее действие на сам объект биоповреждения. Более 40% биоповреждений приходится на деятельность микроорганизмов, из них доля поражения грибами составляет до 90%. Биоповреждение происходит в основном в результате использования в качестве источника питания целлюлозы, лигнина и других компонентов древесины. Защита целлюлозосодержащих веществ от агентов биоразрушения – важная задача современности. Как правило, такая защита проводится различными химикатами, в состав которых входят достаточно агрессивные и влияющие на здоровье людей и загрязнение окружающей среды вещества. Как следствие этого, ранее широко применяемые защитные средства на основе эффективных, но небезопасных для человека и среды соединений, перестают использоваться. О перспективах применения продуктов лесохимии снова начинают «громко говорить», так как растения – это возобновляемое сырье, а получаемые продукты уникальны. Поиск новых экологически безопасных защитных средств на основе возобновляемого сырья будет способствовать решению вопроса импортозамещения и создания отечественных биоцидов.

Ключевые слова: древесина, целлюлоза, лигнин, защитные средства, талловое масло, пек.

Для цитирования: Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мазало Н. А., Николайчик И. В. Биоцидные составы на основе скипидара и его производных (сообщение 3) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 12–20.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-2.

A. Yu. Klyuev, N. R. Prokopchuk, N. A. Mazalo, I. V. Nikolaychik
Belarusian State Technological University

BIOCIDAL COMPOSITIONS BASED ON TALL OILS AND PITCH (MESSAGE 3)

The article analyzes scientific and patent research related to the production and study of biocidal compositions based on tall oils and pitch over the past twenty years. In recent decades, the problem of protecting various cellulose-containing substances from the damaging effects of biological factors or biodegradation agents has arisen and remains a real one. This is a fairly wide range of various living organisms – fungi, insects, bacteria, algae, mollusks and crustaceans, which have a destructive effect on the object of biological damage itself. More than 40% of biological damage occurs due to the activity of microorganisms, of which the proportion of fungal damage is up to 90%. Biological damage occurs mainly as a result of the use of cellulose, lignin and other wood components as a food source. The protection of cellulose-containing substances from biodegradation agents is an important task of our time. As a rule, such protection is carried out by various chemicals, which include substances that are quite aggressive and affect human health and environmental pollution. As a consequence of this, previously widely used protective agents based on effective but unsafe compounds for humans and the environment are no longer used. The prospects of using forest chemistry products are again being “loudly talked about”, because plants are renewable raw materials, and the products obtained are unique. The search for new environmentally friendly protective means based on renewable raw materials will be a way to solve the issue of import substitution and the creation of domestic biocides.

Keywords: wood, cellulose, lignin, protective agents, tallow oil, pitch.

For citation: Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mazalo N. A., Nikolaychik I. V. Biocidal compositions based on tall oils and pitch (message 3). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 12–20 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-2.

Введение. В современном мире лесохимия, согласно химической энциклопедии, – это область знаний о химических свойствах древесины и лесохимических производствах, исходным сырьем для которых она служит, т. е. в настоящее время лесохимия представляет собой науку, которая состоит из множества направлений и дисциплин [1], хотя изначально лесохимия определялась как основа технологии канифольно-скипидарного производства и углежжения [2]. На данный момент предметом лесохимии является исследование различных способов выделения и получения «самостоятельных» химических соединений, создание на их основе новых производных, выявление и изучение их биологической активности. Низкомолекулярные компоненты, выделяемые из растительного сырья, являются первоисточником для многочисленных химических органических реакций. Среди них наибольший интерес представляют терпеноиды. Связано это с тем, что терпеноиды – это удивительная группа вторичных метаболитов высших растений, у которых нет аналогов по разнообразию структурных типов. Препараты на основе этих соединений имеют широкий спектр биологической активности: фунгицидная, бактерицидная, противовоспалительная, обезболивающая, противоопухолевая, иммуномоделирующая, успокаивающая и др.

В настоящее время из-за отсутствия в странах ЕАЭС подсобного промысла добычи сосновой живицы основным способом получения таллового масла является сульфатный способ переработки древесины с целью получения целлюлозы. При сульфатной варке целлюлозы смолистые вещества древесины переходят в раствор, так называемый черный щелок. В ходе дальнейшей переработки черного щелока эти малорастворимые в воде вещества отделяются от водного раствора в виде сульфатного мыла. Сульфатное мыло – побочный продукт сульфатной варки и оно должно быть полностью удалено для корректной работы сульфатно-целлюлозного производства [3]. Однако сульфатное мыло выступает сырьем для производства сырого таллового (хвойного) масла в результате воздействия на мыло серной кислотой. Полученное талловое масло подвергается вакуум-дистилляции (230–260°C) с образованием дистиллята и нелетучего остатка (таллового пека). Из дистиллята путем вакуум-ректификации получают различные продукты: талловые жирные кислоты, талловую канифоль, дистиллированное талловое масло, легкое талловое масло. Также существуют технологии извлечения биологически активных нейтральных веществ из сульфатного мыла, таллового масла и таллового пека. Кроме этого, на основе отработанного черного сульфатного щелока

можно получать сульфатный лигнин, который используют как сорбент, наполнитель резин, пластиков. Для современной экономики эффективность производства по получению целлюлозы определяется не только технологическими процессами, но и дальнейшей переработкой и использованием смолистых веществ, образующихся в процессе варки.

В Республике Беларусь в 2020 г. на ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат» завершена реализация крупного инвестиционного проекта по производству сульфатной белевой целлюлозы с проектной мощностью выпуска до 400 тыс. т в год. Беленая целлюлоза – это высоколиквидная продукция, предназначенная для экспорта и замещения на внутреннем рынке импортных волокнистых полуфабрикатов для целлюлозно-бумажной промышленности. На ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат» в результате сульфатной варки хвойных и лиственных пород при этой мощности выпуска производится около 20 тыс. т сырого таллового масла в год.

Основная часть. Состав и свойства таллового масла зависят от вида перерабатываемой древесины, ее породы, географической широты произрастания, времени заготовки, продолжительности и способа хранения древесного сырья, а также других факторов. На состав таллового масла оказывает влияние способ и условия получения этих продуктов. Средние показатели состава сырого таллового масла в зависимости от породы перерабатываемой древесины приведены в таблице.

Состав сырого таллового масла (средние показатели)

Показатели таллового масла	Перерабатываемая древесина	
	хвойных пород	хвойных и лиственных пород
Кислотное число, мг КОН/г	140	132
Массовая доля компонентов, %:		
смоляные, или канифольные, кислоты	40	24
ненасыщенные жирные кислоты	45	50
неомыляемые вещества	8	18
лигнин	0,1	1,5

Добавление лиственных пород при сульфатной варке древесины снижает кислотное число и массовую долю смоляных кислот. Смоляные кислоты таллового масла представлены абиетиновой,

дегидроабетиновой, неоабетиновой, декстропимаровой, левопимаровой, палюстровой кислотами. Таким образом, состав смоляных кислот таллового масла практически не отличается от состава кислотных фракций экстракционной и живичной канифоли. Благодаря высокому содержанию смоляных и жирных кислот талловое масло является ценным лесохимическим продуктом [4].

Разработана комплексная ресурсосберегающая, экологически безопасная технология получения биологически активных и сопутствующих им продуктов из сульфатного мыла с получением β -фитостерина, очищенного фитостерина, осветленного фитостерина, нейтрола (КНВ), очищенного сульфатного и пекового мыла (ППФ-ППФ-3). В автореферате [5] установлено, что неомыляемые вещества сульфатного мыла представляют собой ценное органическое сырье для производства новых лесохимических продуктов. Доказано, что выделение неомыляемых веществ из сульфатного мыла позволяет повысить выход и улучшить качество талловых продуктов и одновременно получать новые лесохимические продукты. Экспериментально подтверждена научная концепция о присутствии в неомыляемых веществах сульфатного мыла ряда перспективных биологически активных веществ, в частности сквалена, бетулопrenoлов, лариксола, эфиров пиносильвина, цембрановых соединений. Определены ведущие направления использования новой лесохимической продукции из сульфатного мыла. Например, стероидные продукты, бетулин и нейтрол – в медицине, косметологии и пищевой промышленности. Концепция получения и использования биологически активных и сопутствующих продуктов из сульфатного мыла явилась научной основой комплексной переработки различного растительного сырья с получением биологически активных веществ и дальнейшего определения их применения в медицине, косметологии и различных областях техники.

В статье [6] показана возможность увеличения выхода и улучшения качества дистиллированного таллового масла при переработке сульфатного мыла, из которого перед разложением удалены нейтральные вещества методом их отгонки в токе водяного пара под вакуумом.

Однако из-за присутствия в сыром талловом масле серосодержащих соединений белорусские предприятия его не перерабатывают, поэтому использование сырого таллового масла для получения на его основе вторичных продуктов с последующей реализацией становится невозможным. В связи с этим сырье уходит на переработку в Европу и другие страны, принося экономический ущерб республике.

Одним из эффективных способов удаления серосодержащих соединений выступает обессеривание

продуктов ректификации таллового масла [7]. Данный способ основан на последовательной обработке продуктов ректификации пероксидом водорода, концентрированной серной кислотой и водным раствором ацетонитрила. В результате общее содержание серы в талловых продуктах снижается более чем в 10 раз.

Актуальными остаются и исследования, посвященные изучению и применению очищенного таллового масла как дешевого исходного сырья для синтеза биоцидов и биоцидных составов на его основе.

В Республике Беларусь производство биоцидов и биоцидных составов на базе такого лесохимического сырья отсутствует и использование таллового масла в полной мере остается невостребованным.

Известны также изобретения [8], которые можно применять в качестве защитных и антикоррозионных материалов для защиты металлических кабельных оболочек от коррозии и механических повреждений путем пропитки. В основе метода – пропитка бумаги раствором нафтената меди или продуктом конденсации полиэтиленполиамины со смоляными и жирными кислотами в минеральном масле и битумом при определенном соотношении компонентов в массовых долях. Сначала пропитывается бумага-основа раствором антисептика в минеральном масле с нанесением поверх битума. В качестве смеси смоляных и жирных кислот может использоваться талловое масло, а в качестве минерального масла – кабельное масло. Это обеспечивает равномерную пропитку всех слоев бумаги-основы антисептическим составом и битумом, что увеличивает антисептические свойства. Также получаемый материал технологичен и обладает повышенными диэлектрическими свойствами.

В литературных источниках описан 21 препарат [9] для защиты древесины на основе природных веществ, таких как канифоль, воск и других, и синтетических соединений, которые менее ядовиты, чем применяемые ранее: марки Auro (Auro Pflanzenchemie GmbH) Imprа, Profilan (Weyl GmbH), Lignitop (Schulte Holzschutz), Piqrol (Piqrol).

В работе [10] изучена биоцидная активность жирных кислот таллового масла. Антимикробная активность смоляных кислот связана с присутствием в молекулах гидроксильных, альдегидных, кетонных и других функциональных групп, их цис- и транс-конфигурацией. Исследование влияния препаратов на рост грибов проводили методом лунок, на рост бактерий – методом серийных разведений. Посевной материал выращивали на плотных питательных средах. Был оценен рост тест-культур визуально и определены минимальные биоцидные концентрации препаратов.

Изобретение, описанное в источнике [11], относится к способу получения высокочистых фитостеринов в области химии. Способ включает растворение концентрата нейтральных веществ таллового масла в смесевом растворителе, состоящем из предельного углеводорода (гексан или гептан), одноатомного алифатического спирта (изопропиловый или изобутиловый спирт) и воды при определенном содержании компонентов растворителя и конкретном соотношении концентрата нейтральных веществ таллового масла и смесевых растворителей. После чего охлаждали полученный раствор до 35–47°C и выдерживали при определенной температуре для созревания кристаллов. Затем проводили отделение кристаллов чистых стеринов от маточного раствора, промывку и сушку кристаллов. В результате были получены высокочистые фитостерины требуемого качества, которые пригодны для применения в пищевой промышленности.

В работе [12] рассмотрены возможности использования при производстве изоляционных и конструкционных композиционных древесных материалов в качестве наполнителей и модификаторов синтетических смол (фенолформальдегидная, карбамидоформальдегидная), которые содержат побочные продукты лесохимического производства: лигниносульфوناتы, масло сырое талловое, пек талловый.

В источнике [13] идет речь о том, что талловое масло – побочный продукт при производстве целлюлозы, однако содержит смесь живичных и смоляных кислот (абиетиновой, левопимаровой, неоабиетиновой, палостровой, де- и дигидроабиетиновой, олеиновой, декстрапимаровой и линолевой). Смесь кислот является ценным сырьем для производства большого ассортимента химических продуктов. Также рассмотрены свойства таллового масла и коммерческие химические продукты, получаемые на его основе (добавки в асфальт, синтетические моющие средства, ПАВ, прекурсоры, эмульгаторы и др.). Дан перечень фирм-производителей химических продуктов на основе таллового масла.

Консервант, описанный в работе [14], представляет собой неочищенное талловое масло, из которого удалили нейтральные компоненты, выступающие в роли питательной среды и источника питания для гнилостных грибков, и/или соединения, вызывающие протекание реакций этерификации.

Изучен способ обработки древесины [15], включающий ее пропитку талловым маслом. При данном способе пропитки талловое масло предварительно нагревали до температуры 180–220°C, затем вводили катализатор дегидратации в количестве 0,5–3,0% от массы таллового

масла и выдерживали при температуре 200–250°C в течение 2–5 ч. После осуществляли пропитку древесины при температуре 130–170°C в течение 10–60 мин и подвергали термообработке при температуре 155–185°C в течение 3–8 ч. В результате увеличивалась водо- и биостойкость древесины с сохранением ее механической прочности.

Композиция для обработки древесины, содержащая инициаторы [16], представляет собой раствор в растительном масле (тунговое, соевое, льняное, касторовое, сафлоровое или талловое) донора Н и инициаторов согласно формуле А-В(Ау)-А, где А – ароматическая группа; В – инициатор. Композиция содержит в составе: 10–100% масла; 0–90% растворителя; 0,01–5,0% инициатора и 0–1,5% донора Н типа углеводородов, спиртов или аминов. Перед обработкой поверхность древесины нагревали до ≥ 60 (≥ 100)°C в течение ≤ 10 мин. Перед пропиткой древесину нагревали при 40°C в течение 20 мин.

На основе таллового масла, кислот, полученных из растительных масел и триэтанолamina, разработана присадка адгезионная «АЗМОЛ-БП-3» [17]. Она содержит полиэтиленполиамин в следующем соотношении компонентов, %: талловое масло – 39–62; кислоты, полученные из растительных масел – 0–13; триэтанолamin – 39–43; полиэтиленполиамин 6–8.

В работе [18] были проведены исследования по изучению стойкости к разложению древесины, обработанной борной кислотой и производными таллового масла. Исследовали стойкость древесины к действию бурой и красной плесени, обработанной 1–2%-ной борной кислотой и четырьмя видами производных таллового масла. Было показано, что борная кислота подавляет развитие плесени и имеет синергический эффект с производными таллового масла. Выявлено, что наиболее эффективна обработка 2%-ной борной кислотой и смолой, содержащей 90% смоляных кислот. При этом потеря веса под действием плесени снижается до уровня, меньшего чем 3%.

Изучены жирные кислоты таллового масла и их производные, которые обладают высокой биологической активностью [19]. В работе проанализированы различные способы выделения пиноленовой кислоты: с помощью комплекса с мочевиной, методы колоночной хроматографии; способы, основанные на образовании иодлактона. Установлено наиболее оптимальное использование колоночной хроматографии.

В материалах по синтезу и исследованию защитных свойств ингибиторов биокоррозии на основе таллового масла и олеиновой кислоты [20] был синтезирован ряд ингибиторов сероводородной коррозии на основе аминов, олеиновой

кислоты и таллового масла. Анализ эффективности действия ингибиторов был проведен на гравиметрической установке.

Талловый пек – плавкий остаток от перегонки сырого таллового масла. Он является многотоннажным побочным продуктом сульфатцеллюлозного производства. Хотя талловый пек является доступным и относительно дешевым возобновляемым сырьем растительного происхождения, обладает рядом ценных свойств, в настоящее время он не находит достаточного квалифицированного применения [21].

Сегодня талловый пек в виде товарного продукта выпускают предприятия, перерабатывающие хвойную древесину или ее смесь с древесной лиственных пород. Талловый пек, как и все талловые продукты, получаемые при переработке сырого таллового масла, содержит четыре основные группы соединений: смоляные и жирные кислоты, окисленные и неомыляемые вещества.

Пек, полученный на разных предприятиях, отличается по своему химическому составу и физико-химическим свойствам [22]. Одним из перспективных направлений переработки таллового пека является выделение из него фитостерина с одновременным получением сопутствующих продуктов. Фитостерины обладают высокой биологической активностью, на их основе синтезируют производные для медицины, косметологии и пищевой промышленности. Согласно теоретическим расчетам содержание фитостерина в пеке составляет 18–20%, но на практике его выделение не превышает 12%. Связано это с потерями таллового масла при высокотемпературной ректификации.

В работе [23] представлен способ выделения фитостеринов из таллового пека. Он заключается в омылении таллового пека щелочью в многоатомном спирте, экстракции из щелочно-спиртового раствора неомыленных веществ с помощью углеводородного растворителя с последующим его удалением путем перегонки. В качестве углеводородного растворителя используют смесь парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов от 8 до 17. В дальнейшем происходит концентрирование фитостеринов. Так, после проведения экстракции из экстрактного раствора выделяют бетулин путем кристаллизации при температуре от 50 до 83°C, а фитостерины в последующем концентрируют путем ректификации. В результате увеличивается степень извлечения фитостеринов из омыленного таллового пека до 95% и получается конечный продукт с содержанием фитостеринов не менее 65%. При этом нежелательная примесь бетулина составляет не более 0,3%.

В публикации по комплексной переработке таллового пека в ценные ресурсы [24] идет речь

о разработке ресурсосберегающей, экономически выгодной и эффективной технологии. Талловый пек, рассматривающийся как побочный продукт целлюлозно-бумажных комбинатов, является источником фитостерина. Разработка способа выделения фитостерина из продуктов переработки растительного сырья, в частности из таллового пека, с высоким выходом, минимальным количеством стадий переработки и приемлемой чистотой продукта для соответствующей области применения до сих пор является актуальной научной задачей. Разработанная технология позволяет комплексно перерабатывать талловый пек.

В 1989–1991 гг. вышел ряд публикаций о применении таллового пека в качестве защиты пеньковой пряжи для силовых кабелей подземной прокладки от аэробных и анаэробных бактерий [25–27].

В 2008 г. было запатентовано несколько антикоррозийных составов, среди них состав на основе модифицированной гексаметилентетраминовой смеси таллового пека и лигносульфонатов технических в присутствии катализатора – окиси цинка, талловой модифицированной канифоли, пигментов алюминиевой пудры и двуокиси титана, фосфата цинка, нейтрализующего наполнителя гидроокиси кальция, и/или мела, и/или микрокальцита, и/или микроталька, отвердителя полиэтиленполиамин и органического растворителя [28]. Состав получали в результате смешивания (модификации) смеси таллового пека, технических лигносульфонатов и гексаметилентетрамина при 120–140°C в присутствии катализатора – окиси цинка. Затем смесь охлаждали, добавляли талловую модифицированную канифоль, пигменты, нейтрализующий наполнитель, отвердитель и растворитель. Состав можно использовать в агрессивных средах для получения антикоррозионного покрытия на железобетонных и металлических конструкциях производственных цехов химических предприятий и внешних поверхностей оборудования, эксплуатирующийся в условиях повышенной влажности, содержащих в атмосфере диоксид серы, сероводород, хлор и аммиак. Получаемое покрытие имеет повышенную светостойкость, расширенную цветовую гамму и быстро высыхает.

В этом же 2008 г. группой ученых был запатентован еще один антикоррозионный состав для защиты от коррозии стальных и железобетонных поверхностей путем нанесения на ржавую (толщина ржавчины до 100 мкм) поверхность [29]. Состав включает лигносульфонаты технические, талловый пек, пигмент алюминиевую пудру ПАП-1, канифоль, органический растворитель, который дополнительно содержит разбеливающие вещества – двуокись титана, окись цинка, фосфат

цинка, отвердитель – полиэтиленполиамин, и модификатор гексаметилентетрамин, повышающий водостойкость покрытия, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.: талловый пек – 40–45; лигносульфонаты технические – 8–10; канифоль – 4,8–7,0; гексаметилентетрамин – 4,0–11,0; алюминиевая пудра ПАП-1 – 0,6–2,0; двуокись титана – 0,06–0,2; окись цинка – 0,1–0,14; фосфат цинка 0,1–0,2; органический растворитель – 36,2–40,0. Состав отличается еще и тем, что в качестве органического растворителя он содержит орто-ксилол, или уайт-спирит, или смесь толуола и уайт-спирита в соотношении 3:1. Для улучшения реологических свойств в состав введен акрилоилтриметиламиндопропиламмоний хлорид в количестве 0,02 мас. ч.

Заключение. Таким образом, проведенный поиск научных и патентных исследований, связанных с получением и изучением биоцидных составов на основе талловых масел и пека, позволяет говорить о том, что рациональная переработка отходов лесохимического производства – одно из актуальных направлений в экономике современного мира.

Сырое талловое масло является ценным сырьем для производства не только талловой канифоли, талловых жирных кислот, но и для производства линолеума, твердого и жидкого мыла, лаков, смазочных масел, алкидных смол, красок и др. Талловый пек, также являющийся побочным продуктом целлюлозно-бумажного производства, нашел применение и как потенциальный источник фитостероинов.

Благодаря налаженному в Республике Беларусь производству сульфатной беленой целлюлозы, получаемые отходы в виде таллового масла, пека, талловой канифоли и скипидара при настроенной переработке открывают широкие возможности для получения дешевых вторичных продуктов для нужд народного хозяйства.

Одним из перспективных направлений выступает создание на основе отечественных талловых продуктов биоцидов и биоцидных составов. Использование азотсодержащих соединений в качестве модификаторов таллового масла, пека и канифоли позволит получить продукт, обладающий биоцидными свойствами.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия / под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1988. URL: https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_chemistry/2355 (дата обращения: 14.11.2023).
2. Кучин А. В. Лесохимия. Низкомолекулярные компоненты растительного сырья // Химия и технология растительных веществ: 10-я Всерос. науч. конф. и школа молодых ученых. Казань. 2017. С. 11.
3. Старжинская Е. В., Кряжжев А. М., Селянина С. Б. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства: технологическая необходимость и дополнительная прибыль // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2016. № 5. С. 54–58.
4. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL: <https://www.chem21.info/page/139147217208020034056147036006048139186025175185> (дата обращения: 14.11.2023).
5. Некрасова В. Б. Получение и использование биологически активных и сопутствующих продуктов из сульфатного мыла: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. СПб., 2006. 38 с.
6. Селянина С. Л., Коптелов А. Е. Перегонка с водяным паром – эффективный способ регулирования качества таллового масла // Лесной журнал. Сер. Известия вузов. 2002. № 5. С. 115–123.
7. Обессеривание некоторых продуктов ректификации таллового масла и пути их применения / А. Д. Трифонова [и др.] // Химия и современность. 2014. С. 18–20.
8. Битумсодержащий материал для защиты кабелей: пат. RU 2131445 C1 / Г. П. Макиенко, И. Б. Пешков, И. А. Сусоров, К. В. Барсуков. Оpubл. 10.06.1999.
9. Наружная защита древесины с помощью более мягких химикатов. Обзор рынка. Часть 1. Holz aussen – mit sanfter Chemie schutzen. Eine Marktubersicht – Teil 1. Bauen Holz. 1994. 96, no. 11. С. 855–858.
10. Беляева А. Д., Минина А. А., Няникова Г. Г. Биоцидная активность жирных кислот таллового масла // Традиции и инновации: материалы науч. конф., посвященной 187-й годовщине Санкт-Петербургского государственного технического института (технического университета), Санкт-Петербург, 3–4 декабря 2015 г. СПб., 2015. С. 191.
11. Способ получения высокочистых фитостероинов: пат. RU 2762561 C1 / С. Р. Кушнир, В. В. Абрамова, М. А. Лазарев, И. С. Ильичев, Е. А. Лаврентьева, А. Б. Рабдиль, Т. В. Федотова. Оpubл. 21.12.2021.
12. Чельшева И. Н., Денисов С. В. Побочные продукты в составе композитов // Труды БрГУ. 2010. С. 277–281.
13. Formella Krzysztof, Haponiuk Jozef T. Применение таллового масла в химической промышленности // Przem. chem. 2012. 91, no. 6. P. 1160–1163.

14. Консервант для древесины и способ изготовления консерванта для древесины: пат. RU 2422265 / Х. Борен (О. Хельяккя). Оpubл. 27.06.2011.
15. Меркулов В. В., Батяй Н. А., Мантлер С. Н. Получение пропитки древесины // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: сб. науч. тр. по материалам Междунар. заоч. науч.-практ. конф. Воронеж, 2015. Т. 3, № 6. С. 160–166.
16. Композиция для обработки дерева, содержащая инициаторы и способ использования этой композиции: заявка UK 1568745 ЕПВ / S. Gothe, L. Castwall (Calignum Technologies AB). Оpubл. 31.08.2005.
17. Присадка адгезионная «АЗМОЛ-БП-3»: пат. UA 42620 / О. Д. Стахурський, О. В. Шапошник, О. О. Македонський, С. Л. Сергіє, С. Г. Шафранова, Г. Ф. Терехова, И. В. Кушнарєнко, Т. О. Бороденко. Оpubл. 15.10.2001.
18. Ali Temiz, Gry Alfredsen, Morten Eikenes, Nasko Terziev. Стойкость к разложению древесины, обработанной борной кислотой и производными таллового масла // Bioresource Technology. 2008. No. 7. P. 2102–2106.
19. Жирные кислоты таллового масла и их производные, обладающие высокой биологической активностью / А. Н. Евдокимова [и др.] // Новая наука: проблемы и перспективы: Междунар. науч.-практ. конф., Стерлитамак, 26 декабря 2016 г. Стерлитамак. 2016. Ч. 3. С. 265–266.
20. Шарифуллин А. В., Васюков С. И., Ямалтдинова К. А. Синтез и исследование защитных свойств ингибиторов биокоррозии на основе таллового масла и олеиновой кислоты // Булатовские чтения: материалы 3-й Междунар. науч.-практ. конф., посвященной памяти доктора технических наук, профессора, заслуженного деятеля науки и техники Российской Федерации, заслуженного изобретателя Российской Федерации, академика Международной и Российской инженерных академий Анатолия Ивановича Булатова, Краснодар, 31 марта 2019 г. Краснодар, 2018. Т. 4. С. 156–158.
21. Исмагилов Р. М. Технология получения новых продуктов на основе таллового пека: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Нейво-Рудянка, 2003. 125 с.
22. Безбородова Т. Г., Некрасова В. Б. Перспективы комплексной переработки таллового пека // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы 4-й Всерос. конф., Барнаул, 21–23 апреля 2009 г. Барнаул, 2009. Кн. 1. С. 189–191.
23. Способ выделения фитостероидов из таллового пека: пат. RU 2655444C1 / И. Н. Чернов, А. О. Коршунов, Т. И. Долинский, М. А. Лазарев, Е. А. Маврина, И. С. Ильичев, А. Б. Радбиль. Оpubл. 29.05.2018.
24. Коршунов А. О., Лазарев М. А., Радбиль А. Б. Комплексная переработка таллового пека в ценные ресурсы // 23-я Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки), Княгинино, 22–23 мая 2018 г. Княгинино, 2018. Т. 2. С. 74–75.
25. Способ получения антимицробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: а. с. USSR 1823434 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Е. Израилев, Г. Г. Свалов. Оpubл. 12.10.1992.
26. Состав для защитной пропитки кабельной целлюлозосодержащей пряжи и бумаги: пат. SU 1819927 / А. Е. Израилев, А. Д. Чередниченко, Р. Г. Шляшинский, Д. И. Белый, Г. Г. Свалов, А. А. Эрдман, М. Ф. Тытыкало, А. Ю. Клюев, А. А. Крючков, Л. В. Саранин, Г. Г. Мамонова. Оpubл. 07.06.1993.
27. Получение и антисептические свойства состава на основе таллового пека / А. Ю. Клюев [и др.] // Весті Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хімічных навук. 2016. № 1. С. 82–87.
28. Состав для антикоррозионной защиты и способ его получения: пат. RU 2341544 C1 / В. М. Ермашева, И. А. Плотников, В. С. Приходченко. Оpubл. 20.12.2008.
29. Антикоррозионный состав для защиты от коррозии стальных и железобетонных поверхностей: пат. RU 2325415 C1 / В. М. Ермашева, И. А. Плотников, В. С. Приходченко. Оpubл. 27.05.2008.

References

1. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia] / ed. by I. L. Knunyants. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1988. Available at: https://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_chemistry/2355 (accessed 14.11.2023) (In Russian).
2. Kuchin A. V. Wood chemistry. Low molecular weight components of raw materials. *Khimiya i tekhnologiya rastitel'nykh veshchestv: 10-ya Vserossiyskaya nauchnaya konferentsiya i shkola molodykh uchennykh* [Chemistry and technology of plant substances: 10th All-Russian Scientific Conference and school of young scientists]. Kazan', 2017. P. 11 (In Russian).
3. Starzhinskaya E. V., Kryazhev A. M., Selyanina S. B. By-products of sulfate-cellulose production: technological necessity and additional profit. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2016, no. 5, pp. 54–58 (In Russian).
4. Chemist's Handbook 21. Chemistry and chemical technology. Available at: <https://www.chem21.info/page/139147217208020034056147036006048139186025175185> (accessed 14.11.2023).

5. Nekrasova V. B. *Polucheniye i ispol'zovaniye biologicheskii aktivnykh i soputstvuyushchikh produktov iz sul'fatnogo myla. Avtoreferat dissertatsii doktora tekhnicheskikh nauk* [Production and use of biologically active and related products from sulfate soap. Abstract of thesis PhD (Engineering)]. St. Petersburg, 2006. 38 p. (In Russian).
6. Selyanina S. L., Koptelov A. E. Steam distillation is an effective way to regulate the quality of tall oil. *Lesnoy zhurnal* [Forest Journal], series News of universities, 2002, no. 5, pp. 115–123 (In Russian).
7. Trifonova A. D., Zhuravleva M. A., Evdokimov A. N., Kurzin A. V. Desulfurization of some tall oil rectification products and ways of their application. *Khimiya i sovremennost'* [Chemistry and modernity], 2014, pp. 18–20 (In Russian).
8. Makienko G. P., Peshkov I. B., Susorov I. A., Barsukov K. V. Bitumen-containing material for cable protection. Patent RU 2131445 C1, 1999 (In Russian).
9. External protection of wood with the help of milder chemicals. Market overview. Part 1. Holz aussen – mit sanfter Chemie schutzen. Eine Marktubersicht – Teil 1. Bauen Holz. 1994. 96, no. 11, pp. 855–858.
10. Belyaeva A. D., Minina A. A., Nyanikova G. G. Biocidal activity of tall oil fatty acids. *Traditsii i innovatsii: materialy nauchnoy konferentsii, posvyashchennoy 187-y godovshchine Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Traditions and Innovations: materials of the scientific conference dedicated to the 187-th anniversary of the St. Petersburg State Technical Institute (Technical University)]. St. Petersburg, 2015. P. 191 (In Russian).
11. Kushmir S. R., Abramova V. V., Lazarev M. A., Ilyichev I. S., Lavrentieva E. A., Rabdil A. B., Fedotova T. V. A method for producing high-purity phytosterols. Patent RU 2762561 C1, 2021 (In Russian).
12. Chelysheva I. N., Denisov S. V. By-products in the composition of composites. *Trudy BrGU* [Proceedings of BrSU], 2010, pp. 277–281 (In Russian).
13. Formella Krzysztof, Haponiuk Jozef. Application of tall oil in the chemical industry. *Przem. chem*, 2012, no. 6, pp. 1160–1163 (In Poland).
14. Boren H. (Oh Helyakka). Wood preservative and method of making wood preservative. Patent RU 2422265, 2011 (In Russian).
15. Merkulov V. V., Batyai N. A., Mantler S. N. Obtaining wood impregnation. *Aktual'nyye napravleniya nauchnykh issledovaniy XXI veka: teoriya i praktika: sbornik nauchnykh trudov po materialam Mezhdunarodnoy zaочноy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Current directions of scientific research of the XXI century: theory and practice: collection of scientific papers based on the materials of the international correspondence scientific and practical conference], 2015, no. 6, pp. 160–166 (In Russian).
16. Gothe S., Castwall L. Composition comprising an initiator and a method of treating wood with the composition. Patent UK 1568745, 2005.
17. Stakhursky O. D., Shaposhnik O. V., Makedonsky O. O., Sergiye S. L., Shafranova S. G., Terekhova G. F., Kushnarenko I. V., Borodenko T. O. Adhesive additive “AZMOL-BP-3”. Patent UA 42620, 2001 (In Ukrainian).
18. Temiz Ali, Alfredsen Gry, Eikenes Morten, Terziev Nasko. Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivatives. *Bioresource Technology*, 2008, no. 7, pp. 2102–2106 (In Russian).
19. Evdokimova A. N., Buchatskaya T. G., Muravyova A. M., Buss D. D. Tall oil fatty acids and derivatives thereof having high biological activity. *Novaya nauka: problemy i perspektivy: Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya* [New Science: Challenges and Perspectives: International Scientific and Practical Conference], 2016, part 3, pp. 265–266 (In Russian).
20. Sharifullin A. V., Vasyukov S. I., Yamaltdinova K. A. Synthesis and investigation of the protective properties of biocorrosion inhibitors based on tall oil and oleic acid. *Bulatovskiye chteniya: materialy 3-y Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy pamyati dok-tora tekhnicheskikh nauk, professora, zasluhennogo deyatelya nauki i tekhniki Rossiyskoy Federatsii, zasluhennogo izobretatelya Rossiyskoy Federatsii, akademika Mezhdunarodnoy i Rossiyskoy inzhenernykh akademiy Anatoliya Ivanovicha Bulatova* [Bulatov readings: materials of the 3rd International. scientific-practical Conf., dedicated to the memory of Doctor of Technical Sciences, Professor, Honored Worker of Science and Technology of the Russian Federation, Honored Inventor of the Russian Federation, Academician of the International and Russian Engineering Academies Anatoly Ivanovich Bulatov], 2018, vol. 4, pp. 156–158 (In Russian).
21. Ismagilov R. M. *Tekhnologiya polucheniya novykh produktov na osnove tallovogo peka. Avtoreferat dissertatsii doktora tekhnicheskikh nauk* [Technology for obtaining new products based on tall pitch. Abstract of thesis PhD (Engineering)]. Neyvo-Rudyanka, 2003, 125 p. (In Russian).
22. Bezborodova T. G., Nekrasov V. B. Prospects for the integrated processing of tall pitch. *Novyye dostizheniya v khimii i khimicheskoy tekhnologii rastitel'nogo syr'ya: materialy 4-y Vserossiyskoy konferentsii* [New achievements in chemistry and chemical technology of plant raw materials: materials of the 4th All-Russian Conference], 2009, book 1, pp. 189–191 (In Russian).

23. Chernov I. N., Korshunov A. O., Dolinsky T. I., Lazarev M. A., Mavrina E. A., Ilyichev I. S., Radbil A. B. A method for isolating phytosterols from tallow pitch. Patent RU 2655444C1, 2018 (In Russian).

24. Korshunov A. O., Lazarev M. A., Radbil A. B. Comprehensive conversion of tall pitch into valuable resources. *23-ya Nizhegorodskaya sessiya molodykh uchenykh (tekhnicheskiye, estestvennyye, matematicheskiye nauki)* [23rd Nizhny Novgorod Session of Young Scientists (Technical, Natural, Mathematical Sciences)], 2018, vol. 2, pp. 74–75 (In Russian).

25. Shlyashinsky R. G., Klyuev A. Yu., Israelev A. E., Svalov G. G. A method for obtaining an antimicrobial and anticorrosive additive for cable impregnation. Patent SU 1823434, 1992 (In Russian).

26. Israelev A. E., Cherednichenko A. D., Shlyashinsky R. G., Belyy D. I., Svalov G. G., Erdman A. A., Tytykalo M. F., Klyuev A. Yu., Kryuchkov A. A., Saranin L. V., Mamonova G. G. Composition for impregnation of cable yarn and paper. Patent SU 1823494, 1992 (In Russian).

27. Klyuev A. Yu.. Preparation and antiseptic properties of the composition based on tall pitch. *Vesti Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi* [News National Academy of Sciences of Belarus], 2016, no. 1, pp. 82–87 (In Russian).

28. Ermasheva V. M., Plotnikov I. A., Prikhodchenko V. S. The composition for anticorrosive protection and the method of its preparation. Patent RU 2341544 C1, 2008 (In Russian).

29. Ermasheva V. M., Plotnikov I. A., Prikhodchenko V. S. Anti-corrosion compound for corrosion protection of steel and reinforced concrete surfaces. Patent RU 2325415 C1, 2008 (In Russian).

Информация об авторах

Клюев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@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@mail.com

Мазало Надежда Александровна – аспирант, заведующий научно-исследовательской лаборатории огнезащиты строительных конструкций и материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: smokya.mna@yandex.ru

Николайчик Ирина Владимировна – кандидат технических наук, ассистент кафедры химической переработки древесины, Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Nikolaichik@belstu.by

Information about the authors

Klyuev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@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@mail.com

Mazalo Nadezhda Aleksandrovna – PhD student, Head of the Research Laboratory of Fire Protection of Building Structures and Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: smokya.mna@yandex.ru

Nikolaychik Irina Vladimirovna – PhD (Engineering), Assistant Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Nikolaichik@belstu.by

Поступила 05.12.2023

УДК 676.085.4

А. Ю. Клюев¹, Н. Р. Прокопчук¹, В. Н. Данишевский², Е. Д. Скаковский³¹Белорусский государственный технологический университет²ОАО «Завод горного воска»³Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОСТАВОВ МОДЕЛЬНЫХ
ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ**

Химическая модификация канифоли – важнейшего компонента составов модельных (СМ) для точного литья – позволила создать состав, превосходящий по ряду свойств базовые СМ марок ЗГВ-107 и ЗГВ-103. Исследование комплекса физико-механических характеристик новых СМ выявило сильные стороны модификатора канифоли как ингредиента СМ. При разработке рецептур СМ следует отдать предпочтение такой канифольной составляющей рецептуры, как диспропорционированная канифоль.

В статье приведены достоинства и недостатки ингредиентов составов модельных. Раскрыт химизм процесса диспропорционирования живичной канифоли, подробные условия проведения реакции. Выполнен анализ научных исследований об использовании йода и йодосодержащих соединений, а также их смесей с другими веществами в качестве катализаторов. Описан эксперимент по исследованию термостабильности канифольей, приведены ЯМР-спектры различных канифольей до и после модификации.

Представлены результаты лабораторных опытов, выполненных в лабораториях БГТУ, по расширенной номенклатуре показателей для наработанных экспериментальных образцов СМ. В соответствии с ними отобраны оптимальные варианты составов с использованием триэтаноламиновых солей сосновой и диспропорционированной живичной канифольей для расширенных промышленных испытаний и последующего внедрения в производство на предприятиях Российской Федерации.

Ключевые слова: канифоль, состав модельный для точного литья, химическая модификация, диспропорционирование, терпеноидномалеиновый аддукт.

Для цитирования: Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Данишевский В. Н., Скаковский Е. Д. Получение и исследование свойств составов модельных для точного литья с использованием диспропорционированной канифоли // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 21–35.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-3.

A. Yu. Klyuev¹, N. R. Prokopchuk¹, V. N. Danishevskiy², Ye. D. Skakovskiy³¹Belarusian State Technological University²JSC “Mountain Wax Plant”³Institute of Physical-Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus**OBTAINING AND STUDYING THE PROPERTIES
OF MODEL COMPOSITIONS FOR PRECISION CASTING
USING DISPROPORTIONED ROSSIN**

Chemical modification of rosin, the most important component of model compositions (CM) for precision casting, made it possible to create a composition that is superior in a number of properties to the basic CM grades ZGV-107 and ZGV-103. The study of a complex of physical and mechanical characteristics of the new CM revealed the strengths of the rosin modifier as an ingredient of the CM. When developing CM formulations, preference should be given to the rosin component of the formulation, such as disproportionate rosin.

The article presents the advantages and disadvantages of the ingredients of model compositions. The chemistry of the process of disproportionation of gum rosin and detailed conditions for the reaction are revealed. An analysis of scientific research on the use of iodine and iodine-containing compounds, as well as their mixtures with other substances as catalysts, was carried out. An experiment to study the thermal stability of rosins is described, NMR spectra of various rosins before and after modification are presented.

The results of laboratory experiments carried out in the laboratories of BSTU are presented based on an expanded range of indicators for the developed experimental CM samples. In accordance with them, the optimal variants of compositions using triethanolamine salts of pine and disproportionate gum rosin were selected for extensive industrial testing and subsequent introduction into production at enterprises of the Russian Federation.

Keywords: rosin, model composition for precision casting, chemical modification, disproportionation, terpenoid-maleic adduct.

For citation: Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Danishevskiy V. N., Skakovskiy Ye. D. Obtaining and studying the properties of model compositions for precision casting using disproportionated rosin. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 21–35 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-3.

Введение. В настоящее время в авиационной, радиотехнической промышленности, морском и речном судостроении, приборостроении и ювелирном деле при изготовлении металлических изделий сложной геометрической конфигурации часто используют метод точного литья по выплавляемым моделям. Он позволяет исключить сложную, а порой и невозможную обработку металлических сплавов механическим способом, которая к тому же связана с большими энергозатратами и отходами. Единственным предприятием в Республике Беларусь по производству составов модельных (СМ) типа пластичного (ЗГВ-103) и более жесткого (ЗГВ-101) для машиностроения является ОАО «Завод горного воска».

Важнейший первый шаг метода – создание оригинальной рецептуры модели изделия. Промышленное использование технологии литья по выплавляемым моделям предполагает оптимизацию свойств ингредиентов составов модельных и, как результат, улучшение эксплуатационных характеристик модели. Для модификации воскового шаблона СМ (нефтяные парафины, натуральные растительные или минеральные воски, синтетические воски) используют специальные добавки: различные смолистые материалы, получаемые при переработке нефти и сосновой живицы. Качество модели имеет фундаментальное значение для достижения надлежащего качества продукта: оно должно быть безупречным, с идеальной поверхностью, так как любой дефект поверхности будет продублирован в форме.

Производственный потенциал технологии литья по выплавляемым моделям далеко не исчерпан, поэтому совершенствование рецептур СМ является актуальной задачей и может способствовать коммерческому успеху при продвижении улучшенных материалов как на внутреннем, так и на внешнем рынках.

Основная часть. Сотрудниками кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработки пластических масс» УО «Белорусский государственный технологический университет», ОАО «Завод горного воска» и лаборатории органического катализа ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси» на протяжении ряда лет проводятся исследования в области модифицирования канифоли и ее использования в СМ для точного литья по выплавляемым моделям. В технологии изготовления моделей

исключительное значение приобретает проблема повышения технологических и эксплуатационных характеристик СМ, что требует новых подходов к подбору ингредиентов и созданию более эффективных композиций на их основе. В условиях Республики Беларусь одним из перспективных направлений является применение в качестве ингредиентов СМ вторичных продуктов канифоли, полимерных и нефтехимических продуктов.

С целью разработки новых высокоэффективных СМ нами был проведен глубокий анализ патентной и научной литературы по рецептурам, способам получения и возможностям применения СМ в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям. Анализ литературы показывает, что наиболее распространены модельные массы, содержащие в качестве ингредиентов парафин, стеарин, церезин, бурогольного воск, немодифицированную канифоль и целевые добавки [1].

Метод литья по выплавляемым моделям благодаря преимуществу по сравнению с другими способами изготовления отливок получил значительное распространение в машиностроении и приборостроении. Он позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а в ряде случаев получить литую деталь, дополнительная обработка которой перед сборкой не требуется. Вследствие этого резко снижаются трудоемкость, стоимость изготовления изделий, уменьшается расход металла и инструмента, экономятся ресурсы.

Неоспоримыми фактами в пользу промышленного производства и разработки новых конкурентоспособных СМ с улучшенными эксплуатационными свойствами являются: 1) точное литье всегда будет востребовано машиностроением; 2) на рынке Республики Беларусь, стран СНГ, США, Германии, Франции и других присутствует широкий спектр СМ с различными эксплуатационными характеристиками; 3) анализ научной и патентной литературы показывает, что наблюдается тенденция к улучшению эксплуатационных свойств СМ.

В Республике Беларусь единственным производителем СМ является ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь). Производимые им СМ являются экспортноориентированными и поставляются только на машиностроительные предприятия

Российской Федерации. Они применяются для получения сложных по конфигурации отливок из любых литейных сплавов без механической обработки или с минимальной доводкой, что значительно снижает стоимость изготовления деталей за счет экономии металла, идущего в стружку, и сокращения объема механических работ. Однако по своим физико-механическим свойствам производимые отечественные и российские СМ уступают аналогичным зарубежным. Ввиду высокой значимости деталей машиностроения, производимых по технологии точного литья, для крупнейших моторостроительных предприятий Российской Федерации актуальна разработка новых эффективных составов модельных.

Качества используемых ингредиентов описаны ниже.

Парафин придает моделям пластичность и устойчивость к образованию трещин. Буроугольный воск обладает высокой прочностью и твердостью, значительной хрупкостью, способствует образованию твердой блестящей поверхности модели.

Церезин характеризуется более высокой пластичностью и теплоустойчивостью по сравнению с парафином хорошо сплавляется с парафином и стеарином при температуре 70–80°C, с буроугольным воском – при 100–110°C, с канифолью – при 140°C.

Этилцеллюлоза – разновидность простых эфиров целлюлозы, мелкокристаллический белый или светло-желтый порошок, применяется как пластификатор и упрочнитель парафиностеариновых составов, а также составов с канифолью и церезином.

Торфяной воск обладает более высокой прочностью и теплоустойчивостью.

Полиэтилен увеличивает термостойкость и прочность СМ, хорошо сплавляется со стеарином и канифолью.

Полистирол – термопластичный материал, используемый не только в качестве самостоятельного материала для изготовления моделей, но и как компонент модельного состава, повышающий его теплоустойчивость и механическую прочность.

Карбамид – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – техническая мочевины, при нагреве не проходит стадию размягчения. Обеспечивает малую линейную усадку и высокую прочность модели.

Борная кислота также обеспечивает малую линейную усадку и высокую прочность модели.

Канифоль (хрупкая стекловидная масса) состоит в основном из смоляных кислот. Применяется для придания СМ повышенной прочности и термостойкости (теплоустойчивости). При большом содержании канифоли в СМ он приобретает хрупкость, прилипает к оснастке, утрачивает технологические свойства при многократном использовании.

В настоящее время в рецептурах СМ на ОАО «Завод горного воска» кроме традиционно используемых нефтехимических продуктов, применяется немодифицированная живичная канифоль (рис. 1). В СМ содержание канифоли составляет от 5 до 15 мас. % [2, 3].

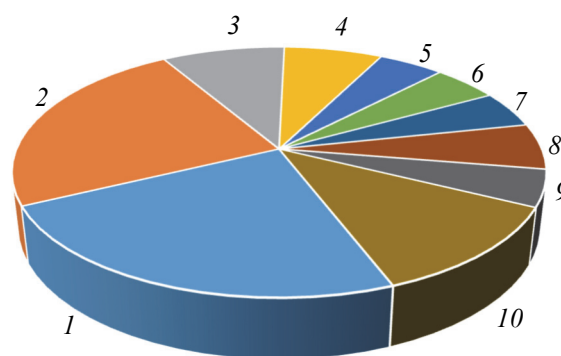


Рис. 1. Графическое изображение обобщенного группового состава СМ:
1 – парафин; 2 – буроугольный воск; 3 – церезин;
4 – полиэтиленовый воск; 5 – торфяной воск;
6 – полимерные добавки; 7 – борная кислота;
8 – этилцеллюлоза; 9 – карбамид; 10 – канифоль

Однако недостатками канифоли являются: кристаллизация в растворах, полимерных композициях, пропиточных составах и в маслах вследствие большого содержания в канифоли абиединовой кислоты; относительно невысокие устойчивости к термоокислительной деструкции, теплоустойчивости из-за содержания абиединовой кислоты с сопряженными двойными связями, стойкость к окислению кислородом воздуха в полимерных композициях. Ввиду того, что основная живица добывается весной, летом и осенью (является сезонным продуктом), а также в различных географических местах нашей планеты, получаемая из нее канифоль характеризуется разным содержанием абиединовой кислоты и физико-химическими свойствами.

Одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства СМ и делающих их стабильными, является использование в композициях модифицированных канифолей. Проведенные нами опыты (1990–2023 гг. в УО «Белорусский государственный технологический университет», ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси», химико-технологический центр НАН Беларуси, ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси») показали, что в зависимости от глубины химического модифицирования канифоли органическими реагентами (реакция диспропорционирования) можно получить продукты, обладающие высокой пластичностью, устойчивостью к термоокислительной деструкции,

высокой вязкостью и пленкообразующими свойствами, отсутствием склонности к кристаллизации. По своим физико-химическим свойствам модифицированная канифоль выгодно отличается от исходной. Ранее проведенные поисковые работы по использованию диспропорционированной канифоли в СМ продемонстрировали, что она значительно улучшает эксплуатационные свойства состава.

Процесс диспропорционирования канифоли основан на межмолекулярном перераспределении водорода в молекулах смоляных кислот. Смоляные кислоты в определенных условиях могут дегидрироваться и гидрироваться одновременно без притока водорода извне. Это осуществляется за счет отщепления молекул водорода от одних молекул смоляных кислот и присоединения к другим. В результате реакции диспропорционирования образуются де-, ди- и тетрагидроабиетиновые кислоты (см. рис. 2).

Смесь этих кислот устойчива к окислению. Обязательными условиями при проведении процесса диспропорционирования канифоли являются высокая температура (180–300°C) и присутствие различных катализаторов.

Для диспропорционированной канифоли характерны следующие физико-химические свойства: кислотное число и число омыления находятся в пределах 148–161 и 153–164 мг КОН/г соответственно, температура размягчения – 68–83°C, содержание неомыляемых веществ – 9,4–11,3%. Такая канифоль имеет марки N, W, W-X [4].

Согласно литературным данным, для диспропорционирования канифоли используются катализаторы многократного применения, и в частности палладий, нанесенный на уголь БАУ-3 [5–7].

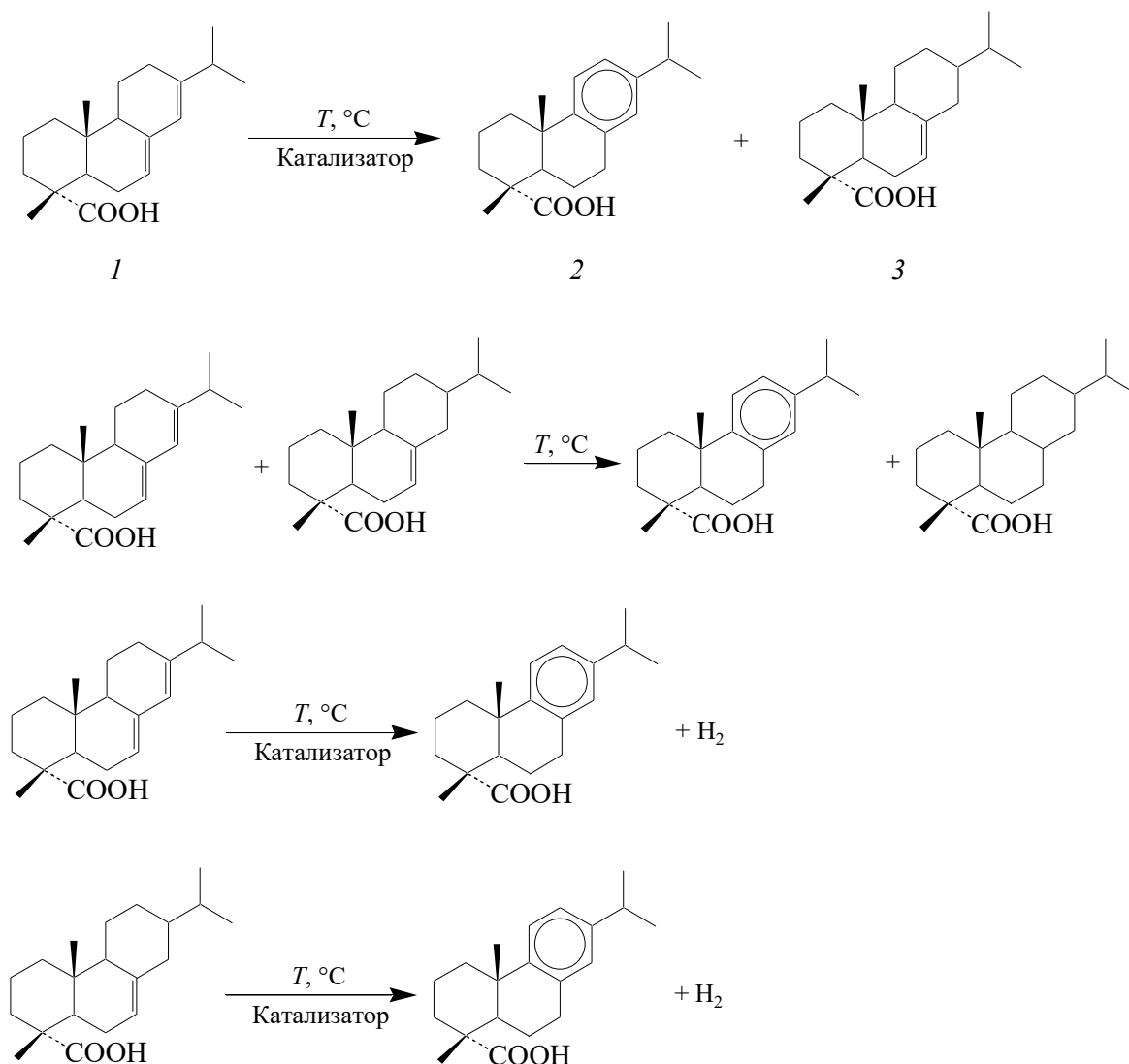


Рис. 2. Диспропорционирование H_2 в живичной канифоли в присутствии йодсодержащего катализатора:
 1 – абиетиновая кислота; 2 – дегидроабиетиновая кислота; 2 – дигидроабиетиновая кислота;
 4 – тетрагидроабиетиновая кислота

Такой класс катализаторов обладает рядом достоинств:

- глубокое диспропорционирование смоляных кислот с сопряженными иными двойными связями;
- низкие температуры диспропорционирования;
- многократное применение катализатора;
- незначительное протекание процессов дикарбоксилирования смоляных кислот, вследствие чего диспропорционированная канифоль обладает высокими кислотным числом и температурой размягчения.

Среди недостатков можно назвать следующие:

- применение специального технологического оборудования;
- большой расход катализатора;
- отравление катализатора в процессе реакции и вместе с ним обязательная регенерация катализатора;
- унос благородного металла с поверхности активированного угля.

В связи с этим актуально использование катализаторов одноразового применения. При этом не требуется специальное технологическое оборудование. Широкое распространение в качестве эффективных катализаторов диспропорционирования получили йод и йодсодержащие соединения.

Так, известен способ диспропорционирования канифоли с использованием йода в качестве катализатора [8]. Процесс проводят в растворителе при температуре 180–220°C. Протекание процесса при сравнительно низком температурном режиме позволяет получить высокую степень конверсии смоляных кислот канифоли и снизить уровень остаточной абиетиновой кислоты. Модифицированная канифоль характеризуется содержанием абиетиновых кислот 0,8–8,0% и кислотным числом КЧ = 158–169 мг КОН/г.

Известен также способ диспропорционирования таллового масла в присутствии 0,01–1,50% иодида натрия, иодида калия и 0,01–3,0% серы в качестве катализатора при 235°C в течение 4 ч в атмосфере азота [9].

Известен способ диспропорционирования канифоли с использованием в качестве катализатора йода или йодсодержащего соединения с последующим добавлением фосфатов калия в количестве 0,05–1,0% при температуре 250–300°C [10].

Способ получения модифицированного канифольного продукта на основе таллового масла в присутствии йода (0,1–1,0 мас. %) в среде инертного газа при 2-стадийном нагревании до 210°C и повышенном давлении до 3 атм представлен в источнике [11].

Известен способ диспропорционирования канифоли, таллового масла или их смеси с использованием в качестве катализатора гексагидрата хлорида или бромиды железа и йода [12].

Процесс диспропорционирования канифоли или таллового масла ведут путем нагрева последних в присутствии катализатора, содержащего йод, соединения железа и аммиака, соли аммония или амина [13].

Предложен способ диспропорционирования смесей жирных и смоляных кислот [14] путем нагревания при температуре 230–260°C в течение 1–5 ч в присутствии 0,5–2% 2,2'-тиобис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) и йода, взятых в соотношении 1 : 1–20 : 1.

Известен способ диспропорционирования ненасыщенных кислот [15], согласно которому смесь жирных кислот и канифоли (или таллового масла) нагревают в присутствии 0,5–3,0% серы и 0,075–0,3% йода при температуре 180–250°C в течение 2–3 ч и получают продукт с массовой долей абиетиновой кислоты менее 1% и жирных кислот с неконъюгированными двойными связями менее 2%. Опираясь на все вышеизложенное, для дальнейшей работы мы выбрали йодсодержащие катализаторы.

Экспериментальная часть. Для получения диспропорционированной канифоли была использована сосновая живичная канифоль (СЖК) (ОАО «Лесохимик», г. Борисов, партия № 53, $T_p = 73^\circ\text{C}$, КЧ = 172 мг КОН/г) и, согласно аналитическому обзору, в качестве катализатора – I₂. Физико-химические свойства полученных образцов диспропорционированной живичной канифоли и ее солей определяли по методике, описанной в источнике [16]. Ввиду того, что на производстве при заливке в пресс-формы СМ подвергаются тепловым нагрузкам в интервале температур 100–200°C и выше, содержащиеся в них канифольные продукты подвергаются процессам термоокислительной деструкции, а это отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах самих СМ. Поэтому данные о термостабильности канифолей и их солей необходимы при разработке новых СМ.

Для определения величины параметров термоокислительной деструкции канифолей СЖК и ДЖК были использованы методы динамической термогравиметрии [17]. Данные исследований представлены в табл. 1.

Исследования проведены на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-ЮЗ в режиме программированного нагрева образца. Образец массой 0,1 г нагревали в платиновом тигле на воздухе со скоростью 5 град/мин. Шкала весов 100 мг, гальванометра ДТЛ-1/3, гальванометра ДТГ-1/10.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением времени диспропорционирования канифоли наблюдается максимальное снижение в ней содержания смоляных кислот с сопряженными двойными связями до 3,0–9,7% и увеличение содержания термостабильных де-, ди- и тетрагидроабиетиновых кислот до 73,0–66,8% (продолжительность реакции 2–4 ч, температура 220 ± 5°C, содержание йодсодержащего катализатора 0,5–1,0 мас. %).

Таблица 1

Состав и физико-химические характеристики диспропорционированной канифоли

Образец	Продолжительность диспропорционирования, ч	Состав смоляных кислот		Свойства продукта		$T_d^{дгг}$	$T_d^{дта}$	$T_d^{ср}$	E_d , кДж · моль ⁻¹
		кислоты с сопряженными двойными связями	смесь де-, ди- и тетрагидро-абиетиновой кислот	T_p , °С	КЧ, мг КОН/г	°С			
0	–	77,2	5,2	72,0	172,0	230,0	210,0	220,0	70,0
ДЖК _{0,5}	0,5	45,9	38,3	69,0	168,0	245,0	260,0	252,5	80,0
ДЖК ₁	1	17,0	68,9	67,0	155,0	263,0	275,0	269,0	91,0
ДЖК ₂	2	9,7	66,8	65Д	163,0	272,0	290,0	281,0	100,0
ДЖК ₃	3	5,0	71,0	62,0	159,0	264,0	280,0	272,0	96,0
ДЖК ₄	4	3,0	73,0	60,0	156,0	262,0	278,0	270,0	91,0

Примечание. ДЖК_{0,5}, ДЖК₁, ДЖК₂, ДЖК₃, ДЖК₄ – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии йодсодержащего катализатора (0,5 ± 1,0 мас. %) при $T = 220 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 0,5; 1; 2; 3 и 4 ч соответственно, с последующим ее вакуумированием при $P = 20\text{--}30$ мм рт. ст.; T_p – температура размягчения образцов (°С); КЧ – кислотное число, мг КОН/г; $T_d^{дгг}$ – температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии; $T_d^{дта}$ – температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления; $T_d^{ср} = (T_d^{дгг} + T_d^{дта}) / 2$ – температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА; E_d – энергия активации термоокислительной деструкции.

Наиболее термостабильным образцом является канифоль ДЖК₂ ($T_d^{ср} > 281,0^\circ\text{C}$). Это можно объяснить тем, что с увеличением глубины диспропорционирования (продолжительность проведения реакции более 2 ч) наблюдается процесс декарбоксилирования смоляных кислот, который снижает температуру размягчения T_d , кислотное число КЧ и устойчивость к термоокислительной деструкции T_p исследуемых образцов диспропорционированной канифоли.

Канифоль состоит из смоляных кислот, которые легко превращаются друг в друга и различные соединения, что сказывается на качестве продукции, поэтому требуются надежные и экспрессные методы их контроля. В настоящее время для анализа смоляных кислот используются различные методы хроматографии.

Однако эти методы имеют ряд недостатков: 1) смоляные кислоты необходимо переводить в метиловые эфиры; 2) не все компоненты смеси разделяются; 3) возможно разложение смоляных кислот в колонке из-за высокой температуры. Ранее нами было предложено использовать метод ЯМР для анализа состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной [18], а также самой живицы [19]. Метод ЯМР, приведенный в работах [18–19], показал эффективность его использования для анализа смолянки кислот канифоли.

В ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» кандидатом химических наук Скаковским Е. Д. были установлены химические составы СЖК и ДЖК методом ЯМР ¹H и ¹³C [20, 21]. Все образцы растворяли в CDCl₃ (10%-ный раствор). Спектры

записывали на ЯМР-спектрометре AVANCE-500 (с рабочими частотами 500 МГц для ядер ¹H и 125 МГц для ¹³C). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу CHCl₃ ($\delta = 7,27$ м. д., примесь CDCl₃), а химические сдвиги ¹³C измеряли относительно сигнала растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.). Для идентификации и количественного определения содержания смоляных кислот были записаны спектры индивидуальных кислот: абиетиновой (1), дегидроабиетиновой (2), изоимаровой (3), левоимаровой (4), неоабиетиновой (5), палостровой (6), пимаровой (7) и дигидроабиетиновой (8).

На рис. 3, а показан спектр ЯМР ¹H сосновой живичной канифоли, состоящий из областей поглощения ароматических, олефиновых и алифатических протонов.

Видно, что наиболее удобны для анализа первые две области (рис. 3, б). Цифрами обозначены линии, принадлежащие соответствующим смоляным кислотам.

Рис. 4, а отображает ¹³C ЯМР-спектр этого же образца. Поскольку все линии практически индивидуальны, для анализа можно использовать весь спектр, но наиболее удобна область поглощения ароматических и олефиновых углеродов (рис. 4, б). Здесь, как и на рис. 2, б, цифрами обозначены линии поглощения соответствующих смоляных кислот.

На рис. 5, а показан ¹H ЯМР-спектр диспропорционированной канифоли (область ароматических и олефиновых протонов).

Цифрами обозначены линии, принадлежащие протонам соответствующих кислот.

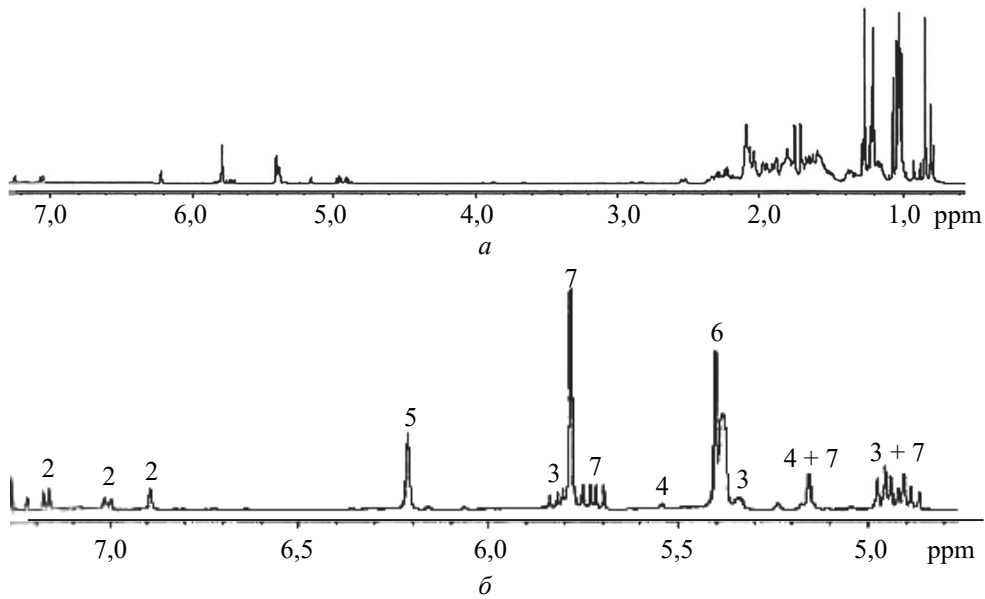


Рис. 3. ЯМР ^1H -спектр раствора сосновой живичной канифоли в CDCl_3 :
a – полный спектр; *б* – область ароматических и олефиновых протонов

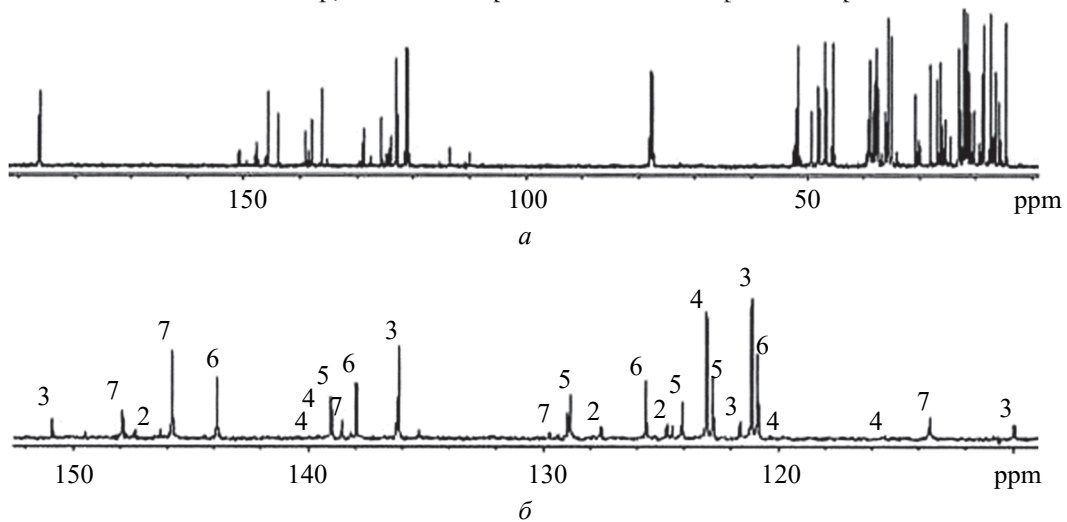


Рис. 4. ^{13}C ЯМР-спектр раствора сосновой живичной канифоли в CDCl_3 :
a – полный спектр; *б* – область ароматических и олефиновых углеродов

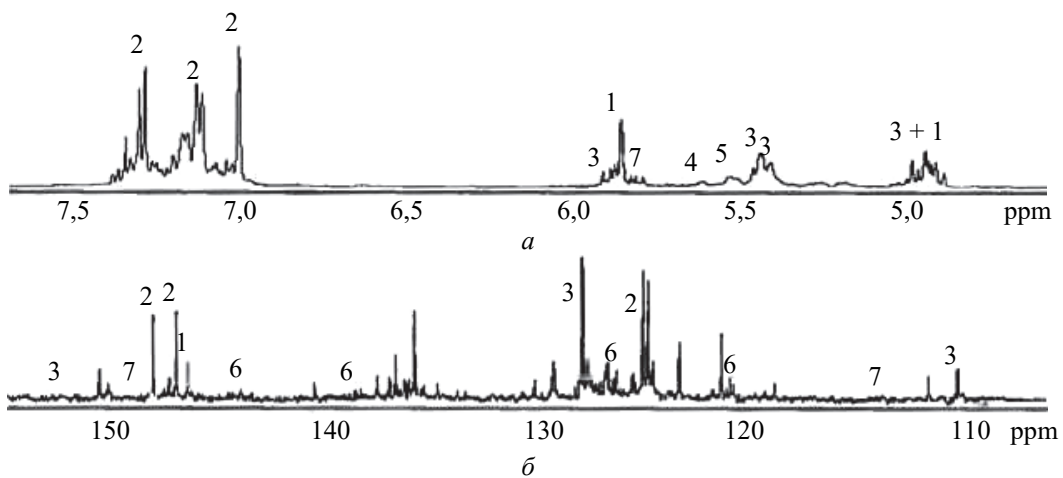


Рис. 5. ЯМР-спектр раствора диспропорционированной канифоли в CDCl_3
 (область ароматических и олефиновых сигналов):
a – ^1H -спектр; *б* – ^{13}C -спектр

Анализ области поглощения ароматических протонов демонстрирует, что наряду с дегидроабетиновой кислотой в большом количестве присутствуют соединения с ароматическими протонами. Более наглядную картину демонстрирует ^{13}C ЯМР-спектр (рис. 5, б) (область ароматических и олефиновых углеродов). В спектре присутствует много неидентифицированных линий, которые мы относим к линиям продуктов изомеризации дегидроабетиновой кислоты.

Состав канифолей СЖК и ДЖК₂ представлен в табл. 2.

Как видно из табл. 2, канифоль ДЖК₂ отличается от канифоли СЖК большим содержанием в ней дегидроабетиновой – 60,4% и дигидроабетиновой – 6,4% кислот (термостабильные кислоты) и низким содержанием абетиновой кислоты – 2,6% (менее термостабильная кислота). Известно, что дигидроабетиновая кислота существует в виде трех изомеров, отличающихся положением двойной связи.

Таблица 2

Состав канифолей

Образец	Состав, %	
	СЖК	ДЖК ₂
Абетиновая кислота	35,1	2,6
Левопимаровая кислота	1,5	–
Пальюстровая кислота	24,3	7,1
Неоабетиновая кислота	16,3	–
Изопимаровая кислота	5,0	7,7
Пимаровая кислота	10,4	3,9
Дегидроабетиновая кислота	5,2	60,4
Дигидроабетиновая кислота	–	6,4
Тетрагидроабетиновая кислота	–	–
Компоненты неустановленного состава	2,2	11,9

Нам удалось идентифицировать одну из них, строение которой представлено на рис. 6.

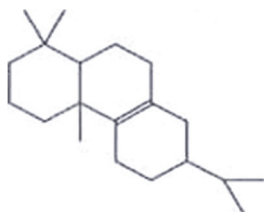


Рис. 6. Изомер дигидроабетиновой кислоты

На рис. 4, б показаны два углеродных сигнала двойной связи дигидроабетиновой кислоты. Для отнесения сигналов двух других кислот необходимы дополнительные исследования. Мы их причислили к компонентам неустановленного состава.

Далее на основе канифолей СЖК и ДЖК₂ были получены их термостабильные алканоламиновые

соли в расплаве при температуре 110–120°C. Используемые для этих целей алканоламины [22] – бесцветные вязкие гигроскопичные жидкости со специфическим аминным запахом, неограниченно смешиваются с водой, хорошо растворимы в этаноле, бензоле, хлороформе, плохо в гептане. Обладают свойствами аминов и спиртов, являются слабыми основаниями. В интервале температур 110–120°C алканоламины реагируют с карбоновыми кислотами или их ангидридами с образованием термостабильных солей.

Данные динамической термогравиметрии исследованных канифолей и их солей приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, по всем критериальным параметрам ($T_d^{\text{дп}}$, $T_d^{\text{дта}}$, $T_d^{\text{ср}}$) устойчивость к термоокислительной деструкции возрастает от этаноламиновых солей до триэтаноламиновых солей канифолей. Обработка канифолей этанол-, диэтанол-, триэтаноламином повышает ее устойчивость к термоокислительной деструкции.

Таблица 3

Параметры термостойкости солей канифолей по данным динамической термогравиметрии, °С

Образец	$T_d^{\text{дп}}$	$T_d^{\text{дта}}$	$T_d^{\text{ср}}$
СЖК	230	210	220
ЭАССЖК	260	270	265
ДАССЖК	288	292	290
ТАССЖК	314	310	312
ДЖК ₂	272	290	281
ЭАСДЖК	288	355	322
ДАСДЖК	315	380	348
ТАСДЖК	324	389	357

Примечание. ЭАССЖК и ЭАСДЖК – этаноламиновая соль СЖК и ДЖК соответственно; ДАССЖК и ДАСДЖК – диэтаноламиновая соль СЖК и ДЖК соответственно; ТАССЖК и ТАСДЖК – триэтаноламиновая соль СЖК и ДЖК соответственно.

Так, абсолютные значения $T_d^{\text{ср}}$ для исследованных солей: ЭАССЖК в среднем на 45°C выше, для ДАССЖК в среднем на 70°C выше, для ТАССЖК в среднем на 92°C выше, для ЭАСДЖК в среднем на 41°C выше, для ДАСДЖК в среднем на 67°C выше, для ТАСДЖК в среднем на 76°C выше по сравнению со значением $T_d^{\text{ср}}$ для исходных СЖК и ДЖК. При этом с увеличением молекулярной массы вводимого в реакцию солеобразователя аминспирта от 61,08 (этанолламин) до 149,18 (триэтанолламин) наблюдается соответствующее увеличение значения $T_d^{\text{ср}}$ у получаемой соли.

Все исследованные соли канифолей по степени устойчивости к термоокислительной деструкции можно расположить соответственно в ряд в порядке убывания:

ТАССЖК > ДАССЖК > ЭАССЖК > СЖК;
ТАСДЖК > ДАСДЖК > ЭАСДЖК > ДЖК₂.

Из данных табл. 3 видно, что наиболее устойчивы к термоокислительной деструкции триэаноламиновые соли канифоли СЖК и ДЖК. Алканоламиновые соли ДЖК более термостабильны, чем аналогичные соли СЖК.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно рекомендовать использовать при разработке новых рецептур СМ в качестве термостабильных пластифицирующих добавок алканоламиновые соли канифоли и ДЖК. Для наработки экспериментальных образцов СМ использовали канифоли СЖК и ДЖК. В качестве аналога рассмотрен состав модельной марки ЗГВ-103 [2, 3].

Наработанные экспериментальные образцы СМ прошли лабораторные испытания по расширенной номенклатуре показателей в лабораториях БГТУ [23–25], Стендовые испытания образцов СМ были проведены в Центральной заводской лаборатории ОАО «Завод горного воска» по методике, описанной в источнике [3].

Для проведения испытаний по методикам, представленным в [24–26] из экспериментальных образцов СМ методом свободной заливки в стальные хромированные формы были получены лопатки и бруски, которые затем подвергались механическому воздействию.

Результаты испытаний приведены в табл. 4.

Данные получены в лабораториях УО «Белорусский государственный технологический университет».

Как видно из данных табл. 4, I серия составов СМ-1–СМ-3 содержит алканоламиновые соли СЖК, II серия СМ-4–СМ-6 содержит алканоламиновые соли ДЖК. Состав ЗГВ-103 – прототип [2], содержит триэаноламиновую соль живичной канифоли.

В сериях I и II наблюдаются идентичные закономерности в изменениях физико-механических характеристик экспериментальных СМ. Так, с увеличением молекулярной массы алканоламина от этаноламина (61,08) к триэаноламину (149,18) наблюдаются снижение величин для I серии: σ_T : 4,77–3,46 МПа; σ_P : 4,79–3,46 МПа; σ_{II} : 8,98–5,47 МПа и соответственно для II серии: σ_T : 3,85–3,57 МПа; σ_P : 3,87–2,89 МПа; σ_{II} : 7,09–4,87 МПа.

При этом СМ I серии по физико-механическим характеристикам превышают на 15–20% соответствующие характеристики СМ II серии. Следует отметить, что составы I и II серий по физико-механическим характеристикам превосходят прототип ЗГВ-103 [2].

В табл. 5 приводятся физико-механические характеристики СМ, испытанных по методике, описанной в источнике [3]. Данные получены в Центральной заводской лаборатории ОАО «Завод горного воска».

Таблица 4

Физико-механические свойства экспериментальных СМ, полученных методом свободной заливки

Номер серии	Образец	Алканоламиновая соль, входящая в СМ*	Температура каплепадения $T_K, ^\circ C$	Предел текучести, σ_T , МПа	Предел прочности σ_P , МПа	Напряжение при изгибе σ_{II} , МПа
I	СМ-1*	ЭАССЖК	92,0	4,79	4,79	8,98
	СМ-2*	ДАССЖК	88,0–88,5	4,49	4,29	6,72
	СМ-3*	ТАССЖК	89,0–91,0	3,46	3,46	5,47
II	СМ-4*	ЭАСДЖК	91,5	3,85	3,87	7,09
	СМ-5*	ДАСДЖК	91,0	3,70	3,67	5,67
	СМ-6*	ТАСДЖК	88,0–90,5	3,57	2,89	4,87
III	ЗГВ-103 [2]	ТАССЖК	87,0	3,1	2,7	3,9

* В составы СМ-1–СМ-6 входят 15 мас. % алканоламиновых солей.

** Содержание триэаноламиновой соли в СМ (ЗГВ-103) составляет 12 мас. %.

Таблица 5

Физико-механические свойства экспериментальных СМ

Номер серии	Образец	Предел прочности при статическом изгибе, температура $(19 \pm 1)^\circ C$, σ_{II} , МПа	Теплоустойчивость, $T_y, ^\circ C$	Массовая доля золы, мас. %, не более	Температура каплепадения $T_K, ^\circ C$	Усадка У, %
I	СМ-1	9,5	41,0	0,031	92,0	0,98
	СМ-2	9,22	42,0	0,03	88,0–88,5	0,98
	СМ-3	9,0	43,0	0,08	91,0	0,96
II	СМ-4	8,7	42,0	0,02	91,5	0,95
	СМ-5	8,6	43,0	0,018	91	0,95
	СМ-6	8,5	44,0	0,07	90,5	0,83
III	ЗГВ-103 [2]	5,5–6,2	38,0–40,0	0,05–0,10	80,0–87,0	0,8–1,1

Из экспериментальных составов методом запрессовки под давлением при помощи гидравлического пресса в пресс-формах были получены бруски, которые затем подвергли механическому воздействию.

Как видно из данных табл. 5, в первых двух сериях СМ наблюдаются идентичные закономерности в изменениях физико-механических характеристик экспериментальных составов.

Так, с увеличением молекулярной массы алканолamina, используемого для модификации канифоли в процессе получения СМ, наблюдаются снижение предела прочности и увеличение теплоустойчивости соответственно для каждой из серий: σ_T : 9,5–9,0 МПа и 8,7–8,5 МПа; T_y : 41–43°C и 42–47°C.

Как видно, СМ I серии обладают большей прочностью примерно на 15–20%, чем СМ II серии. В то же время СМ I серии более теплоустойчивы, чем СМ II серии. Такое поведение в изменении свойств СМ, очевидно, можно объяснить природой и физико-химическими свойствами алканоламиновых солей СЖК и ДЖК, которые в дальнейшем и определяют прочность и теплоустойчивость СМ.

По физико-механическим свойствам экспериментальные СМ-1–СМ-6 по пределу прочности и теплоустойчивости превосходят прототип ЗГВ-103 [2].

Как видно из табл. 4 и 5, данные исследований СМ, полученные при использовании разных методов в лабораторных и стендовых испытаниях,

подтверждают достоверность результатов и дополняют друг друга.

Далее на основе наиболее термостабильных солей ТАССЖК и ТАСДЖК с различным их содержанием (от 4,0 до 26,3%) были получены экспериментальные СМ, рецептуры которых приведены в табл. 6.

При этом соотношение в них нефтехимических продуктов и канифоли (примеры 2–8 и 10–17) были рассчитаны пропорционально рецептуре СМ, приведенной в примере 1.

Определение физико-механических характеристик СМ проводили по методике, представленной в [3], в ЦЗЛ ОАО «Завод горного воска».

Как видно из данных табл. 6, введение в рецептуру СМ (примеры 2–8) сосновой живичной канифоли от 2,5 до 17,5 мас. %, что соответствует содержанию соли ТАССЖК от 4,0 до 26,3 мас. % (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и триэтанолamina), значительно улучшает физико-механические характеристики состава. Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы экспериментальные составы соответствуют требованиям ТУ РБ 00203358.003-98 [3].

С увеличением введения в СМ канифоли СЖК, а значит, и с повышением содержания в нем соли ТАССЖК, значительно увеличивается теплоустойчивость СМ – с 38,0 до 43,0°C.

Таблица 6

Состав и физико-механические характеристики СМ

При- мер	Заявляемый состав, мас. %			Физико-механические характеристики				
	нефтехими- ческие продукты	СЖК/ ДЖК	триэтан- оламин	предел прочности при статическом изгибе при темпера- туре $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$, $\sigma_{из}$, МПа	теплоустой- чивость T_y , °C	массовая доля золы, мас. %	температура каплепаде- ния T_k , °C	линейная усадка U , %
Составы, полученные с использованием СЖК								
1	100,0	–	–	10,5	38,0	0,13	98,0	1,2
2	96,0	2,5	1,5	10,1	39,0	0,12	97,0	1,1
3	92,5	5,0	2,5	9,8	41,0	0,10	95,0	1,0
4	89,0	7,5	3,5	9,5	42,0	0,09	93,0	0,98
5	85,0	10,0	5,0	9,0	43,0	0,08	91,0	0,9
6	81,5	12,5	6,0	8,6	43,0	0,07	90,0	0,8
7	77,5	15,0	7,5	8,4	43,0	0,06	89,5	0,85
8	73,7	17,5	8,8	7,0	43,0	0,05	88,0	0,9
Составы, полученные с использованием ДЖК								
9	100,0	–	–	10,5	38,0	0,13	98,0	1,2
10	96,0	2,5	1,5	9,6	40,0	0,11	97,0	1,1
11	92,5	5,0	2,5	9,4	43,0	0,09	93,0	1,0
12	89,0	7,5	3,5	9,1	44,0	0,08	91,0	0,85
13	85,0	10,0	5,0	8,5	44,0	0,07	90,5	0,8
14	81,5	12,5	6,0	8,2	45,0	0,06	89,5	0,9
16	77,5	15,0	7,5	8,0	46,0	0,05	88,0	0,8
17	73,7	17,5	8,8	6,5	46,0	0,05	87,5	0,85
18	Прототип ЗГВ-103 [2]			5,5–6,2	38,0–40,0	0,05–0,1	80,0–87,0	0,8–1,1

Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе СМ с 10,5 до 7,0 МПа.

Наиболее оптимальными СМ являются составы, рецептуры которых приведены в примерах 3–7. По своим физико-механическим характеристикам эти СМ (предел прочности 9,8–8,4 МПа и теплоустойчивость 41,0–40,0°C) значительно превосходят прототип ЗГВ-103 [2].

Как видно из данных табл. 6, введение в рецептуры СМ (примеры 10–17) диспропорционированной канифоли от 2,5 до 17,5 мас. %, что соответствует содержанию соли ТАСДЖК от 4,0 до 26,3 мас. % (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и триэтанолamina), также значительно улучшает физико-механические характеристики состава. Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы экспериментальные составы соответствуют требованиям ТУ РБ 00203358.003-98 [3].

С увеличением введения в СМ канифоли ДЖК, а значит, и с повышением содержания в нем соли ТАСДЖК значительно увеличивается теплоустойчивость СМ – с 38,0 до 46,0°C. Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе СМ с 10,5 до 6,5 МПа.

Наиболее оптимальными СМ являются составы, рецептуры которых приведены в примерах 11–16. По своим физико-механическим характеристикам (предел прочности 9,4–8,0 МПа и теплоустойчивость 43,0–46,0°C) эти СМ значительно превосходят прототип состав ЗГВ-103 [2].

Опытные образцы СМ, полученные с использованием триэтаноламиновых солей СЖК и ДЖК, прошли успешные лабораторные исследования и были рекомендованы для расширенных производственных испытаний на машиностроительных предприятиях Российской Федерации.

В ассортименте выпуска составов СМ одно из мест занимает состав ЗГВ-103 [2], в рецептуру которого входит СЖК и дополнительно церезин, повышающий пластичность самого состава. В процессе получения СМ канифоль модифицируют триэтаноламином с образованием триэтаноламиновой соли канифоли, которая, в свою очередь, в рецептуре СМ выполняет роль пластификатора. Согласно вышеприведенным исследованиям с целью повышения теплоустойчивости состава, расширения диапазона его применения в литейном производстве нами были рекомендованы экспериментальные СМ (аналогичного типа) с использованием наиболее термостабильной соли ТАСДЖК с различным ее содержанием в рецептуре.

Опытные образцы СМ, полученные с применением диспропорционированной живичной канифоли – состав ЗГВ-103М [26–28] –

прошли успешные лабораторные и расширенные производственные испытания на машиностроительных предприятиях Российской Федерации и были рекомендованы для производства их использованием в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям.

Таким образом, как показывают проведенные исследования, применение термостабильной модифицированной канифоли в рецептурах СМ обеспечивает повышенные эксплуатационные свойства последних. Наличие же в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли (ОАО «Лесохимик»), а также возможность ее переработки во вторичные продукты (ОАО «Лесохимик» и ОАО «Завод горного воска») делают потенциально возможным разработку и выпуск новых высокоэффективных конкурентоспособных композиций для точного литья.

Технология получения модельных составов для точного литья с использованием диспропорционированной канифоли. Полученные результаты исследования легли в основу разработки рецептуры и технологии получения состава модельного марки ЗГВ-103М [26, 28].

Технологическая схема процесса получения СМ представлена на рис. 7.

Получение СМ осуществляется на установке, состоящей из следующего оборудования: реактор из нержавеющей стали с обогреваемой рубашкой, снабженный мешалкой с мотор-редуктором и загрузочным люком, расположенным на крышке с уплотнителем, внизу реактора находится сливной патрубков, перекрываемый вентилем; теплогенератором, заполненным теплоносителем (силиконовое масло) с установленными в нем электронагревателями, автоматическим датчиком – регулятором температуры и циркуляционным насосом с электроприводом; приемником из картонного барабана для выгрузки продукта.

Получение состава ЗГВ-103М осуществляют следующим образом: заданное количество нефтехимических продуктов последовательно загружают в реактор и включают обогрев, по достижении температуры 80–85°C включают мешалку и перемешивают до получения однородной массы. Далее, продолжая перемешивать, в реактор при температуре 90–100°C загружают канифоль ДЖК, которую сплавляют с композицией при повышении температуры до 105–115°C. С целью снижения кислотного числа и придания композиции пластифицирующих свойств в реактор загружают триэтаноламин, который взаимодействует с канифолью в расплаве при температуре 105–115°C.

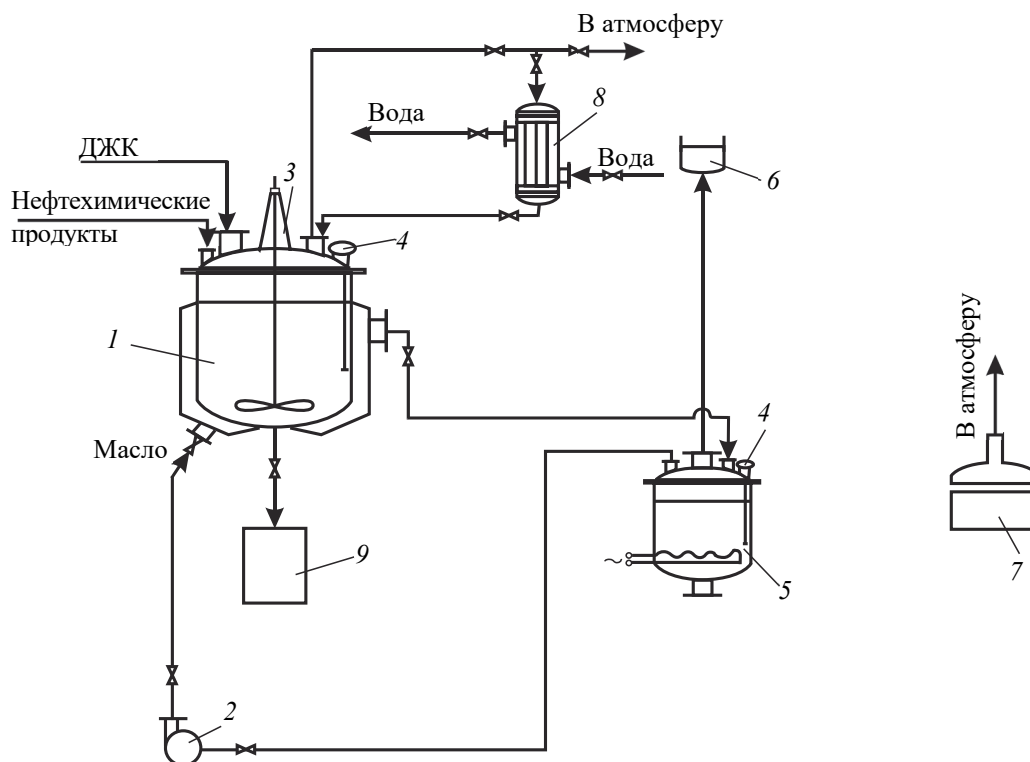


Рис. 7. Технологическая схема получения СМ для точного литья:

- 1 – реактор с обогреваемой рубашкой; 2 – циркуляционный насос; 3 – мешалка;
4 – термометр; 5 – теплогенератор; 6 – расширительный бачок;
7 – емкость для дробления канифоли; 8 – холодильник; 9 – сборник

Гомогенизацию СМ осуществляют в течение 60 мин при температуре 105–115°C. В процессе реакции контролируют температуру и интенсивность перемешивания. Контроль за ходом реакции осуществляют путем отбора проб и определения их температуры каплепадения и кислотного числа. При достижении реакционной смесью заданных температуры каплепадения и кислотного числа мешалку реактора и обогрев выключают, расплав охлаждают до температуры 70–80°C, открывают вентиль сливного патрубка и готовый продукт сливают в картонные барабаны через фильтр с размером ячейки 0,16×0,16 мм.

Для выпуска промышленной партии СМ ЗГВ-103М ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси» совместно с ОАО «Завод горного воска» была разработана техническая документация: опытно-промышленный технологический регламент и технические условия ТУ ВУ 600125053.058-2011. Состав модельный ЗГВ-103М.

Выпущенные опытные партии СМ ЗГВ-103М на ОАО «Завод горного воска» прошли успешные промышленные испытания на ОАО «МПП имени В. В. Чернышова» (Российская Федерация, г. Москва) и были рекомендованы для внедрения на машиностроительных предприятиях Российской Федерации, на которых используется

точное литье изделий сложной геометрической конфигурации [26–28].

С 2012 г. было налажено производство ЗГВ-103М на ОАО «Завод горного воска». В настоящее время с ОАО «Завод горного воска» и кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов УО «Белорусский государственный технологический университет» проводятся дальнейшие исследования в рамках темы ГНТП по созданию высокоэффективных СМ для машиностроительных предприятий Российской Федерации и Республики Беларусь.

Заключение. Проведенная химическая модификация канифоли 0,5–1,0% I₂ при температуре (220 ± 5)°C – важнейшего компонента СМ для точного литья – позволила создать составы, превосходящие по ряду свойств базовый СМ марки ЗГВ-103. Исследования комплекса физико-механических характеристик канифоли ДЖК убедительно доказали ее превосходство при использовании СМ типа ЗГВ-103.

При разработке новых рецептов СМ следует отдать предпочтение такой канифольной составляющей, как канифоль ДЖК.

Состав модельный ЗГВ-103М внедрен в производство на ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь, Республика Беларусь).

Список литературы

1. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья (обзор) / П. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнологии. С. 106–118.
2. Модельный состав для точного литья (варианты): пат. ВУ 12477 / В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Р. В. Титенкова, Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, Е. И. Рожкова. Оpubл. 30.10.09.
3. Составы модельные: ТУ РБ 00203358.003-98. Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1998. 13 с.
4. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная промышленность, 1964. 576 с.
5. Немцов М. С., Шендерович Ф. С. Модифицирование канифоли с целью получения эмульгаторов для производства бутадиен-стирольных каучуков // Каучук и резина. 1961. № 2. С. 4–11.
6. Диспропорционированная канифоль [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://msd.com.ua/kanifol/disproporcionirovannaya-kanifol>. Дата доступа: 21.11.2013.
7. Способ диспропорционирования канифоли: а. с. 180574 СССР / М. С. Немцов [и др.]. Оpubл. 18.05.66.
8. Способ получения диспропорционированной канифоли: а. с. 731790 СССР / Е. Г. Полуйко, Н. П. Зыкова, А. Б. Паршуков; Центр. науч. исслед. и проектный ин-т лесохимической промышленности. Оpubл. 30.06.81.
9. Заявка № 57-165499, Япония, МКИ С 11 D 15/00. Оpubл. 12.10.82.
10. Способ получения эмульгатора на основе таллового масла: пат. RU 2054021 / О. В. Сигов, В. Г. Филь, В. Н. Папков, Н. П. Титова, М. Я. Цырлов, Л. Д. Кудрявцев, А. В. Молодыка, В. А. Привалов, П. В. Образцов, Н. П. Кулаков, В. Е. Ударов. Оpubл. 10.02.96.
11. Метод получения канифольных продуктов. Патент Великобритании 2060637 / А. Джонсон. Оpubл. 12.05.81.
12. Способ получения эмульгатора диспропорционированием ненасыщенных кислот: пат. RU 2174994 / А. В. Гусев, В. Д. Конюшенко, В. А. Привалов, А. В. Рачинский, А. В. Солдатенко, А. Е. Шевченко, В. Н. Папков, Н. П. Титова, М. Я. Цырлов. Оpubл. 20.10.01.
13. Joao M. G. Correia. Disproportionation of unsaturated acids in rosin or tall oil. Patent US 4659513 A, 1980.
14. Способ диспропорционирования смесей жирных и смоляных кислот: пат. RU 2144527 / Б. А. Радбиль, В. А. Чупрова, Б. А. Золин, В. И. Климанский, Ю. П. Баженов, И. Ш. Насыров, Р. Х. Рахимов, П. И. Кутузов. Оpubл. 20.01.2000.
15. Способ диспропорционирования канифоли: а. с. 1742298 СССР / Б. А. Радбиль [и др.]. Оpubл. 23.06.92.
16. Вершук В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства / Л.: Гослесбумиздат, 1960. 190 с.
17. Прокопчук Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термogrавиметрии // Пластические массы. 1983. № 10. С. 24–25.
18. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2008. Т. 75, № 3. С. 411–415.
19. Анализ состава живицы обыкновенной методом ЯМР / Е. Д. Скаковский [и др.] // Вестник Междунар. общества академии экологической безопасности и природопользования (МОАЭБП). 2008. Вып. 4 (11). С. 40–43.
20. ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Клюев [и др.] // Сб. науч. ст. 2009. Вып. XVI. С. 220–223.
21. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и ее производных / А. Ю. Клюев [и др.] // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 6. С. 1018–1024.
22. Справочник химика: в 6 т. / Б. П. Никольский [и др.]; под ред. Б. П. Никольского. 2-е изд. Л.; М.: Химия, 1966. Т. 2. 1168 с.
23. Пластмассы: метод испытания на статический изгиб: ГОСТ 4648–71. М.: Изд-во стандартов, 1971. 12 с.
24. Пластмассы. Метод испытания на растяжение: ГОСТ 11262–80. М.: Изд-во стандартов, 1980. 11 с.

25. Нефтепродукты: метод определения температуры каплепадения: ГОСТ 6793–74. М.: Изд-во стандартов, 1974. 3 с.
26. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. ВУ 18054 / И. А. Латышевич, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Н. Р. Прокопчук, Р. В. Титенкова, Н. Г. Козлов, А. Ю. Клюев. Опубл. 28.02.14.
27. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. ЕПВ 22719 / Р. В. Титенкова, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Н. Г. Козлов, И. А. Латышевич. Опубл. 29.02.2016.
28. Разработать и внедрить улучшенный модельный состав для точного литья и технологию его получения: отчет о НИР (заключ.) / Ин-т физико-органич. химии НАН Беларуси; рук. темы А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук. Минск, 2010. 93 с. № ГР 20090062.

References

1. Prokopchuk N. R., Gorshcharik N. D., Klyuev A. Yu., Kozlov N. G., Rozhkova E. I., Latyshevich I. A. Research possibility of using modified rosin in model compositions for precision casting (Review). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 106–118 (In Russian).
2. Mulyarchik V. V., Konstantinov V. G., Danishevskiy V. N., Ryazantseva A. A., Titenkova R. V. Model composition for precision casting (options). Patent BY 12477, 2009 (In Russian).
3. TU RB 00203358.003-98. Model compositions. Technical conditions. Minsk, Belorusskiy gosudarstvennyy institut standartizatsii i sertifikatsii Publ., 1998. 13 p. (In Russian).
4. Zanderman V. *Prirodnyye smoly, skipidary, tallovoye maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1964. 576 p. (In Russian).
5. Nemtsov M. S., Shenderovich F. S. Modification of rosin to obtain emulsifiers for the production of styrene-butadiene rubbers. *Kauchuk i rezina* [Rubber and Rubber], 1961, no. 2, pp. 4–11 (In Russian).
6. Disproportioned rosin. Available at: <http://msd.com.ua/kanifol/disporporcionirovannaya-kanifol>. (accessed 11.21.2013).
7. Nemtsov M. S., Radchenko I. I., Ryskin M. I., Fischer S. L., Shenderovich F. S. Method of disproportionation of rosin. Certificate of authorship SU 180574, 1966 (In Russian).
8. Poluiko E. G., Zykova N. P., Parshukov A. B. Method for obtaining disproportionate rosin. Certificate of authorship SU 731790, 1981 (In Russian).
9. Request SU, Japan, 57-165499, 1982 (In Russian).
10. Sigov O. V., Fil V. G., Papkov V. N., Titova N. P., Tsyrllov M. Ya., Kudryavtsev L. D., Molodyka A. V., Privalov V. A., Obraztsov P. V., Kulakov N. P., Udarov V. E. Method for producing an emulsifier based on tall oil. Patent RU 2054021, 1996 (In Russian).
11. Johnson A. Method for obtaining rosin products. Patent GB 2060637, 1981 (In Russian).
12. Gusev A. V., Konyushenko V. D., Privalov V. A., Rachinsky A. V., Soldatenko A. V., Shevchenko A. E., Papkov V. N., Titova N. P., Tsyrllov M. Ya. Method for producing an emulsifier by disproportionation of unsaturated acids. Patent RU 2144994, 2001 (In Russian).
13. Joao M. G. Correia. Disproportionation of unsaturated acids in rosin or tall oil. Patent US 4659513 A, 1986.
14. Radbil B. A., Chuprova V. A., Zolin B. A., Klimansky V. I., Bazhenov Yu. P., Nasyrov I. Sh., Rakhimov R. Kh., Kutuzov P. I. Method for disproportionation of mixtures of fatty and resin acids. Patent RU 2144527, 2000 (In Russian).
15. Radbil B. A., Skvortsova G. E., Shalagina E. F., Deryagina E. N., Volkhonova O. A., Korchevin N. A. Method of disproportionation of rosin. Certificate of authorship SU 1742298, 1992 (In Russian).
16. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syr'ya i produktov kanifol'nogo proizvodstva* [Methods for analyzing raw materials and products of rosin production]. Leningrad, Goslesbumizdat Publ., 1960. 190 p. (In Russian).
17. Prokopchuk N. R. Determination of activation energy for the destruction of polymers according to thermogravimetry data. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 1983, no. 10, pp. 24–25 (In Russian).
18. Skakovskiy Ye. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Kozlov N. G., Klyuyev A. Yu., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Rykov S. V. Determination by NMR method of the composition of balms from Scots pine resin. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2008, vol. 75, no. 3, pp. 411–415 (In Russian).
19. Skakovskiy Ye. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Kozlov N. G., Klyuyev A. Yu., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Rykov S. V. Analysis of the composition of common oleoresin using the NMR method. *Vestnik Mezhdunarodnogo obshchestva Akademii ekologicheskoy bezopasnosti i*

pririodopol'zovaniya (MOAEBP) [Bulletin of the International society Academii Eco-friendly Safety and Environmental Management (MOAEBP)], 2008, vol. 4 (11), pp. 40–43 (In Russian).

20. Klyuev A. Yu., Skakovsky E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaidukevich O. A., Kozlov N. G., Lamotkin S. A., Rykov S. V. NMR analysis of the composition of rosin. *Sbornik nauchnykh statey* [Collection of scientific articles], 2009, vol. XVI, pp. 220–223 (In Russian).

21. Klyuyev A. Yu., Shlyashinskiy R. G., Prokopchuk N. R., Shostak L. M., Skakovskiy Ye. D., Tychinskaya L. Yu. Study of resistance to thermal-oxidative destruction of disproportionate rosin and its derivatives. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2000, vol. 73, issue 6, pp. 1018–1024 (In Russian).

22. Nikolsky B. P., Grigorov O. N., Pozin M. E. *Spravochnik khimika* [Chemist's reference book]. Leningrad; Moscow, Khimaya Publ., 1966, vol. 2. 1168 p. (In Russian).

23. GOST 4648–71. Plastics. Static bending test method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1971. 12 p. (In Russian).

24. GOST 11262–80. Plastics. Tensile test method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1980. 11 p. (In Russian).

25. GOST 6793–740. Petroleum products. Dropping point method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 3 p. (In Russian).

26. Titenkova R. V., Kluev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mulyarchik V. V., Danishevskiy V. N., Konstantinov V. G., Kozlov N. G., Latyshevich I. A. Model composition for precision casting and method of its obtaining. Patent BY 18054, 2013 (In Russian).

27. Titenkova R. V., Kluev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mulyarchik V. V. Model composition for precision casting and method of its obtaining. Patent BY 22719, 2016 (In Russian).

28. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. Develop and implement an improved model composition for precision casting and the technology for its production: research report (conclusion). Minsk, 2010. 93 p. No. GR 20090062 (In Russian).

Информация об авторах

Ключев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@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

Данишевский Виктор Николаевич – кандидат химических наук, консультант. ОАО «Завод горного воска» (222823, Минская обл., Пуховичский р-н, г. п. Свислочь, ул. Партизанская, 2, Республика Беларусь). E-mail: vic.danishevsky@yandex.by

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, доцент. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Klyuev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@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

Danishevskiy Viktor Nikolayevich – PhD (Chemistry), consultant. JSC “Mountain Wax Plant” (2, Partizanskaya str., 222823, Svisloch, Pukhovichi district, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: vic.danishevsky@yandex.by

Skakovskiy Eugene Dominikovich – PhD (Chemistry), Associate Professor. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Поступила 15.11.2023

УДК 676.2.038

**Н. В. Черная, С. А. Гордейко, Н. А. Герман, Т. В. Чернышева,
С. А. Дашкевич, О. А. Мисюров**

Белорусский государственный технологический университет

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ВИДОВ БУМАГИ И КАРТОНА ИЗ ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ

Установлены закономерности влияния составов макулатурных масс на содержание сухих веществ в подсеточной воде и степень удержания в структуре бумаги и картона присутствующих компонентов. Полученные бумажные массы отличались содержанием гидродисперсии модифицированной канифоли (ГМК), электролита (Э), упрочняющего вещества (УВ) и видом присутствующего катионного полиэлектролита (КП), а также последовательностью введения в макулатурные массы используемых химических веществ. В качестве КП применяли полиамидполиаминэпихлоргидриновую смолу (слабоосновной КП), полидиметилдиаллиламмония хлорид (сильноосновной КП) и сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида (сильноосновной КП).

Разработанная ресурсосберегающая технология высококачественных видов бумаги и картона из макулатурного сырья, в отличие от существующего способа их получения, основана на изменении соотношения ГМК : Э : УВ : КП, выраженного в процентах от абсолютно сухого волокна, от 1 : 4,5 : 0,8 : 0,3 до 1 : (0,6–0,8) : 0 : (0,01–0,04). Этот способ позволил повысить эффективность протекающих процессов проклейки (коагуляции, пептизации и гетероадагуляции), упрочнения и флокуляции.

Установлено, что эффект ресурсосбережения достигается, во-первых, благодаря смещению процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции и, во-вторых, замене сильноосновного КП на слабоосновной. Разработанная технология позволяет уменьшить расход электролита в 4–5 раз, исключить из состава бумажных масс упрочняющее вещество и сократить расход КП в 5–6 раз. Эффект ресурсосбережения усиливается за счет увеличения степени удержания волокон от 94,3 до 98,5% и проклеивающих комплексов от 70,0 до 95,3–98,4%.

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, гомокоагуляция, гетероадагуляция, ресурсосберегающая технология.

Для цитирования: Черная Н. В., Гордейко С. А., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Дашкевич С. А., Мисюров О. А. Ресурсосберегающая технология высококачественных видов бумаги и картона из вторичных волокнистых полуфабрикатов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 36–42.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-4.

**N. V. Chernaya, S. A. Gordeyko, N. A. Herman, T. V. Chernysheva,
S. A. Dashkevich, O. A. Misurov**

Belarusian State Technological University

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF HIGH-QUALITY TYPES OF PAPER AND CARDBOARD FROM SECONDARY FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS

The regularities of the influence of the compositions of waste paper masses on the content of dry substances in the subshell water and the degree of retention of the components present in the structure of paper and cardboard are established. The resulting paper masses differed in the content of hydrodispersion of modified rosin (HMR), electrolyte (E), hardening agent (HA) and the type of cationic polyelectrolyte (CP) present, as well as the sequence of introduction of the chemicals used into the waste paper masses. Polyamide polyamine epichlorohydrin resin (weakly basic CP), polydimethyldiallylammonium chloride (strongly basic CP) and a copolymer of acrylamide with methylene chloride dimethylaminopropylacrylamide (strongly basic CP) were used as CP.

The developed resource-saving technology of high-quality types of paper and cardboard from waste paper raw materials, in contrast to the existing method of their production, is based on a change in the ratio of HMR : E : HA : CP, expressed as a percentage of absolutely dry fiber, from 1 : 4.5 : 0.8 : 0.3 to 1 : (0.6–0.8) : 0 : (0.01–0.04). This method made it possible to increase the efficiency of the ongoing processes of sizing (coagulation, peptization and heteroadagulation), hardening and flocculation.

It is established that the resource-saving effect is achieved, firstly, by shifting the sizing process from the traditional mode of homocoagulation to a more efficient mode of heteroadagulation and, secondly, by replacing the strong-base CP with a weak-base one. The developed technology makes it possible to reduce the electrolyte consumption by 4–5 times, exclude the hardening agent from the composition of the paper masses and reduce

the CP consumption by 5–6 times. The resource-saving effect is enhanced by increasing the degree of retention of fibers from 94.3 to 98.5% and sizing complexes from 70.0 to 95.3–98.4%.

Keywords: cationic polyelectrolyte, homocoagulation, heteroadagulation, resource-saving technology.

For citation: Chernaya N. V., Gordeyko S. A., Herman N. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A., Misyurov O. A. Resource-saving technology of high-quality types of paper and cardboard from secondary fibrous semi-finished products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 36–42 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-4.

Введение. Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется, во-первых, постоянным наращиванием объемов производства неклееных и клееных видов бумаги и картона [1–3], отличающихся свойствами и областью их применения, и, во-вторых, использованием недорогих и доступных вторичных волокнистых полуфабрикатов (макулатуры различных марок) вместо дорогих и дефицитных первичных (целлюлозы разных видов).

Однако по прочности макулатурные виды продукции уступают целлюлозосодержащим [4]. При этом технология их получения сопровождается достаточно высоким содержанием в оборотных и сточных водах волокнистой мелочи и химических веществ (функциональных и процессных), что свидетельствует об их безвозвратных потерях [5, 6].

Известные способы повышения прочности бумаги и картона, проклеенных в традиционном режиме гомотоагуляции, и снижения потерь волокнистого сырья (в основном в виде волокнистой мелочи) и проклеивающих комплексов основаны на дополнительном применении различных соединений [7–12], оказывающих на бумажные массы упрочняющее и флокулирующее действие.

Особое значение имеют катионные полиэлектролиты (слабоосновные и сильноосновные).

Одним из перспективных способов получения макулатурных видов бумаги и картона с улучшенной прочностью при одновременном сокращении потерь компонентов бумажных масс (волокнистой мелочи и проклеивающих комплексов) является, по нашему мнению, способ, основанный на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц в присутствии катионных полиэлектролитов [2–5, 13].

Отсутствие в научной и технической литературе информации об особенностях применения катионных полиэлектролитов (слабоосновных и сильноосновных) в технологии макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных гидродисперсиями модифицированной канифоли в режимах гомотоагуляции и гетероадагуляции, обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.




Основная часть. Цель исследования – разработать ресурсосберегающий способ применения в технологии макулатурных видов бумаги и картона химических веществ (гидродисперсий модифицированной канифоли, электролитов и катионных полиэлектролитов).

Для исследования выбраны:

- 1) макулатура марки МС-2А (ГОСТ 10700–97);
- 2) гидродисперсия модифицированной канифоли (ГМК), полученная путем смешивания с водой пастообразного высокосмоляного канифольного продукта (ТУ РБ 00280198-029-97);
- 3) электролит (сульфат алюминия (ГОСТ 12966–85)); раствор электролита содержал $Al(H_2O)_6^{3+}$ (85%), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (10%) и $Al(H_2O)_4(OH)^+$ (5%);
- 4) катионные полиэлектролиты (КП):
а) полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (далее – ППЭС) (ТУ РБ 300041455.021-2001);
б) полидиметилдиаллиламмония хлорид (далее – ПДМДААХ) (ТУ 2227-184-00203312-98);
в) сополимер акриламида с метиленхлоридом диметиламинопропилакриламида (далее – СА МХ ДМАПА) (ТУ 2216-001-40910172-98).

Слабоосновным КП являлась ППЭС, а сильноосновными – ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА.

В отобранные пробы макулатурных суспензий (40 °ШР, 250 см³) последовательно вводили исследуемые химические вещества по следующим способам:

- последовательность 1: ГМК – электролит – КП (на рисунках );
- последовательность 2: ГМК – КП – электролит (на рисунках );
- последовательность 3: КП – ГМК – электролит (на рисунках ).

Полученные бумажные массы представляли собой дисперсные системы, содержащие макулатурные волокна (включая волокнистую мелочь) и проклеивающие комплексы. Образованию последних способствовали коллоидно-химические взаимодействия [14], протекающие между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы ГМК (имели средний диаметр 200 нм и электрокинетический потенциал –25 мВ) и положительно заряженными формами гидроксоосоединений алюминия [15, 16].

Исследуемые дисперсные системы содержали постоянное количество ГМК и электролита, которое

составляло 1,0 и 0,8% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.) соответственно. Они отличались, во-первых, содержанием слабоосновного (ППЭС) и сильноосновных (ПДМДААХ и СА МХ ДМ) КП, которое увеличивали от 0 до 0,05% от а. с. в., и, во-вторых, способами получения за счет изменения последовательности введения в волокнистые суспензии функциональных (ГМК) и процессных (электролита и КП) веществ.

Полученные дисперсные системы использовали для изготовления на листоотливном аппарате Rapid-Ketten образцов бумаги и элементарных слоев картона (80 г/м²).

Образцами сравнения являлись дисперсные системы и изготовленные из них образцы бумаги (80 г/м²) и элементарные слои картона (80 г/м²), полученные по существующей технологии путем введения в макулатурные суспензии химических веществ в количестве R_i , % от а. с. в., в следующей последовательности: ГМК ($R_1 = 1,0$) – электролит ($R_2 = 4,5$) – упрочняющее вещество ($R_3 = 0,8$) – КП ($R_4 = 0,3$).

Отличие разработанных дисперсных систем от традиционных состоит в осуществлении процесса проклейки в двух противоположных

режимах: гетероадагуляции в присутствии КП (предлагаемая технология) и гомокоагуляции (существующая технология).

При этом исследуемые КП оказывали не только флокулирующее действие на бумажные массы, но и пептизирующее действие на проклеивающие комплексы, образовавшиеся в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции ГМК.

Установлено, что способы получения дисперсных систем с использованием КП влияют на содержание сухих веществ в подсеточной воде C , мг/л (рис. 1).

Это можно объяснить повышением степени удержания в структуре образцов бумаги волокон (преимущественно волокнистой мелочи) $СУ_v$, % (рис. 2).

Также наблюдается увеличение степени удержания в структуре образцов бумаги проклеивающих комплексов $СУ_{пк}$, % (рис. 3).

Разработанная технология (последовательность 1), в отличие от существующей, позволяет уменьшить соотношение ГМК : электролит от 1,0 : 4,5 до 1,0 : 0,8, а также сократить расход КП от 0,30 до 0,01–0,04% от а. с. в. и исключить упрочняющее вещество ($R_3 = 0,8\%$ от а. с. в.).

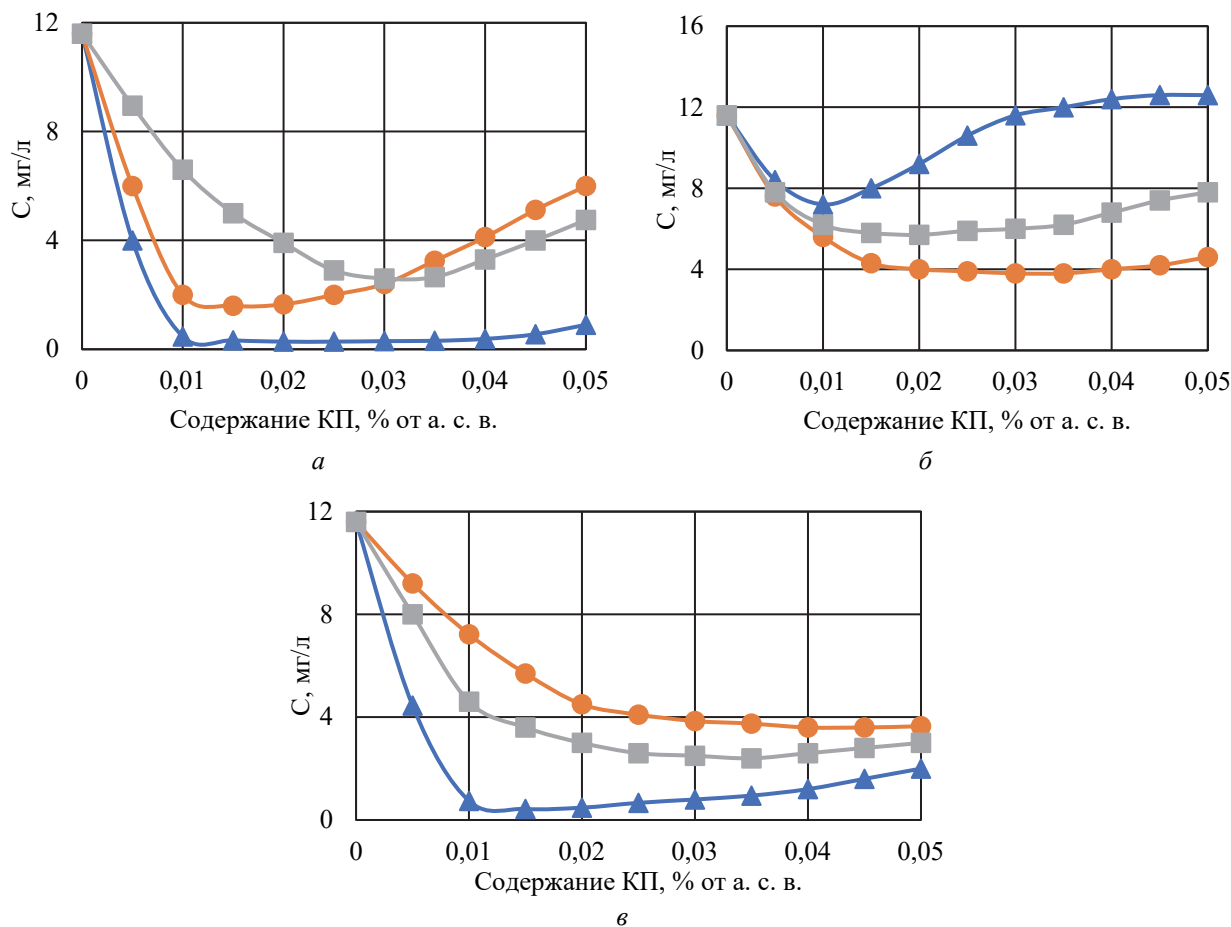


Рис. 1. Зависимость СДВ f (содержания КП) при изменении содержания ППЭС (а), ПДМДААХ (б) и СА МХ МДАПА (в) в дисперсных системах

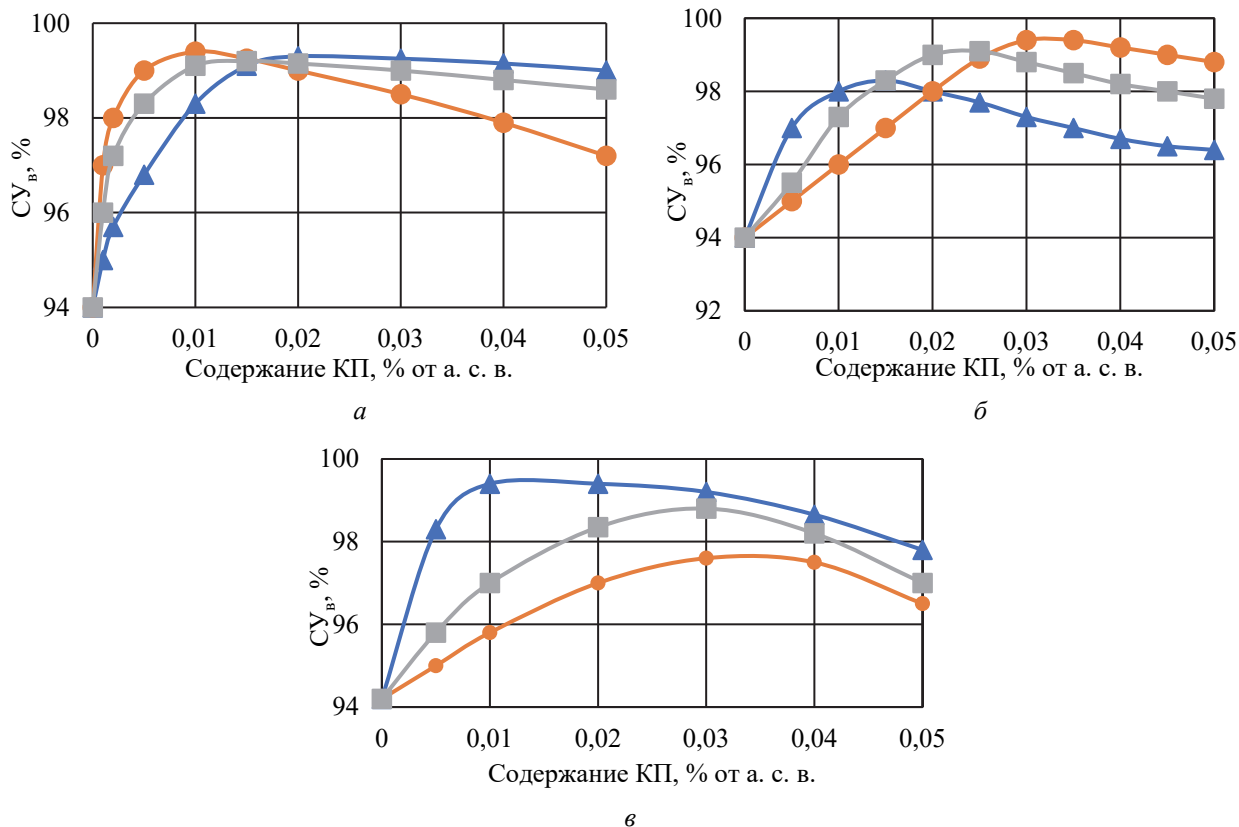


Рис. 2. Зависимость $SU_B = f$ (содержания КП) при изменении содержания ППЭС (а), ПДМДААХ (б) и СА МХ МДАПА (в) в дисперсных системах

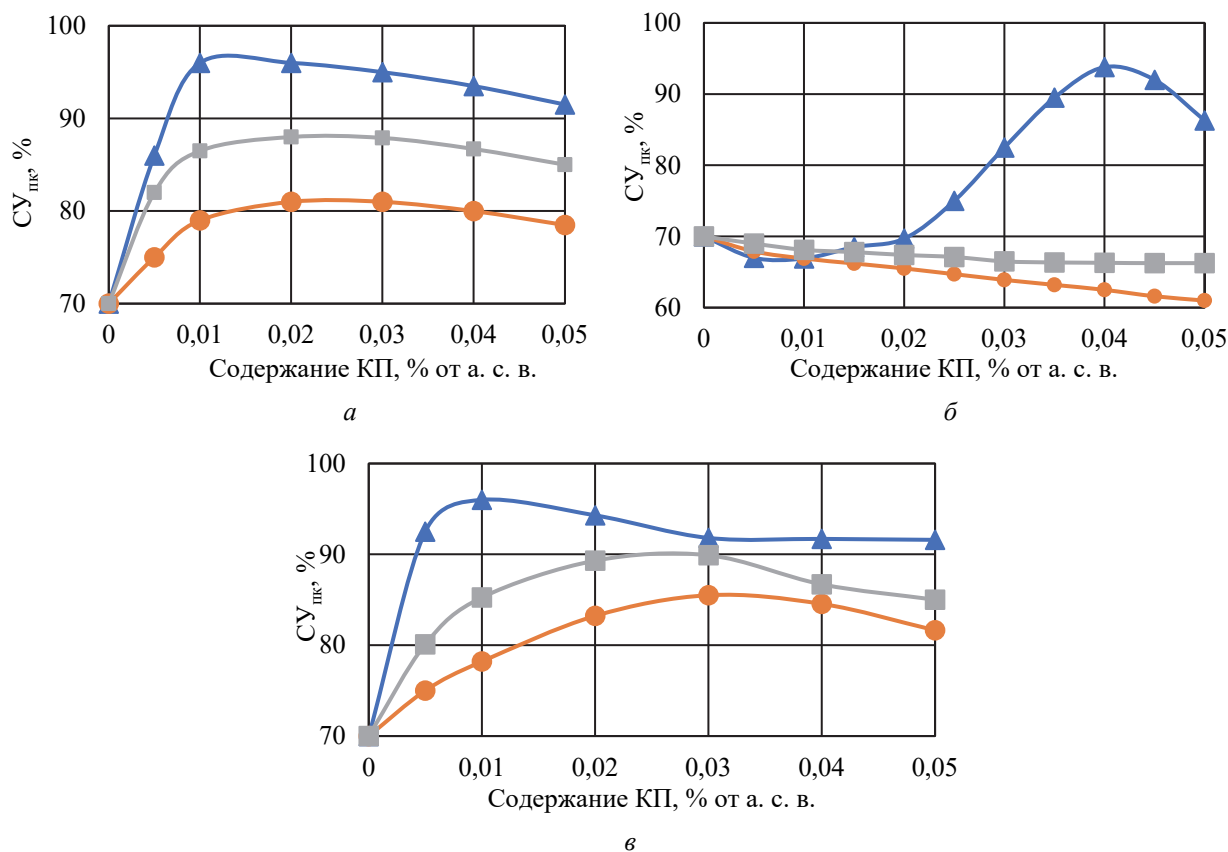


Рис. 3. Зависимость $SU_{ПК} = f$ (содержания КП) при изменении содержания ППЭС (а), ПДМДААХ (б) и СА МХ МДАПА (в) в дисперсных системах

Эффект ресурсосбережения усиливается за счет замены сильноосновных КП на слабоосновные и повышения удержания не только волокон $СУ_v$ от 94,3 до 98,5%, но и проклеивающих комплексов $СУ_{пк}$ от 70,0 до 95,3–98,4%.

Достижению положительных ресурсосберегающих эффектов способствуют изменения, происходящие в дисперсных системах. Главным образом это относится к проклеивающим комплексам, для которых обеспечиваются следующие изменения:

1) снижение размеров от 4500–6000 нм (существующая технология, при которой образуются коагуляты во второй области электролитной коагуляции ГМК) до 200–220 нм (разработанная технология, при которой роль проклеивающих комплексов выполняют пептизированные частицы, полученные дезагрегированием коагулятов, образовавшихся в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции ГМК);

2) повышение электрокинетического потенциала от электронейтральных значений до +50 мВ;

3) обеспечение равномерности распределения монослоем на поверхности волокон и значительное снижение толщины гидрофобной пленки. Пептизирующиеся проклеивающие комплексы

(разработанная технология) имеют размер 2000–3000 нм, при котором соотношение ГМК : электролит изменяется от 1,0 : 0,6 до 1,0 : 0,8; при этом КП обеспечивает пептизацию таких комплексов и повышение электрокинетического потенциала образовавшихся пептизированных частиц от +35 до +50 мВ.

Заключение. Таким образом, разработанный ресурсосберегающий способ получения макулатурных видов бумаги и картона основан на смещении процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц в присутствии катионных полиэлектролитов (КП). Это позволяет уменьшить соотношение ГМК : электролит от 1,0 : 4,5 до 1,0 : 0,8, а также снизить содержание в дисперсной системе КП от 0,30 до 0,01–0,04% от а. с. в. и исключить из бумажной массы упрочняющее вещество (0,8% от а. с. в.).

Эффект ресурсосбережения усиливается при замене сильноосновных КП на слабоосновные. Эффект ресурсосбережения усиливают повышенные удержания в структуре бумаги и картона не только волокон от 94,3 до 98,5%, но и проклеивающих комплексов от 70,0 до 95,3–98,4%.

Список литературы

1. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная промышленность, 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. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах / С. А. Гордейко [и др.] // ИВУЗ. Лесной журнал. 2015. № 5. С. 165–173.
5. 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.
6. Иванов С. Н. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т.; в 2 ч. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб.: Политехника, 2006. Т. II: Производство бумаги и картона. 499 с.
7. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы: учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2012. 80 с.
8. Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н. Межволоконные электростатические связи в бумаге // Химия растительного сырья. 2012. № 3. С. 197–202.
9. 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.
10. Kotitschke G. "Triple star" – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Cjfted Papers. Voith, 2002. 186 p.
11. Loretzen & Wetter. Paper Testing and Process Optimization. L & Handbook, 2000. 218 p.
12. Eklund. Die Vorgänge unter dem Schaber beim Glattschaber-Streichen // Wochenblatt für Papierfabrikation. 1978. No. 18. S. 709–714.
13. 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.
14. 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.

15. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2013. 151 с.

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

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. Gordeyko S. A., Chernaya N. V., Shishakov E. P. Hardening of recycled paper and cardboard, glued in acidic, neutral and slightly alkaline media. *IVUZ. Lesnoy zhurnal* [NHEI. Forest Journal], 2015, no. 5, pp. 165–173 (In Russian).

5. 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).

6. Ivanov S. N. *Tekhnologiya tselyulozno-bumaznogo proizvodstva* [Technology of pulp and paper production]. St. Petersburg, Polytekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).

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

8. Kozhevnikov S. Yu., Koverninsky 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).

9. 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.

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

11. Loretzen & Wetter. Paper Testing and Process Optimization. L & Handbook, 2000. 218 p.

12. Eklund. Die Vorgange beim unter dem Schaber Glattachaber-Streichen. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 1978, no. 18, ss. 709–714 (In German).

13. 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.

14. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. Distribution of various forms of aluminium (III) and copper (II) in solutions and diagram of the process of heteronuclear hydroxocomplexation. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).

15. Khovansky V. V., Dubovij V. K., Keizer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [The Use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. St. Petersburg, SPb GTURP Publ., 2013. 151 p. (In Russian).

16. Shabiev R. 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).

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

Гордейко Светлана Александровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

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: herman_n@belstu.by

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

Дашкевич Светлана Аркадьевна – магистрант 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 Natalia 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

Gordeyko Svetlana Aleksandrovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sveta_gordeiko@mail.ru

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

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

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – Master's degree student, 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 15.11.2023

УДК 678.06:544.72

Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Клюев, И. О. Лаптик

Белорусский государственный технологический университет

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ И АГРЕССИВНЫМ СРЕДАМ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НАНОЧАСТИЦАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Разработаны нетоксичные эпоксидные композиции для противокоррозионной обработки металлов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и нового отвердителя – канифолетерпеностирольно-малеинового аддукта (КТСМА), получаемого из возобновляемого растительного сырья. Для повышения устойчивости отвержденной смолы к ударным нагрузкам в композиции смола – отвердитель вводили пластификатор ДЭГ-1 в количестве 7% от массы смолы. Отвердитель КТСМА в своем составе имеет функциональные ангидридные и карбоксильные группы, необходимые для взаимодействия с эпоксидными и гидроксильными группами эпоксидной смолы с образованием пространственной сшитой структуры покрытия.

Для повышения устойчивости к механическим воздействиям и химическим агрессивным средам покрытия по стали модифицированы наночастицами различной природы: оксидами цветных металлов TiO_2 , ZnO и ультрадисперсным алмазом УДА. Установлено, что наномодифицирование разработанных композиций наночастицами TiO_2 , ZnO и ударопрочными алмазами (УДА СП, АШ-А) в сверхмалых количествах (0,005; 0,010; 0,020 мас. %) позволяет существенно повысить эксплуатационные свойства антикоррозионных покрытий. Возрастает твердость покрытий с 0,2 до 0,71 отн. ед. при содержании 0,02 мас. % УДА; до 0,80 отн. ед. при содержании 0,005 мас. % TiO_2 и 0,02 мас. % ZnO . Повышается прочность при ударе с 30 до 90 см при введении 0,01 мас. % УДА СП, 0,005 мас. % TiO_2 , 0,02 мас. % ZnO . Улучшается адгезия покрытий с 4 до 1 балла при введении 0,01 мас. % УДА СП, 0,005 мас. % TiO_2 , 0,01 мас. % ZnO .

По эффективности повышения стойкости покрытий к воде и 3%-ному водному раствору хлорида натрия наночастицы располагаются в ряду $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{УДА}$.

Предложена гипотеза образования надмолекулярной структуры разработанных покрытий по типу взаимопроникающих сеток. Наночастицы, имея на своей поверхности функциональные полярные группы и нескомпенсированный электрический заряд, активно взаимодействуют с олигомерными молекулами эпоксидной смолы по ее функциональным эпоксидным и гидроксильным группам, образуя пространственную систему физических связей, дополнительных к химическим связям отвердителя КТСМА и молекул эпоксидной смолы.

Образование физических связей между функциональными группами эпоксидной смолы ЭД-20 и наночастицами доказано увеличением динамической вязкости на ротационном вискозиметре Брукфильда DV-II+Pro. Рост вязкости значительный: с 15 до 25–29 мПа·с.

Ключевые слова: эпоксидная смола, отвердитель, пластификатор, наноалмазные частицы, наночастицы TiO_2 и ZnO , адгезия, твердость, прочность при ударе.

Для цитирования: Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Лаптик И. О. Повышение устойчивости к механическим воздействиям и агрессивным средам эпоксидных покрытий наночастицами разной природы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 43–49.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-5.

N. R. Prokopchuk, A. Yu. Klyuev, I. O. Laptik

Belarusian State Technological University

INCREASING THE RESISTANCE TO MECHANICAL INFLUENCES AND AGGRESSIVE ENVIRONMENTS OF EPOXY COATINGS WITH NANOPARTICLES OF DIFFERENT NATURE

Non-toxic epoxy compositions for anti-corrosion treatment of metals based on epoxy ED-20 resin and a new hardener – rosin terpenostyrene-oleic adduct (KTSMA), obtained from renewable vegetable raw materials, have been developed. To increase the resistance of the cured resin to shock loads, we introduce DEG-1 plasticizer in the resin-hardener composition in an amount of 7% by weight of the resin. The KTSMA hardener in its composition has functional anhydride and carboxyl groups necessary for interaction with epoxy and hydroxyl groups of epoxy resin to form a spatial cross-linked coating structure.

To increase resistance to mechanical influences and chemical aggressive media, steel coatings are modified with nanoparticles of various nature: non-ferrous metal oxides TiO_2 , ZnO and ultrafine diamond UDA. It was found that nanomodification of the developed compositions with TiO_2 , ZnO nanoparticles and high-impact diamonds (UDA SP, ASH-A) in ultra-small quantities (0.005; 0.010; 0.020 wt. %), allows to significantly improve the performance properties of anticorrosive coatings. The hardness of the coatings increases from 0.2 rel. units to 0.71 rel. units at a content of 0.02 wt. % UDA; up to 0.80 rel. units. with a content of 0.005 wt. % TiO_2 and 0.02 wt. % ZnO . The impact strength increases from 30 cm to 90 cm with the introduction of 0.01 wt. % UDA SP, 0.005 wt. % TiO_2 , 0.02 wt. % ZnO . The adhesion of coatings improves from 4 points to 1 point with the introduction of 0.01 wt. % UDA SP, 0.005 wt. % TiO_2 , 0.01 wt. % ZnO .

According to the effectiveness of increasing the resistance of coatings to water and 3% aqueous sodium chloride solution, nanoparticles are located in the $\text{TiO}_2 > \text{ZnO} > \text{UDA}$ range.

A hypothesis of the formation of the supramolecular structure of the developed coatings according to the type of interpenetrating grids is proposed. Nanoparticles, having functional polar groups and an uncompensated electric charge on their surface, actively interact with oligomeric epoxy resin molecules along its functional epoxy and hydroxyl groups, forming a spatial system of physical bonds additional to the chemical bonds of the KTSMA hardener and epoxy resin molecules.

The formation of physical bonds between the functional groups of epoxy resin and nanoparticles is proved by an increase in dynamic viscosity on a rotary viscometer Brookfield DV-II+Pro epoxy resin-DEG-1 rotary viscometer when the studied nanoparticles are introduced into the ES. The increase in viscosity is significant: from 15 to 25–29 MPa·s.

Keywords: epoxy resin, hardener, plasticizer, nanodiamond particles, TiO_2 and ZnO nanoparticles, adhesion, hardness, impact strength.

For citation: Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Increasing the resistance to mechanical influences and aggressive environments of epoxy coatings with nanoparticles of different nature. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 43–49 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-5.

Введение. Эпоксидные смолы (ЭС) в отвержденном состоянии имеют относительно небольшое число межцепных сшивок, находящихся на значительном расстоянии друг от друга, а поэтому участки цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью [1]. Вследствие этого антикоррозионные покрытия менее хрупкие при ударных и изгибающих нагрузках по сравнению с покрытиями из других смол. Кроме того, процесс отверждения ЭС не связан с выделением каких-либо летучих продуктов, поэтому образуются покрытия без вздутия и пор. Наличие в ЭС двух типов функциональных групп (эпоксидных и гидроксильных) позволяет их отверждать многими отвердителями – соединениями с аминогруппами, карбоксильными, ангидридными и другими функциональными группами. Наибольшее распространение получило отверждение ЭС соединениями аминного типа (алифатические, ароматические, гетероциклические амины и их производные). Такие покрытия отличаются хорошими механическими свойствами, химической стойкостью. Однако отверждение аминами имеет недостатки: токсичность аминов, большой экзотермический эффект, приводящий к местным перегревам и образованию внутренних напряжений в покрытиях. Частично эти недостатки устраняются при отверждении ЭС аддуктами

(продуктами взаимодействия избытка амина с эпоксидными олигомерами) или высокомолекулярными полиаминами [2].

Несмотря на то, что композиты на основе ЭС давно и широко применяются на практике [3], их исследования до сих пор продолжаются. Они направлены на совершенствование процесса отверждения различными отвердителями [4]; исследования влияния наполнителей на свойства композитов [5]; модификацию ЭС органическими соединениями [6]; армирование ЭС неорганическими волокнами [7]; оптимизацию полимерной матрицы эпоксидных композитов [8]; разработку математической модели реакции отверждения смолы ЭД-20 с отвердителем [9]; изучение адгезии волокон в эпоксидной матрице [10]. Делаются обобщения в виде обзора основ и стратегии антикоррозионных покрытий на базе эпоксидных смол. Однако исследования системы ЭС – наночастицы на сегодняшний день единичные [11]. Это предопределило цель данной работы: улучшение механических и антикоррозионных свойств эпоксидных покрытий по стали наночастицами разной природы; развитие гипотезы о механизме улучшения наночастицами свойств полимерных антикоррозионных покрытий.

Основная часть. Для получения нетоксичных эпоксидных композиций нами использован

новый отвердитель – канифолетерпеностирольно-малеиновый аддукт (КТСМА), получаемый из возобновляемого растительного сырья (рис. 1).

Для повышения устойчивости покрытий по стали к механическим воздействиям и агрессивным средам было актуальным провести наномодифицирование эпоксидных композиций наночастицами различной природы.

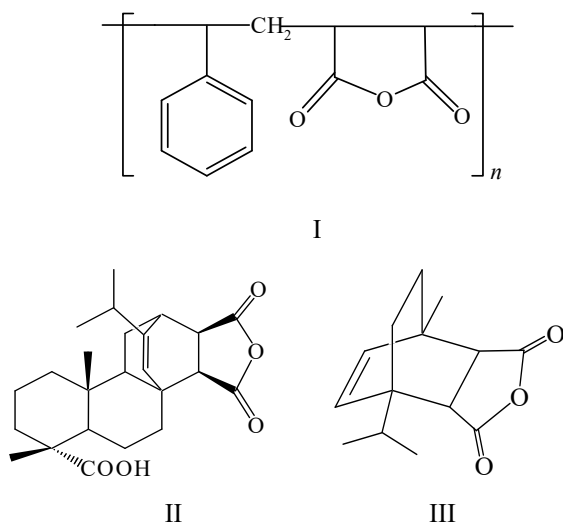


Рис. 1. Структурные формулы предполагаемых продуктов в отвердителе КТСМА:

- I – стиромаль; II – малеопимаровая кислота;
III – аддукт α -терпинена и малеинового ангидрида

Композиции готовились на основе эпоксидной смолы ЭД-20. В качестве отвердителя впервые использовали экологически безопасный продукт растительного происхождения КТСМА [12]. Состав аддукта КТСМА предположительно представляет собой многокомпонентные сплавы малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводов с малеиновым ангидридом, стирольно-малеинового аддукта и смоляных кислот, не реагирующих с малеиновым ангидридом. Аддукт КТСМА в своем составе имеет

функциональные ангидридные и карбоксильные группы, необходимые для взаимодействия с эпоксидными и гидроксильными группами эпоксидной смолы для образования пространственной химически сшитой структуры покрытия [13].

Модификаторы добавляли в количестве 0,005 мас. %; 0,01 мас. %; 0,02 мас. %. Композиции были модифицированы наночастицами АШ-А, УДА СП, TiO_2 , ZnO .

Характеристики наноматериалов НПЗ АО «Синта» АШ-А (ТУ РБ 100056180.003-2003); УДА (ТУ РБ 28619110.001-95) приведены в источнике [14]. Характеристики нанопорошка оксида цинка и диоксида титана (ООО «Томские нанопорошки») представлены в табл. 1.

Все составы наносили на предварительно подготовленные металлические подложки с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм. В состав лакокрасочных композиций входили эпоксидная смола ЭД-20, КТСМА и пластификатор, в качестве которого выступил ДЭГ-1. Было установлено, что оптимальное количество пластификатора ДЭГ-1 в композиции составило 7% от массы смолы. Для обеспечения стехиометрического соотношения между функциональными группами смолы и отвердителя их массовое соотношение составило 3 : 2. Для получения однородной массы при смешении смолы отвердитель КТСМА (твердое стекловидное вещество) растворяли в ацетоне при тщательном перемешивании. Формирование покрытия протекало в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 45 мин. Так как в качестве растворителя использовался ацетон, то все покрытия подвергались предварительной сушке в естественных условиях (20 ± 2)°C.

Твердость антикоррозионных покрытий определяли с помощью маятникового прибора в соответствии со стандартами ISO 1522–73 и ГОСТ 5233–89. Прочность антикоррозионных покрытий при ударе проводили согласно ГОСТ 4765–73. Адгезию методом решетчатых надрезов антикоррозионных покрытий осуществляли согласно ГОСТ 15140–78.

Таблица 1

Характеристики используемых наноматериалов

Характеристика	ZnO (ТУ 24.45.30-001-80071161-2020)	TiO_2 (ТУ 1791-003-36280340-2008)
Химическое наименование	Порошок оксида цинка	Порошок оксида титана
Химическая формула	ZnO	TiO_2
Фазовый состав	ZnO	Смесь фаз анатаз и рутил
Внешний вид и цвет	Однородный порошок без посторонних включений. Имеет широкое распределение частиц по размерам 40–90 нм. Цвет – белый	Индивидуальные частицы преимущественно сферической формы. Порошок имеет широкое распределение частиц по размерам 80–111 нм. Цвет – белый
Насыпная плотность, г/см ³	0,1–0,25	0,5–2,0
Площадь удельной поверхности, м ² /г	12–20	12,5

Динамическую вязкость антикоррозионных покрытий определяли на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV-II+Pro, принцип работы которого основан на измерении закручивания калиброванной пружины при вращении шпинделя в тестируемой жидкости с постоянной скоростью.

Изучено влияние состава композиций на физико-механические свойства с введенными наночастицами. В табл. 2 представлены физико-механические свойства антикоррозионных покрытий с наноматериалами.

Влияние наночастиц на свойства покрытий из эпоксидной смолы, отвержденной новым отвердителем КТСМА, очень сильное. Твердость покрытий возрастает с 0,1 отн. ед. до 0,28 отн. ед. при введении 0,02 мас. % АШ-А; до 0,71 отн. ед. при введении 0,02 мас. % УДА СП; до 0,80 отн. ед. при введении 0,005 мас. % TiO_2 и 0,02 мас. % ZnO . Причем максимальный эффект достигается действием меньшего количества частиц TiO_2 (0,005 мас. %) по сравнению с наночастицами ZnO (0,02 мас. %). Прочность при ударе возрастает с 30 см до 90 см под действием УДА СП (0,01 мас. %); TiO_2 (0,005 мас. %) и ZnO (0,02 мас. %).

Упрочнение композиции на основе ЭД-20 наночастицами Al_2O_3 и SrO_2 наблюдалось в работе [15].

Адгезия улучшается с 4 баллов до 3 под действием наночастиц: АШ-А и УДА СП; с 4 баллов до 1 для TiO_2 и ZnO .

Таким образом, наиболее эффективными наномодификаторами являются наночастицы оксидов цветных металлов TiO_2 и ZnO .

Для доказательства образования физических связей между функциональными группами ЭС и наночастицами была оценена динамическая вязкость смеси смолы с пластификатором без отвердителя. В эту смесь добавляли оптимальные количества изученных наночастиц. Установлен практически двукратный рост динамической вязкости при наномодификации этой смеси (рис. 2).

При этом наибольший рост динамической вязкости, а следовательно, и межмолекулярных взаимодействий достигается наночастицами оксидов цветных металлов TiO_2 и ZnO .

Установленный рост энергии межмолекулярных взаимодействий (через рост вязкости) в ЭС, содержащей ДЭГ-1, согласуется с гипотезой.

Наночастицы размером до 100 нм, имея на своей поверхности функциональные полярные группы и некомпенсированный электрический заряд, активно взаимодействуют с олигомерными молекулами ЭС по ее функциональным эпоксидным и гидроксильным группам, образуя пространственную систему физических связей дополнительно к химическим связям отвердителя и молекул ЭС.

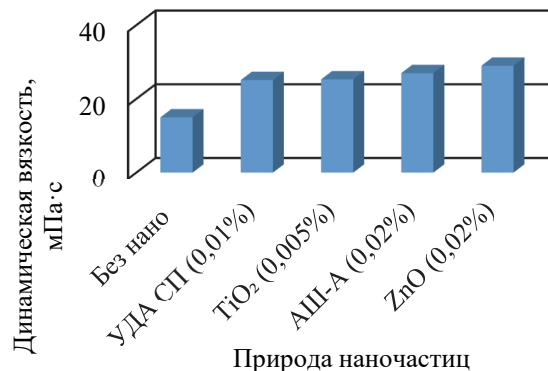


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от природы частиц

Можно предположить, что межмолекулярные взаимодействия усиливаются, плотность покрытия возрастает, а следовательно, растет и его твердость. Дополнительная эластичная физическая сетка выступает демпфером, принимает на себя механическую кинетическую энергию падающего бойка, и прочность покрытия при ударе сильно возрастает, что имеет важное практическое значение. Исходные металлические подложки содержали на поверхности естественный оксид железа, с которым могут взаимодействовать функциональные группы наносимой эпоксидной смолы ЭД-20 и активные поверхности наночастиц. Это важный фактор для усиления адгезии в системе металл – покрытие при обработке металла модифицированными (TiO_2 и ZnO) смолами, что подтверждается экспериментально (табл. 2).

Определение стойкости эпоксидных покрытий к статическому воздействию жидкостей проводили по ГОСТ 9.403–80 «Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей». Метод 1 – погружение, при котором образцы выдерживают в жидкости в течение заданного времени. Сущность метода заключается в определении внешнего вида и защитных свойств покрытий под воздействием жидкостей в течение заданного времени.

Испытания защитного покрытия на стойкость к воздействию агрессивных сред выполнялись в следующих жидкостях: дистиллированная вода; 3%-ный водный раствор хлорида натрия.

Пластины с покрытием после испытания оставляли на воздухе при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, через 4 ч проводили осмотр внешнего вида пленки невооруженным глазом. Покрытие должно быть без изменений. Испытания проводились при комнатной температуре. Осматривали образцы через каждые сутки.

В табл. 3 представлены результаты химической стойкости покрытий из смолы ЭД-20, модифицированной наночастицами.

Таблица 2

Физико-механические свойства защитных покрытий, модифицированных наночастицами

Физико-механические свойства	0%	ZnO, %			TiO ₂ , %			АШ-А, %			УДА СП, %		
		0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02
Твердость, отн. ед.	0,1	0,50	0,30	0,80	0,80	0,61	0,57	0,27	0,24	0,28	0,30	0,66	0,71
Адгезия, балл	4	2	1	1	1	1	1	3	3	3	4	3	3
Прочность при ударе, см	30	50	70	90	90	70	30	30	35	30	35	90	50

Таблица 3

Химическая стойкость покрытий смолы, модифицированной наночастицами

Показатель	УДА, %				TiO ₂ , %				ZnO, %			
	–	0,005	0,01	0,02	–	0,005	0,01	0,02	–	0,005	0,01	0,02
Стойкость к статическому воздействию при (20 ± 2)°С, сут, не менее:												
вода	5	5	8	7	5	9	8	8	5	6	7	8
3%-ный водный раствор NaCl	4	4	5	5	4	7	9	6	4	5	5	7
Адгезия, баллы	4	4	3	3	4	1	1	1	4	2	1	1

Из табл. 3 следует, что стойкость к действию воды возрастает при введении 0,005 мас. % наночастиц TiO₂ с 5 до 9 сут (на 80%), а в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с 4 до 9 сут (на 125% при концентрации TiO₂ 0,01 мас. %). При введении 0,02 мас. % TiO₂ стойкость снижается из-за частичной агломерации наночастиц. Адгезия при этом возрастает с 4 до 1 балла. Наномодификация покрытий частицами ZnO менее эффективна: водостойкость возрастает с 5 до 8 сут (на 60%) при содержании ZnO 0,02 мас. %, а в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с 4 до 7 сут (на 75%) при содержании ZnO 0,02 мас. % Адгезия улучшается с 4 до 1 балла. Большую эффективность TiO₂ по сравнению с ZnO можно объяснить большим поверхностным зарядом частиц TiO₂.

Наночастицы УДА также повышают антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий, но в меньшей мере, чем частицы оксидов цветных металлов. Водостойкость находится на уровне покрытий с 0,02 мас. % ZnO. Стойкость к 3%-ному водному раствору хлорида натрия возрастает всего лишь с 4 до 5 сут (на 25%), а адгезия улучшается всего лишь на 1 балл: с 4 до 3. Это можно связать с меньшей поверхностной энергией частиц УДА.

Таким образом, наночастицы TiO₂ и ZnO наиболее эффективно повышают антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий по стали.

Такая надмолекулярная структура по типу взаимопроникающих сеток препятствует диффузии агрессивной среды через пленку к поверхности металла, замедляет его коррозию. Кроме того, полярные группы на поверхности наночастиц взаимодействуют с оксидными группами металлов MeO, образовавшимися механической или химической подготовкой поверхности металла перед нанесением на него защитного покрытия. Так, наночастицы притягивают молекулы ЭС к поверхности металла. Поэтому наномодификация покрытий одновременно улучшает их адгезию к металлу, препятствуя развитию подпленочной коррозии.

Закключение. Наночастицы различной природы, вводимые в эпоксидную смолу ЭД-20 с ДЭГ-1, отвержденную КТСМА, существенно улучшают механические свойства антикоррозионных покрытий по стали: прочность при ударе, твердость, адгезию. Наиболее эффективными наноразмерными модификаторами, вводимыми в покрытия, являются наночастицы оксидов цветных металлов TiO₂ и ZnO.

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

Исследования выполнялись в рамках задания 4.2, ГБ 21-121 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биорхимия», подпрограмма «Лесохимия- 2».

Список литературы

1. Свистков А. Л., Елисеева А. Ю., Кондюрин А. В. Математическая модель реакции отверждения ЭД-20 с отвердителем ТЭАТ-1 // Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 1. С. 9–16.
2. Разработка коррозионностойких материалов с использованием эпоксидной смолы ЭД-20, модифицированной винифлексом / Зо У Хлаинг [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 10. С. 38–41.

3. Подготовка и характеристика механических свойств нанокомпозитов TiO_2 /эпоксидная смола методами дифференциальной сканирующей калориметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света / L. Merad [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 2019. № 1. С. 78–83.
4. Бормотов А. Н. Оптимизация полимерной матрицы эпоксидных композитов // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. № 1. 115 с.
5. Сызранцев В. В. Вариация свойств отвержденной эпоксидной смолы с наночастицами различных методов синтеза // Нанофизика и наноматериалы: сб. науч. тр. Междунар. симпоз., Санкт-Петербург, 23–24 ноября 2022 г. СПб., 2022. С. 280–285.
6. Ганзуленко О. У., Маскова М. С., Иванцова Н. Ю. Опыт применения наноразмерных покрытий в различных отраслях промышленности // Нанофизика и наноматериалы: сб. науч. тр. Междунар. симпоз., Санкт-Петербург, 23–24 ноября 2022 г. СПб., 2022. С. 87–92.
7. Помогайло А. Д., Розенберг А. С., Уфлянд И. Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 401 с.
8. Ли Х., Невилле К. Эпоксидные смолы // Энциклопедия полимеров. М.: Большая Советская энциклопедия, 1971. Т. 3. С. 992–1001.
9. Марголин В. И., Мироненко И. Г., Иванов А. А. Развитие нанотехнологий на основе нанокомпозитов. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2016. 190 с.
10. Влияние многократного отверждения на механические характеристики эпоксидной матрицы и ее адгезию к волокнам / П. М. Путилина [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. 2021. № 11. С. 12–19.
11. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2023. № 8. С. 25–29.
12. Радбиль А. Б., Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Разработка научно-прикладных основ глубокой и комплексной переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L. Минск: БГТУ, 2021. 312 с.
13. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Минск: БГТУ, 2020. 412 с.
14. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2021. № 6. С. 55–58.
15. Сызранцев В. В. Улучшение свойств полимерной эпоксидной матрицы добавками наноксидов алюминия и кремния // Цветные металлы. 2023. № 8. С. 34–38.

References

1. Svistkov A. L., Eliseeva A. Yu., Kondyurin A. V. Mathematical model of the curing reaction of ED-20 with the hardener TEAT-1. *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika* [Bulletin of the Perm University. Physics], 2019, no. 1, pp. 9–16 (In Russian).
2. Hlaing Zo U, Kostromina N. V., Kravchenko T. P., Mezhuiev Ya. O. Development of corrosion-resistant materials using epoxy resin ED-20 modified with vinylflex. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Klei. Sealants. Technologies], 2020, no. 10, pp. 38–41 (In Russian).
3. Merad L., Bouchaour M., Abbadie M. J., Benyoucef B. Preparation and characterization of mechanical properties of TiO_2 /epoxy resin nanocomposites by differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2019, no. 1, pp. 78–83 (In Russian).
4. Bormotov A. N. Optimization of the polymer matrix of epoxy composites. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International Research Journal], 2022, no. 1. 115 p. (In Russian).
5. Syzrantsev V. V. Variation of properties of cured epoxy resin with nanoparticles of different synthesis methods. *Nanofizika i nanomaterialy: sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnogo simpoziuma*. [Nanophysics and nanomaterials: collection of scientific papers of International Symposium]. St. Petersburg, 2022, pp. 280–285 (In Russian).
6. Ganzulenko O. Yu., Maskova M. S., Ivantsova N. Yu. Experience of nanosized coatings application in various industries. *Nanofizika i nanomaterialy: sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnogo simpoziuma* [Nanophysics and nanomaterials: collection of scientific papers of International Symposium]. St. Petersburg, 2022, pp. 87–92 (In Russian).
7. Pomogailo A. D., Rosenberg A. S., Uflyand N. E. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* [Metal nanoparticles in polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 2000, 401 p. (In Russian).
8. Lee H., Neville K. Epoxy resins. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Moscow, Bol'shaya Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1971, vol. 3, pp. 992–1001 (In Russian).
9. Margolin V. I., Mironenko I. G., Ivanov A. A. *Razvitiye nanotekhnologiy na osnove nanokompozitov* [Development of nanotechnology based on nanocomposites]. St. Petersburg, Izdatel'stvo SPbGETU LETI, Publ., 2016. 190 p. (In Russian).

10. Putilina P. M., Pigareva V. A., Gorbatkina Yu. A., Gorbunova I. Yu., Ivanova-Mumzhieva V. G., Kerber M. L., Korokhin R. A., Solodilov V. I. Influence of multiple curing on the mechanical characteristics of the epoxy matrix and its adhesion to fibers. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Klei. Sealants. Technologies], 2021, no. 11, pp. 12–19 (In Russian).

11. Prokopchuk N. R., Syrkov A. G., Klyuev A. Y., Laptik I. O. Improvement of mechanical properties of epoxy coatings on metal with nanoparticles of different nature. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2023, no. 8, pp. 25–29 (In Russian).

12. Radbil A. B., Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Razrabotka nauchno-prikladnykh osnov glubokoy i kompleksnoy pererabotki zhivitsy sosny obyknovennoy Pinus Silvestris L* [Development of scientific and applied fundamentals of deep and complex processing of oleoresin of common pine *Pinus Silvestris L*]. Minsk, BGTU Publ., 2021. 312 p. (In Russian).

13. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Novyye napravleniya pererabotki i ispol'zovaniya sosnovoy zhivitsy* [New directions of processing and use of pine sap]. Minsk, BGTU Publ., 2020. 412 p. (In Russian).

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

15. Syzrantsev V. V. Improving the properties of a polymer epoxy matrix with additives of aluminum and silicon nanoxides. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2023, no. 8, pp. 34–38 (In Russian).

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук 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@mail.com

Ключев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

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

Information about the authors

Prokopchuk Nicolay 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@mail.com

Klyuev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

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

Поступила 15.11.2023

УДК 676.085.4

Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Клюев, И. О. Лаптик

Белорусский государственный технологический университет

СНИЖЕНИЕ УСАДКИ И ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦАМИ TiO₂ и ZnO

Проведено модифицирование модельного состава ЗГВ-101 для точного литья металлических изделий по выплавляемым моделям наночастицами TiO₂ и ZnO. Разработана лабораторная технология введения в модельный состав наночастиц TiO₂ и ZnO производства ООО «Томские нанопорошки». Получены модельные составы с разными концентрациями наночастиц, мас. %: 0,005; 0,05; 0,1.

Разработка модельных составов с пониженной линейной усадкой является актуальной задачей, так как такие составы позволяют максимально приблизить размеры отливки к размерам готовой детали.

Установлено значительное снижение линейной усадки модельного состава наночастицами с 0,8% до 0,44% (0,005 мас. % TiO₂ и ZnO). Предложена гипотеза, объясняющая снижение усадки и повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101: наночастицы TiO₂ и ZnO, обладая энергетически активными поверхностями, взаимодействуют физически с карбоксильными и гидроксильными группами компонентов, входящих в состав ЗГВ-101. Образованная физическая сетка снижает подвижность молекулярных структур композита, повышает устойчивость его в температурно-силовых полях.

Установлено практически значимое повышение теплостойкости состава ЗГВ-101: температура размягчения возрастала с 54 до 61°C (0,005 мас. % TiO₂) и до 63°C (0,005 мас. % ZnO). Температура каплепадения по Уббеллоде поднималась с 80 до 87°C (0,005 мас. % TiO₂) и до 86°C (0,005 мас. % ZnO).

Ключевые слова: модельный состав, точное литье, выплавляемые модели, наночастицы TiO₂ и ZnO, температура размягчения, температура каплепадения по Уббеллоде, линейная усадка.

Для цитирования: Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Лаптик И. О. Снижение усадки и повышение теплостойкости модельного состава наночастицами TiO₂ и ZnO // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 50–54.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-6.

N. R. Prokopchuk, A. Yu. Klyuev, I. O. Laptik

Belarusian State Technological University

REDUCTION OF SHRINKAGE AND INCREASE OF HEAT RESISTANCE OF THE MODEL COMPOSITION BY TiO₂ and ZnO NANOPARTICLES

The modification of the model composition of ZGV-101 for precision casting of metal products according to smelted models with TiO₂ and ZnO nanoparticles was carried out. A laboratory technology for the introduction of TiO₂ and ZnO nanoparticles into the model composition produced by Tomsk Nanopowders LLC has been developed. Model compositions with different concentrations of nanoparticles, wt. %: 0.005; 0.05; 0.1 were obtained.

The development of model compositions with reduced linear shrinkage is an urgent task, since such compositions make it possible to bring the dimensions of the casting as close as possible to the dimensions of the finished part.

A significant decrease in the linear shrinkage of the model composition by nanoparticles from 0.8% to 0.44% (0.005 wt. %TiO₂ and ZnO). A hypothesis has been proposed to explain the decrease in shrinkage and increase in heat resistance of the model composition of ZGV-101: TiO₂ and ZnO nanoparticles, possessing energetically active surfaces, interact physically with the carboxyl and hydroxyl groups of components that make up ZGV-101. The formed physical grid reduces the mobility of the molecular structures of the composite, increases its stability in temperature and force fields.

An almost significant increase in the heat resistance of the composition of ZGV-101 was found: the softening temperature increased from 54°C to 61°C (0.005 wt. % TiO₂) and up to 63°C (0.005 wt. % ZnO). The drop-off temperature of the Ubbellode rises from 80°C to 87°C (0.005 wt. % TiO₂) and up to 86°C (0.005 wt. % ZnO).

Keywords: model composition, precision casting, moldable models, TiO₂ and ZnO nanoparticles, softening temperature, Ubbellode drop-off temperature, linear shrinkage.

For citation: Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Reduction of shrinkage and increase of heat resistance of the model composition by TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 50–54 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-6.

Введение. Возрастающие требования к металлургической и машиностроительной продукции стимулируют разработки новых высокоэффективных способов обработки металлов [1]. Метод литья по выплавляемым моделям благодаря преимуществу над другими способами изготовления отливок получил значительное распространение [2]. Он позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а иногда получить литую деталь без дополнительной обработки перед сборкой [3].

В настоящее время на рынке стран ЕАЭС присутствуют достаточно эффективные модельные составы, производимые фирмами США, Германии, России, Республики Беларусь [4]. Базовым вариантом нескольких типов модельных составов, выпускаемых на ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь, Республика Беларусь), является ЗГВ-101 [5]. Он уступает зарубежным аналогам по усадке и теплостойкости, но отличается от них меньшей стоимостью из-за использования в его составе доступных, недорогих компонентов. В работе [6] сформулированы основные требования к модельным составам отливок особо ответственного назначения: пониженная усадка, повышенная теплостойкость.

В работе [7] использовались в модельном составе фракции нано- и микрокерамических порошков в количестве от 2 до 74 мас. %, а также металлические порошки размером от 100 нм до 500 нм. Однако остаются неизвестными модельные составы с пониженной усадкой и повышенной теплостойкостью, содержащие сверхмалые количества нанодобавок. Недавно [8] нами установлено повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 наночастицами ультрадисперсного алмаза и алмазсодержащей шихты в сверхмалых количествах: 0,005–0,010 мас. %, что имеет практическое значение.

Основная часть. Целью исследования является создание модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям пониженной усадки и повышенной теплостойкости путем

связывания компонентов состава ЗГВ-101 дополнительными физическими взаимодействиями, создаваемыми наночастицами TiO_2 и ZnO , основываясь на их высокой некомпенсированной энергии поверхности [9].

Объектами исследования стали модульный состав (МС) ЗГВ-101, предназначенный для точного литья производства ОАО «Завод горного воска», а также нанопорошки оксида цинка и диоксида титана производства ООО «Томские нанопорошки», характеристика которых представлена в табл. 1.

Наночастицы в МС ЗГВ-101 вводились в количестве 0,005; 0,05; 0,1 мас. %.

Модельный состав предварительно нагревали на электрической плитке до температуры его плавления 110°C. Затем порциями добавляли расчетное количество наночастиц при непрерывном перемешивании расплава в течение 30 мин, что обеспечивало равномерное распределение наночастиц по всему объему композиции.

Линейную (технологическую) усадку определяли по изменению длины затвердевших образцов, изготовленных в виде брусков с сечением 4×10 мм и длиной 90 мм. Заливку модельных составов проводили без давления в формы из фторопласта при температуре 110°C. Измерение длины образцов выполняли через 24 ч после их затвердевания при 20°C электронным штангельциркулем марки F-5096PE3 (0–250 мм) с точностью до 0,001 мм. Погрешность оценки усадки не превышала 0,1%.

Линейную усадку МС определяли по формуле

$$U = (L_0 - L) / L_0 \cdot 100\%,$$

где U – усадка, %; L_0 – размер отливки при температуре затвердевания; L – размер отливки после остывания до комнатной температуры.

В ходе выполнения испытаний по определению линейной усадки были получены результаты, представленные на рис. 1.

Таблица 1

Характеристики используемых наноматериалов

Характеристика	ZnO (ТУ 24.45.30-001-80071161-2020)	TiO ₂ (ТУ 1791-003-36280340-2008)
Химическое наименование	Порошок оксида цинка	Порошок оксида титана
Химическая формула	ZnO	TiO ₂
Фазовый состав	ZnO	Смесь фаз анатаз и рутил
Внешний вид и цвет	Однородный порошок без посторонних включений. Имеет широкое распределение частиц по размерам 40–90 нм. Цвет – белый	Индивидуальные частицы преимущественно сферической формы. Порошок имеет широкое распределение частиц по размерам 80–11 нм. Цвет – белый
Насыпная плотность, г/см ³	0,1–0,25	0,5–2,0
Площадь удельной поверхности, м ² /г	12–20	12,5

На рис. 1 заметно существенное снижение усадки наномодифицированных составов: с 0,8 до 0,44% (при 0,005 мас. %); с 0,8 до 0,55% (при 0,05 мас. %); с 0,8 до 0,66% (при 0,1 мас. %). При этом значения усадки составов, содержащих TiO_2 и ZnO , практически одинаковы. Оптимальная концентрация 0,005 мас. %.

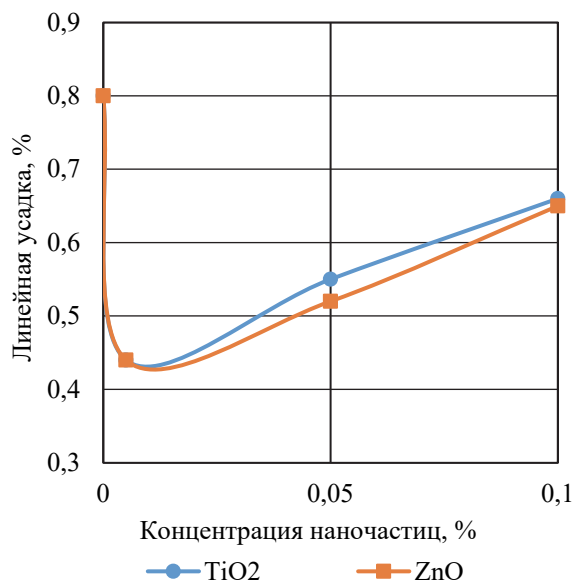


Рис. 1. Зависимость линейной усадки от концентрации наночастиц

Предложена гипотеза, объясняющая снижение усадки наночастицами состава ЗГВ-101: наночастицы, обладая энергетически активными поверхностями, физически взаимодействуют с карбоксильными и гидроксильными группами компонентов, входящих в состав ЗГВ-101. При увеличении содержания наночастиц свыше 0,1 мас. % в композициях нарушается равномерность их распределения по объему (из-за частичной агрегации избыточных частиц), снижается их взаимодействие с функциональными группами компонентов ЗГВ-101.

Образование физических связей между наночастицами и полярными группами компонентов состава ЗГВ-101 подтверждается полным сохранением достигнутого снижения усадки при многократных циклах плавления – затвердевание.

Теплостойкость МС оценивали по температурам размягчения (T_p) и каплепадения по Уббеллоде ($T_{\text{вб}}$).

Температуру размягчения (T_p) наномодифицированных и контрольного (немодифицированного) образцов определяли по ГОСТ 23863–79 на аппарате типа ИКАР. За температуру размягчения T_p принимали среднее арифметическое из четырех показаний термометра для каждого образца. Расхождения между наиболее отличающимися показаниями термометра не превышали 0,8°C.

Были получены результаты, представленные на рис. 2.

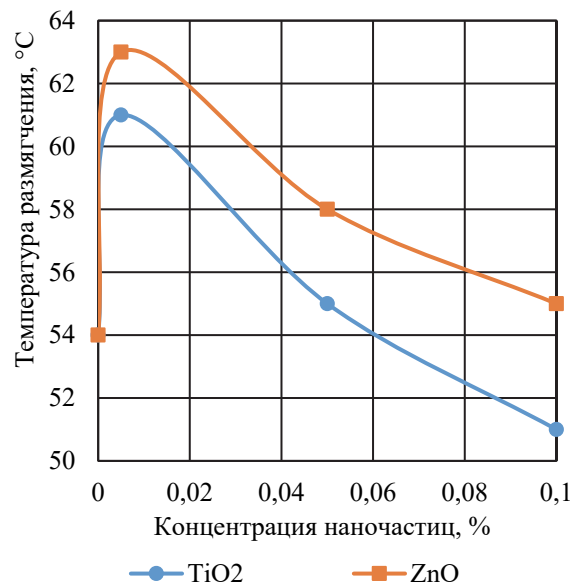


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения от концентрации наночастиц

При малых концентрациях TiO_2 (0,005 мас. %) наблюдается резкий рост температуры размягчения (61°C). Затем при 0,05 мас. % этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1 мас. % наблюдается снижение температуры размягчения на 4°C. Таким образом, оптимальной концентрацией наночастиц TiO_2 в ЗГВ-101 считается концентрация 0,005 мас. %

При малых концентрациях ZnO (0,005 мас. %) наблюдается резкий рост температуры размягчения (63°C). Затем при 0,05 мас. % этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1 мас. % наблюдается снижение температуры размягчения на 3°C. Таким образом, оптимальной концентрацией наночастиц ZnO в ЗГВ-101 считается концентрация 0,005 мас. %

Из рис. 2 видно, что при концентрации 0,005 мас. % TiO_2 наблюдается резкий рост температуры T_p .

Повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 при малых концентрациях наночастиц TiO_2 и ZnO имеет практическое значение: температура размягчения повышается на 7°C.

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса. Температуру каплепадения определяют по прибору Уббеллоде. Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашечку с отверстием в дне. За температуру каплепадения

по Уббеллоде принимали среднее арифметическое трех показаний термометра для каждого образца.

Зависимость температуры каплепадения по Уббеллоде МС ЗГВ-101 от концентрации наночастиц представлена на рис. 3.

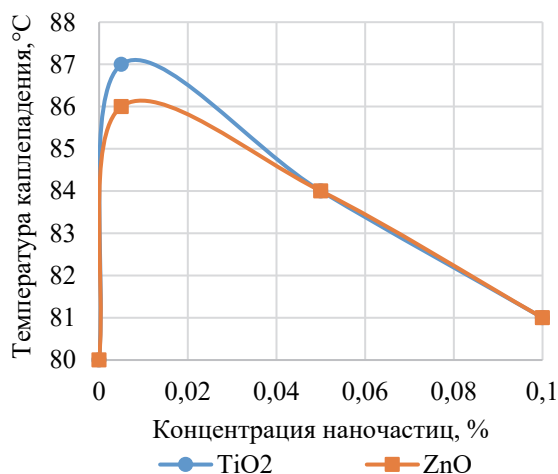


Рис. 3. Зависимость температуры каплепадения по Уббеллоде от концентрации наночастиц

Зависимости температуры размягчения (T_p) и температуры каплепадения по Уббеллоде ($T_{Уб}$) от концентрации наночастиц TiO_2 и ZnO по своему характеру схожи. В начале при малых концентрациях наночастиц TiO_2 (0,005 мас. %) наблюдается резкий рост температуры каплепадения по Уббеллоде (87°C). Затем при 0,05 мас. % этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1 мас. % наблюдается снижение температуры каплепадения по Уббеллоде на 3°C. Таким образом, оптимальной концентрацией наноалмазных частиц TiO_2 в ЗГВ-101 является концентрация наноразмерных частиц 0,005 мас. %

Достигнутое повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 при очень малых концентрациях наноалмазных частиц имеет практическое значение: температура размягчения и температура каплепадения по Уббеллоде возрастают на 6–7°C.

Высокая теплостойкость модельных составов особенно важна при производстве сверхточных деталей больших геометрических размеров во избежание потери формы модели, особенно при повышенных температурах воздуха в цеху, например, в жаркие летние дни.

Заключение. Линейная усадка МС ЗГВ-101 снижена на 45%, а его теплостойкость повышена на 7°C введением в него 0,005 мас. % наночастиц TiO_2 или ZnO . Высказана гипотеза о снижении усадки и повышении теплостойкости МС ЗГВ-101: наночастицы с полярными химическими группами на своей энергетически активной поверхности, взаимодействуя по карбоксильным и гидроксильным группам компонентов, входящих в состав модельного состава, образуют дополнительную физическую сетку, удерживающую компоненты в композиции и повышающие ее устойчивость в температурно-силовых полях.

При нагревании МС до температуры размягчения физические связи в основном разрушаются, а при его охлаждении они восстанавливаются, композиция затвердевает. Этот обратимый процесс можно осуществить несколько раз без потери достигнутых усадки и теплостойкости МС. Поэтому его использование возможно повторно для получения литых деталей, что повышает конкурентоспособность модифицированного состава ЗГВ-101.

Исследования выполнялись в рамках задания ГБ 21-171 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы».

Список литературы

1. Шалыгин Л. М., Сизяков В. М. Научная школа металлургов Санкт-Петербургского горного института (к 300-летию Санкт-Петербурга и 230-летию первого в Петербурге высшего учебного заведения) // Цветные металлы. 2003. № 7. С. 4–13.
2. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. ВУ 21222 / В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов. Оpubл. 2017.
3. Кончус Д. А., Сивенков А. В., Чиркова О. С. Влияние лазерной маркировки на свойства поверхности стали 08X18H10 // Металлообработка. 2018. № 4 (106). С. 21–27.
4. Болобов В. И., Кувшинкин С. Ю. Материаловедение: стали с особыми свойствами, цветные металлы, неметаллические материалы: учеб. пособие. СПб.: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2014. 94 с.
5. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Минск: БГТУ, 2020. 412 с.
6. Модификация наноалмазными частицами модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Нанопизика и наноматериалы: сб. науч. тр. Междунар. симпози., Санкт-Петербург, 24–25 ноября 2021 г. СПб., 2021. С. 234–239.
7. Сызранцев В. В. Улучшение свойств полимерной эпоксидной матрицы добавками наноксидов алюминия и кремния // Цветные металлы. 2023. № 8. С. 34–38.

8. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2023. № 8. С. 25–29.
9. Улучшение свойств покрытий по металлу наноалмазными частицами / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2021. № 6. С. 55–58.

References

1. Shalygin L. M., Sizyakov V. M. The Mining Institute's school of metallurgy (marking the 300th anniversary of Saint Petersburg and the 230th anniversary of the first institution of higher education launched in Petersburg). *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2003, no. 7, pp. 4–13 (In Russian).
2. Mulyarchik V. V., Danischevsky V. N., Konstantinov V. G. Model composition for precision casting and a method for its production. Patent BY 21222, 2006 (In Russian).
3. Konchus D. A., Sivenkov A.V., Chirkova O. S. Influence of laser marking on the properties of 08Kh18N10 steel surface. *Metalloobrabotka* [Metalworking], 2018, no. 4 (106), pp. 21–27 (In Russian).
4. Bolobov V. I., Kuvshinkin S. Yu. *Materialovedeniye: stali s osobymi svoystvami, tsvetnyye metally, nemetallicheskiye materialy* [Materials science: steels with special properties, non-ferrous metals, non-metallic materials]. St. Petersburg, Natsional'nyy mineral'no-syr'yevoy universitet "Gornyy", 2014. 94 p. (In Russian).
5. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Novyye napravleniya pererabotki i ispol'zovaniya osnovoy zhivitsy* [New directions of processing and use of pine resin]. Minsk, BGTU Publ., 2020. 412 p. (In Russian).
6. Prokopchuk N. R., Syrkov A. G., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Modification of Model Composition with Nanodiamond Particles for Precision Investment Casting. *Nanofizika i nanomaterialy: sbornik nauchnykh trudov Mezhdunarodnogo simpoziuma* [Nanophysics and nanomaterials: collection of scientific papers of International Symposium]. St. Petersburg, 2021, pp. 234–239 (In Russian).
7. Syzrantsev V. V. Improving the properties of a polymer epoxy matrix with additives of aluminum and silicon nanoxides. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2023, no. 8, pp. 34–38 (In Russian).
8. Prokopchuk N. R., Syrkov A. G., Klyuev A. Y., Laptik I. O. Improvement of mechanical properties of epoxy coatings on metal with nanoparticles of different nature. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2023, no. 8, pp. 25–29 (In Russian).
9. Prokopchuk N. R., Globa N. I., Laptik I. O., Syrkov A. G. Improving the properties of coatings on metal with nanodiamond particles. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2021, no. 6, pp. 55–58 (In Russian).

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук 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@mail.com

Клюев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

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

Information about the authors

Prokopchuk Nicolay 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@mail.com

Klyuev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor, the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

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

Поступила 13.12.2023

УДК 678.046

**Ж. С. Шашок¹, Е. П. Усс¹, О. А. Кротова¹, А. В. Лешкевич¹,
С. Н. Каюшников², А. Ю. Люштык²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²ОАО «Белшина»

ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ КОМБИНАЦИИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Определены технические свойства шинных резин, содержащих комбинацию технического углерода и кремнекислотного наполнителя. В качестве объектов исследования использованы эластомерные композиции на основе натурального каучука, содержащие высокоусиливающий технический углерод марки N347 и кремнекислотный наполнитель марки Perkasil-408. В рецептурах проводилась частичная замена 10,0 и 20,0 мас. ч. технического углерода на минеральный наполнитель при неизменном остальном составе резиновой смеси. Установлено, что введение кремнекислотного наполнителя приводит к получению эластомерных композиций с повышенной стойкостью к тепловому старению. При этом вулканизаты с 10,0 мас. ч. кремнекислотного наполнителя в меньшей степени подвержены воздействию повышенной температуры и кислорода воздуха по сравнению с другими резинами (изменение показателя прочности при растяжении резин с указанной дозировкой кремнезема составляет (–13%); относительного удлинения при разрыве (–12%), а для других исследуемых резин изменение показателя прочности при растяжении составляет (–17%) и (–15%), а изменение относительного удлинения при разрыве – (–22%) и (–19%). Частичная замена высокоусиливающего технического углерода на минеральный наполнитель Perkasil-408 повышает усталостную выносливость резин при многократном растяжении на 8,6–23,9%, а сопротивление разрастанию трещин в 2,08–2,26 раза. Выявленные особенности технических свойств резин обусловлены их особенностями пространственной структуры.

Ключевые слова: резина, наполнитель, технический углерод, кремнекислотный наполнитель, прочность, удлинение, усталостная выносливость.

Для цитирования: Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В., Каюшников С. Н., Люштык А. Ю. Технические свойства эластомерных композиций, содержащих комбинации наполнителей // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 55–60.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-7.

**Zh. S. Shashok¹, E. P. Uss¹, O. A. Krotova¹, A. V. Leshkevich¹,
S. N. Kayushnikov², A. Yu. Lyushtyk²**

¹Belarusian State Technological University

²JSC “Belshina”

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS CONTAINING FILLER COMBINATIONS

The technical properties of tire rubber containing a combination of carbon black and silica filler have been determined. The objects of study were elastomeric compositions based on natural rubber, containing high-reinforcement carbon black type N347 and silica filler type Perkasil-408. In the recipes, a partial replacement of 10.0 and 20.0 phr including carbon black for mineral filler with the rest of the composition of the rubber mixture unchanged. It has been established that the introduction of silica filler leads to the production of elastomeric compositions with increased resistance to heat aging. At the same time, vulcanizates with 10.0 phr by weight of silica are less susceptible to elevated temperatures and atmospheric oxygen compared to other rubbers (the change in the tensile strength of rubbers with the specified dosage of silica is (–13%); elongation at break (–12%), and for other rubbers studied, the change in tensile strength is (–17%) and (–15%), and the change in elongation at break is (–22%) and (–19%). Partial replacement of high-strengthening carbon black with the mineral filler Perkasil-408 increases the fatigue endurance of rubber under repeated stretching by 8.6–23.9%, and the resistance to crack propagation by 2.08–2.26 times. The identified features of the technical properties of rubber are due to their peculiarities of the spatial structure.

Keywords: rubber, filler, carbon black, silica filler, strength, elongation, fatigue endurance.

For citation: Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Kayushnikov S. N., Lyushtyk A. Yu. Investigation of the properties of elastomer compositions containing filler combinations. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 55–60 (In Russian).

DOI: 1052065/2520-2669-2024-277-7.

Введение. В эластомерных композициях различного назначения наиболее часто используются технический углерод и кремнекислотный наполнитель (ККН). Технический углерод способствует повышению прочности резин и их износостойкости, но вулканизаты с ним характеризуются высоким внутренним трением. В случае применения кремнезема внутреннее трение резин уменьшается, но при этом необходимо обеспечивать достаточную механическую прочность вулканизатов. В связи с этим при практическом использовании указанные два вида наполнителей часто вводятся в каучук вместе [1]. Комбинация диоксида кремния и технического углерода в составе резиновых смесей позволяет объединить преимущества каждого наполнителя [2]. Однако из-за плохой совместимости кремнезема и углеводорода каучука [3–5] с целью улучшения их взаимодействия разработаны основные направления, включающие использование связующего агента [6–8], поверхностную модификацию наполнителя [9–10] и химическую модификацию каучука [11, 12].

Эластомерная композиция, содержащая комбинацию наполнителей, характеризуется низким гистерезисом, хорошим сцеплением с мокрой дорогой, низким сопротивлением качению, что особенно важно для шинных протекторных резин [13–15].

Основная часть. Цель работы – определить влияние на технические свойства вулканизатов частичной замены технического углерода кремнекислотным наполнителем.

Объектом исследования являлись эластомерные композиции на основе натурального каучука, предназначенные для изготовления протекторных резин. В составе резиновой смеси использовался высокоусиливающий технический углерод марки N347 и кремнекислотный наполнитель марки Perkasil-408. В композициях с

ККН вводился каплинг-агент бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид (TESPT).

Упруго-прочностные характеристики образцов измеряли на разрывной машине Тензомер Т 220 DC согласно ГОСТ 270–75 [16]. Стойкость образцов к термическому старению в среде воздуха оценивали по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре 120°C в течение 16 ч, испытание проводили в соответствии с ГОСТ ISO 188–2013 [17].

Динамические свойства исследуемых резин оценивали по показателям усталостной выносливости резин при многократном растяжении в соответствии с ГОСТ 261–79 [18] и сопротивления разрастанию трещин при знакопеременном изгибе в соответствии с ГОСТ 9983–74 [19].

В процессе эксплуатации шины происходит ее разогрев, обусловленный внутренним трением и воздействием внешней среды.

Свойства резин изменяются во времени при температуре окружающей среды или изменяются с большей скоростью под действием тепла. Испытания на тепловое старение позволяют оценить изменение физических свойств вулканизатов при повышенных температурах, которые могут быть близки к температурам эксплуатации изделия [20].

В табл. 1 приведены результаты определения упруго-прочностных свойств исследуемых резин до и после теплового старения. Из представленных данных видно, что частичная замена высокоусиливающего технического углерода на кремнекислотный наполнитель позволяет получать резины, характеризующиеся более высокими показателями упруго-прочностных свойств до и после теплового старения. Следует отметить, что резины с 20,0 мас. ч. Perkasil-408 имеют наибольшие значения показателя прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве.

Таблица 1

Упруго-прочностные показатели исследуемых резин

Наполнитель	Показатели					
	Прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %		Изменение показателя прочности при растяжении, %	Изменение показателя относительного удлинения при разрыве, %
	до теплового старения	после теплового старения	до теплового старения	после теплового старения		
44 мас. ч. N347	25,5	21,1	500	390	–17	–22
34 мас. ч. N347 + 10 мас. ч. Perkasil-408	26,0	22,7	500	440	–13	–12
24 мас. ч. N347 + 20 мас. ч. Perkasil-408	27,1	23,0	580	470	–15	–19

Сравнительный анализ показателей изменения основных упруго-прочностных свойств после теплового старения продемонстрировал, что вулканизаты с 10,0 мас. ч. ККН в меньшей степени подвержены воздействию повышенной температуры и кислорода воздуха по сравнению с другими резинами. В данном случае для резины с указанной дозировкой кремнекислотного наполнителя изменение показателя прочности при растяжении составляет (–13%), а относительного удлинения при разрыве (–12%). В то же время для других исследуемых резин изменение показателя прочности при растяжении составляет (–17%) и (–15%), а изменение относительного удлинения при разрыве – (–22%) и (–19%). Выявленный характер изменения стойкости резин к тепловому старению обусловлен различиями пространственной структуры резин, формируемой в процессе вулканизации, а именно плотностью поперечного сшивания и природой поперечных связей [21].

Большинство резиновых изделий, в том числе и шины, в процессе эксплуатации испытывают многократные деформации – изгиб, растяжение, сдвиг, сжатие, а также совместное их действие. При отсутствии других видов воздействия циклические нагрузки могут приводить к усталостному разрушению резин [22]. Главной причиной разрушения резиновых изделий является разрастание трещин. Рост трещин под действием циклической нагрузки вызывает снижение усталостной выносливости. Усталостные трещины образуются в зонах с повышенным напряжением [23].

В табл. 2 приведены результаты исследования динамических свойств резин с различными наполнителями.

Таблица 2
Динамические свойства исследуемых резин

Наполнитель	N, тыс. циклов		R, тыс. циклов
	до теплового старения	после теплового старения	
44,0 мас. ч. N347	57,50	49,25	98,1
34,0 мас. ч. N347 + + 10,0 мас. ч. Perkasil-408	68,50	53,50	222,0
24,0 мас. ч. N347 + + 20,0 мас. ч. Perkasil-408	71,25	55,25	204,0

Примечание. N – усталостная выносливость резин, тыс. циклов; R – сопротивление разрастанию трещин, тыс. циклов.

На основании полученных данных установлено, что частичная замена технического углерода кремнекислотным наполнителем позволяет повысить усталостную выносливость резин при

растяжении на 19,1–23,9% (при испытании образцов резин до теплового старения) и на 8,6–12,8% (при испытании образцов резин после теплового старения). Изменение свойств вулканизатов при действии многократных циклических деформаций растяжения может быть обусловлено снижением гистерезисных потерь за счет использования минерального наполнителя [21].

Несколько иной характер изменения динамических свойств резин выявлен при определении стойкости к разрастанию трещин при многократном изгибе. В данном случае показатель сопротивления разрастанию трещин при частичной замене технического углерода на кремнезем также увеличивается (в 2,26 и 2,08 раза), при этом наибольший показатель сопротивления разрастанию трещин имеет резина, в которой осуществлена замена 10,0 мас. ч. технического углерода на Perkasil-408.

Установленный характер изменения динамических свойств резин в случае применения комбинации наполнителей может быть обусловлен различиями структуры резины, формируемой при вулканизации. При этом существенное влияние на усталостную выносливость оказывает характер поперечных связей. Очевидно, чем жестче и короче поперечные связи в сетке, чем сильнее они препятствуют перемещению элементов сетки и выравниванию внутренних напряжений, возникающих при деформациях, тем вероятнее возникновение критических напряжений в отдельных узлах сетки, завершающихся разрывом связи и образованием дефекта в данном месте. Чем подвижнее поперечные связи, чем менее они жестки, тем выше работоспособность сетки [21].

Если многократная деформация осуществляется в одном направлении (многократное растяжение, сжатие и т. д.) с постоянной заданной амплитудой при невысоких температурах, то акты перестройки лабильных полисульфидных связей «приспосабливаются» к одноосной деформации и дополнительная сетка укрепляет исходную в направлении действия внешней силы, вызывающей деформацию. Если же нагружение производится в режиме знакопеременных деформаций (изгиб, кручение и т. д.) и при повышенных температурах, то лабильность полисульфидных связей скажется отрицательно на работоспособности резин.

Относительно более быстрая перестройка связей при повышенных температурах приведет к образованию дополнительной сетки при деформации в одном направлении, что препятствует деформации в другом направлении. Это создает условия для неблагоприятного перераспределения внутренних напряжений и разрушения сетки [21].

Выявленные различия динамических свойств резин при различных условиях деформации, вероятно, связаны с количественным содержанием поперечных связей различной сульфидности в объеме эластомерной матрицы, что позволяет определять наиболее приемлемые соотношения наполнителей в составе резиновых смесей, обеспечивающие высокие упруго-динамические показатели резин при воздействии многократных циклических деформаций.

Заключение. Таким образом, установлено, что частичная замена высокоусиливающего технического углерода на кремнекислотный наполнитель в протекторных резинах позволяет полу-

чать вулканизаты, характеризующиеся повышенной стойкостью к тепловому старению и воздействию многократных циклических деформаций. При этом наилучшим комплексом свойств обладает композиция, содержащая наименьшую дозировку (10 мас. ч.) кремнекислотного наполнителя. В данном случае стойкость к тепловому старению увеличивается 1,13–1,30 раз, а динамические свойства в 1,12–2,26 раза в зависимости от вида нагружения. Выявленные особенности технических свойств резин обусловлены особенностями их пространственной структуры, формируемой в процессе вулканизации.

Список литературы

1. Rubber-silica nanocomposites obtained by in situ solgel method: Particle shape influence on the filler-filler and filler-rubber interactions / R. Scotti [et al.] // *Soft Matter*. 2012. Vol. 8. P. 2131–2143. DOI: 10.1039/c1sm06716h.
2. Silica-Reinforced Natural Rubber: Synergistic Effects by Addition of Small Amounts of Secondary Fillers to Silica-Reinforced Natural Rubber Tire Tread Compounds / S. Sattayanurak [et al.] // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019. P. 1–8. DOI: 10.1155/2019/5891051.
3. Choi S. S., Park B. H., Song H. Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica // *Polymers for Advanced Technologies*. 2004. Vol. 15, no. 3. P. 122–127. DOI: 10.1002/pat.421.
4. Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber / H. H. Hassan [et al.] // *Materials & Design*. 2012. Vol. 34. P. 533–540. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.05.005.
5. Каблов В. Ф., Аксёнов В. И. Современные тенденции применения каучуков и наполнителей в рецептуре резин // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2018. № 3. С. 24–34. DOI: 10.24411/2071-8268-2018-10305.
6. Comparison of structure and properties of two styrene-butadiene rubbers filled with carbon black, carbon-silica dual-phase filler, and silica / J. H. Ma [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*. 2013. Vol. 86, no. 4. P. 664–678. DOI: 10.5254/rct.13.87956.
7. Synergistic effect of carbon black and carbon-silica dual phase filler in natural rubber matrix / X. Xiong [et al.] // *Polymer Composites*. 2014. Vol. 35, no. 8. P. 1466–1472. DOI: 10.1002/pc.22800.
8. Impacts of filler covalent and non-covalent modification on the network structure and mechanical properties of carbon-silica dual phase filler/natural rubber / J. Y. Wang [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. 2015. Vol. 26, no. 9. P. 1168–1175. DOI: 10.1002/pat.3550.
9. Shanmugaraj A. M., Bhowmick A. K. Rheological properties of styrene-butadiene rubber filled with electron beam modified surface treated dual phase fillers // *Radiation Physics and Chemistry*. 2004. Vol. 69, no. 1. P. 91–98. DOI: 10.1016/S0969-806X(03)00331-1.
10. The mechanism of carbon-silica dual phase filler modified by ionic liquid and its reinforcing on natural rubber / J. Y. Wang [et al.] // *Polymer Composites*. 2015. Vol. 36, no. 9. P. 1721–1730. DOI: 10.1002/pc.23083.
11. Zaeimoedin T. Z., Kamal M. M. Processability behaviour of dual filler systems reinforced epoxised natural rubber // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 974. P. 195–198. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.974.195.
12. Properties of epoxidized natural rubber tread compound: The hybrid reinforcing effect of silica and silane system / S. S. Sarkawi [et al.] // *Polymers and Polymer Composites*. 2016. Vol. 24, no. 9. P. 775–782. DOI: 10.1177/096739111602400914.
13. Correlation of filler networking with reinforcement and dynamical properties of SSBR/carbon black/silica composites / W. J. Feng [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*. 2015. Vol. 88, no. 4. P. 676–689. DOI: 10.5254/rct.15.84881.
14. Natural rubber based composites comprising different types of carbon-silica hybrid fillers. comparative study on their electric, dielectric and microwave properties, and possible applications / A. A. Al-Ghamdi [et al.] // *Materials Sciences and Applications*. 2016. Vol. 7, no. 6. P. 295–306. DOI: 10.4236/msa.2016.76027.
15. Analysis of effect of modification of silica and carbon black co-filled rubber composite on mechanical properties / X. Wang [et al.] // *e-Polymers*. 2021. Vol. 21, no. 1. P. 279–288. DOI: 10.1515/epoly-2021-0034.

16. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Стандартиформ, 1975. 29 с.
17. Резина и термоэластопласты. Испытания на ускоренное старение и теплостойкость: ISO 188–2013. М.: Стандартиформ, 2014. 24 с.
18. Резина. Методы определения усталостной выносливости при многократном растяжении: ГОСТ 261–79. М.: Стандартиформ, 1979. 25 с.
19. Резина. Методы испытаний на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой: ГОСТ 9983–74. М.: Стандартиформ, 1974. 8 с.
20. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: НОТ, 2010. 620 с.
21. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
22. Резниченко С. В., Морозова Ю. Л. Большой справочник резинщика: в 2 ч. М.: Техинформ, 2012. Ч. 1: Каучуки и ингредиенты. 744 с.
23. Марк Дж., Эрман Б., Эйрич Ф. Каучук и резина. Наука и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 768 с.

References

1. Scotti R., Wahba L., Crippa M. Rubber-silica nanocomposites obtained by in situ sol-gel method: Particle shape influence on the filler-filler and filler-rubber interactions. *Soft Matter*, 2012, vol. 8, pp. 2131–2143. DOI: 10.1039/c1sm06716h.
2. Sattayanurak S., Noordermeer J., Sahakaro K., Kaewsakul W. Silica-Reinforced Natural Rubber: Synergistic Effects by Addition of Small Amounts of Secondary Fillers to Silica-Reinforced Natural Rubber Tire Tread Compounds. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 2019, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2019/5891051.
3. Choi S. S., Park B. H., Song H. Influence of filler type and content on properties of styrene-butadiene rubber (SBR) compound reinforced with carbon black or silica. *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, vol. 15, no. 3, pp. 122–127. DOI: 10.1002/pat.421.
4. Hassan H. H., Ateia E. E., Darwish N. A., Halim S. Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber. *Materials & Design*, 2012, vol. 34, pp. 533–540. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.05.005.
5. Kablov V. F., Aksenov V. I. Modern trends in the use of rubbers and fillers in rubber formulations. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov* [Industrial production and use of elastomers], 2018, no. 3, pp. 24–34. DOI: 10.24411/2071-8268-2018-10305 (In Russian).
6. Ma J. H., Zhao S. H., Zhang L. Q., Wu Yo. Comparison of structure and properties of two styrene-butadiene rubbers filled with carbon black, carbon-silica dual-phase filler, and silica. *Rubber Chemistry and Technology*, 2013, vol. 86, no. 4, pp. 664–678. DOI: 10.5254/rct.13.87956.
7. Xiong X., Wang J., Jia H., Ding L. Synergistic effect of carbon black and carbon-silica dual phase filler in natural rubber matrix. *Polymer Composites*, 2014, vol. 35, no. 8, pp. 1466–1472. DOI: 10.1002/pc.22800.
8. Wang J., Jia H., Ding L., Xiong X. Impacts of filler covalent and non-covalent modification on the network structure and mechanical properties of carbon-silica dual phase filler/natural rubber. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, vol. 26, no. 9, pp. 1168–1175. DOI: 10.1002/pat.3550.
9. Shanmugaraj A. M., Bhowmick A. K. Rheological properties of styrene-butadiene rubber filled with electron beam modified surface treated dual phase fillers. *Radiation Physics and Chemistry*, 2004, vol. 69, no. 1, pp. 91–98. DOI: 10.1016/S0969-806X(03)00331-1.
10. Wang J. Y., Jia H., Ding L., Xiong X., Gong X. The mechanism of carbon-silica dual phase filler modified by ionic liquid and its reinforcing on natural rubber. *Polymer Composites*, 2015, vol. 36, no. 9, pp. 1721–1730. DOI: 10.1002/pc.23083.
11. Zaeimoedin T. Z., Kamal M. M. Processability behaviour of dual filler systems reinforced epoxided natural rubber. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 974, pp. 195–198. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.974.195.
12. Sarkawi S. S., Aziz A. K., Abd-Rahim R., Ghani R. A. Properties of epoxidized natural rubber tread compound: The hybrid reinforcing effect of silica and silane system. *Polymers and Polymer Composites*, 2016, vol. 24, no. 9, pp. 775–782. DOI: 10.1177/096739111602400914.
13. Feng W., Tang Zh., Weng P., Guo B. Correlation of filler networking with reinforcement and dynamical properties of SBR/carbon black/silica composites. *Rubber Chemistry and Technology*, 2015, vol. 88, no. 4, pp. 676–689. DOI: 10.5254/rct.15.84881.
14. Al-Ghamdi A. A., Al-Hartomy O. A., Al-Solamy F. R., Dishovsky N., Mihaylov M., Malinova P., Atanasov N. Natural rubber based composites comprising different types of carbon-silica hybrid fillers. comparative study on their electric, dielectric and microwave properties, and possible applications. *Materials Sciences and Applications*, 2016, vol. 7, no. 6, pp. 295–306. DOI: 10.4236/msa.2016.76027.

15. Wang X., Wu L., Yu H., Xiao T., Li H., Yang J. Analysis of effect of modification of silica and carbon black co-filled rubber composite on mechanical properties. *e-Polymers*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 279–288. DOI: 10.1515/epoly-2021-0034.
16. GOST 270–75. Rubber. Method for determining tensile elastic strength properties. Moscow, Standartinform Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
17. ISO 188–2013. Rubber and thermoplastic elastomers. Accelerated aging and heat resistance tests. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 24 p. (In Russian).
18. GOST 261–79. Rubber. Methods for determining fatigue endurance under repeated stretching. Moscow, Standartinform Publ., 1979. 25 p. (In Russian).
19. GOST 9983–74. Rubber. Test methods for repeated longitudinal bending of specimens with a straight groove. Moscow, Standartinform Publ., 1974. 8 p. (In Russian).
20. Dik Dzh. S. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroyeniye i ispytaniya* [Rubber technology: formulation development and testing]. St. Petersburg, NOT Publ., 2010. 620 p. (In Russian).
21. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).
22. Reznichenko S. V., Morozova Yu. L. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika* [Great reference book for rubber workers], part 1: Rubbers and ingredients. Moscow, Tekhinform Publ., 2012. 744 p. (In Russian).
23. Mark Dzh., Erman B., Eyrich F. *Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya* [Rubber and rubber. Science and technology]. Dolgoprudny, Intellect Publ., 2011. 768 p. (In Russian).

Информация об авторах

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

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Лешкевич Анастасия Владимировна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nastyonke@mail.ru

Каюшников Сергей Николаевич – кандидат технических наук, начальник инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: ksn@belshina.by

Люштык Андрей Юрьевич – главный химик, начальник лаборатории. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: lyushtykayu@belshina.by

Information about the authors

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

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

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Liashkevich Anastasiya Vladimirovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastyonke@mail.ru

Kayushnikov Sergey Nikolayevich – PhD (Engineering), Head of Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: ksn@belshina.by

Lyushtyk Andrey Yur'yevich – Chief Chemist, Head of the Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: lyushtykayu@belshina.by

Поступила 05.12.2023

УДК 678.046

**А. В. Лешкевич¹, Ж. С. Шашок¹, Е. П. Усс¹, О. А. Кротова¹,
О. В. Карманова², А. А. Голякевич²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Воронежский государственный университет инженерных технологий

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КОМПЛЕКСНЫМ АКТИВАТОРОМ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Исследованы технологические свойства резиновых смесей, содержащих различные активаторы вулканизации. В качестве объектов исследования выступали эластомерные композиции на основе натурального каучука и бутадиен-стирольного каучука, в которых осуществлялась равнозначная замена промышленного активатора вулканизации оксида цинка на новые комплексные активаторы вулканизации. В работе использовались новые комплексные активаторы вулканизации в виде сплава стеариновой кислоты, бентонита и оксида цинка в различных соотношениях минеральных составляющих, полученных при температурах 70, 90 и 110°C. Установлено, что применение исследуемых активаторов вулканизации взамен цинковых белил в составе резиновых смесей на основе НК приводит к снижению (на 10,1–23,3%) показателя вязкости по Муни, улучшению релаксационных процессов (коэффициент релаксации напряжений увеличивается до 1,1 раз), протекающих в объеме эластомерной матрицы, а также снижению (до 1,6 раз при 143°C и до 1,7 раз при 153°C) времени достижения оптимальной степени вулканизации. При установлении влияния комплексных активаторов вулканизации на технологические свойства резиновых смесей на основе СКС-30АРК не выявлено существенных различий в пластоэластических и релаксационных показателях по сравнению с композицией, содержащей ZnO, при этом установлено снижение до 17,5% показателя оптимума вулканизации при 153°C.

Ключевые слова: натуральный каучук, бутадиен-стирольный каучук, резиновая смесь, бентонит, оксид цинка, вязкость по Муни, релаксация напряжений, кинетика вулканизации.

Для цитирования: Лешкевич А. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Карманова О. В., Голякевич А. А. Технологические свойства эластомерных композиций с комплексным активатором вулканизации // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 61–67.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-8.

**A. V. Leshkevich¹, Zh. S. Shashok¹, E. P. Uss¹, O. A. Krotova¹,
O. V. Karmanova², A. A. Golyakevich²**

¹Belarusian State Technological University

²Voronezh State University of Engineering Technologies

TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS WITH COMPLEX VULCANIZATION ACTIVATOR

The technological properties of rubber mixtures containing various vulcanization activators have been studied. The objects of research were elastomeric compositions based on natural rubber and styrene-butadiene rubber, in which the industrial vulcanization activator zinc oxide was equivalently replaced with new complex vulcanization activators. The work used new complex vulcanization activators in the form of an alloy of of stearic acid, bentonite and zinc oxide in various ratios of minerals, obtained at temperatures of 70, 90 and 110°C. It has been established that the use of the studied vulcanization activators instead of zinc white in the composition of rubber compounds based on NR leads to a decrease (by 10.1–23.3%) in the Mooney viscosity index, an improvement in relaxation processes (the stress relaxation coefficient increases to 1.1 times) occurring in the volume of the elastomeric matrix, as well as a decrease (up to 1.6 times at 143°C and up to 1.7 times at 153°C) in the time to achieve the optimal degree of vulcanization. When establishing the influence of complex vulcanization activators on the technological properties of rubber compounds based on SBR, no significant differences were revealed in plastoelastic and relaxation indicators compared to a composition containing ZnO, while a decrease to 17.5% in the optimum vulcanization index was established when 153°C.

Keywords: natural rubber, styrene-butadiene rubber, rubber compound, bentonite, zinc oxide, Mooney viscosity, stress relaxation, vulcanization kinetics.

For citation: Leshkevich A. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Karmanova O. V., Golyakevich A. A. Technological properties of elastomer compositions with complex

vulcanization activator. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 61–67 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-8.

Введение. В настоящее время прослеживается отчетливая тенденция увеличения загрязнения окружающей среды вследствие интенсивной техногенной деятельности человека. Особенно опасными являются продукты химической и нефтехимической промышленности, в том числе органические ускорители серной вулканизации каучуков, которые подвергаются фотохимическим превращениям с образованием нитрозоаминов, являющихся сильными канцерогенными веществами, выделяющимися в воздушную и водную среды после сублимации в процессах хранения ускорителей на складах и после миграции из резин при эксплуатации, обслуживании, ремонте и хранении изделий [1]. Частицы, образующиеся при истирании шины, состоят примерно на 61% из каучука, 29% – из технического углерода и на 10% – из химикатов и технологических добавок. Эти частицы являются существенным источником канцерогенных веществ различных классов [2]. В борьбе с загрязнением окружающей среды особая роль отводится снижению накопления тяжелых металлов, одним из которых является цинк. Несмотря на то, что цинк – важный биоэлемент, его поступление в организм в повышенных количествах вызывает нарушения функционального состояния отдельных органов и систем.

С апреля 2004 г. Европейский союз объявил оксид цинка (ZnO) опасным для окружающей среды. С экологической точки зрения содержание ZnO в изделиях должно быть настолько низким, насколько это возможно [3].

Несмотря на то, что оксид цинка признан лучшим активатором вулканизации, сейчас возникает все больше беспокойств по его влиянию на окружающую среду и организм человека. Это связано с тем, что в процессе производства, в течение использования резиновых изделий (в том числе шин), в процессе утилизации, например через выщелачивание в участках закапывания мусора происходит выброс оксида цинка в окружающую среду. Еще не найдено вещество, способное полностью заменить собой оксид цинка, при этом не уступающее ему по функциональным свойствам [4].

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по применению соединений различных классов в качестве вулканизирующих систем и механизму их действия, выявлен ряд общих закономерностей, связывающих особенности вулканизационных структур с физико-механическими свойствами резин [5–10]. Однако недостаточно полно освещены вопросы

создания и использования в эластомерных композициях активаторов вулканизации со сниженным содержанием оксида цинка, улучшающих экологические параметры, а также технологические и технические свойства эластомерных композиций на их основе.

Основная часть. Цель работы – установить влияние новых комплексных активаторов вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка на технологические свойства эластомерных композиций.

В качестве объектов исследования применялись резиновые смеси, содержащие различные по составу и свойствам комплексные активаторы вулканизации в виде сплава стеариновой кислоты, бентонита и оксида цинка, полученного при разных температурах $T_{\text{компл}}$ в соотношениях:

– при $T_{\text{компл}} = 70^\circ\text{C}$: 80 : 20; 60 : 40; 40 : 60 и 20 : 80;

– при $T_{\text{компл}} = 90^\circ\text{C}$: 70 : 30; 50 : 50 и 30 : 70;

– при $T_{\text{компл}} = 110^\circ\text{C}$: 80 : 20; 60 : 40; 40 : 60 и 20 : 80.

При этом содержание стеариновой кислоты при синтезе всех опытных активаторов было постоянным.

Исследования осуществлялись с использованием модельных рецептов (табл. 1) на основе натурального каучука НК и бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК.

Таблица 1

Рецептуры исследуемых резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Резиновая смесь на основе / содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	
	НК	СКС-30АРК
НК	100,00	–
СКС-30АРК	–	100,00
Сера	2,25	1,75
Акселератор TBBS	0,70	1,00
Оксид цинка	5,00	3,00
Стеариновая кислота	2,00	1,00

В опытных резиновых смесях осуществлялась равнозначная замена оксида цинка на исследуемые активаторы вулканизации.

Определение вязкостных и релаксационных показателей резиновых смесей проводилось на роторном вискозиметре MV 2000 по ГОСТ Р 54552–2011 [11]. Исследование кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций осуществлялось по кривым, полученных

на виброреометре ODR2000 в соответствии с ГОСТ 12535–84 [12] при температурах 143 и 153°С в течение 60 и 45 мин в случае СКС-30АРК и в течение 45 и 30 мин для НК соответственно.

Одним из важнейших методов оценки технологических свойств резиновых смесей является определение их вязкости по Муни [13]. Вязкость резиновых смесей служит мерой усилия, которое необходимо приложить к материалу для осуществления течения его с заданной скоростью на той или иной стадии процесса [14–15]. В табл. 2 представлены результаты исследования вязкости по Муни анализируемых эластомерных композиций.

Таблица 2

Вязкость по Муни анализируемых эластомерных композиций

Наименование активатора вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	Резиновая смесь на основе / Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	
		НК	СКС-30АРК
Оксид цинка		22,7	45,1
$T_{\text{компл}} = 70^{\circ}\text{C}$			
Бентонит : ZnO	80 : 20	17,4	43,1
	60 : 40	17,8	42,5
	40 : 60	18,3	43,6
	20 : 80	19,6	43,5
$T_{\text{компл}} = 90^{\circ}\text{C}$			
Бентонит : ZnO	70 : 30	18,2	44,1
	50 : 50	19,5	43,7
	30 : 70	20,4	44,2
$T_{\text{компл}} = 110^{\circ}\text{C}$			
Бентонит : ZnO	80 : 20	18,7	42,9
	60 : 40	19,1	44,0
	40 : 60	20,0	44,0
	20 : 80	20,3	44,4

Из представленных данных видно, что замена широко применяемого в промышленности оксида цинка на исследуемые компоненты приводит к снижению показателя вязкости по Муни резиновых смесей на основе натурального каучука. Так, для смеси, содержащей только ZnO, данный показатель равен 22,7 усл. ед. Муни, а для композиций со всеми исследуемыми активаторами вулканизации значение вязкости находится в пределах 17,4–20,4 усл. ед. Муни. Следует отметить, что увеличение содержания оксида цинка в исследуемых активаторах вулканизации приводит к увеличению показателя вязкости по Муни резиновых смесей. Так, значение данного показателя для композиции с Бентонит : ZnO ($T_{\text{компл}} = 70^{\circ}\text{C}$) в соотношении 80 : 20, составляет 17,4 усл. ед. Муни, а для смеси с Бентонит : ZnO ($T_{\text{компл}} = 70^{\circ}\text{C}$) в соотношении 20 : 80 – 19,6 усл. ед. Муни. Аналогичная зависимость выявлена и для других компонентов, полученных при температуре 90 и 110°С.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что при введении в эластомерные композиции на основе СКС-30АРК исследуемых активаторов вулканизации наблюдается незначительное (до 5,8%) снижение вязкости по Муни резиновых смесей. Композиция, содержащая в своем составе оксид цинка, имеет значение показателя вязкости по Муни – 45,1 усл. ед. Муни, а для всех исследуемых композиций значение данного показателя находится в пределах от 42,5 до 44,4 усл. ед. Муни.

Таким образом, установлено, что введение комплексных активаторов вулканизации в эластомерные композиции на основе НК приводит к снижению показателя вязкости по Муни резиновых смесей (на 10,1–23,3%). В то же время применение новых активаторов с пониженной дозировкой оксида цинка в эластомерных композициях на основе СКС-30АРК в меньшей степени оказывает влияние на вязкость по Муни резиновых смесей по сравнению с композициями на основе НК, что может быть обусловлено различиями в структуре каучуков.

Специфику переработки каучуков и резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства, проявляющиеся в развитии высокоэластических деформаций, нарастающих до максимума и реализующих структурную релаксацию напряжений [16]. Показатели релаксации напряжений исследуемых эластомерных композиций приведены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели релаксации напряжений исследуемых резиновых смесей

Наименование активатора вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	Резиновая смесь на основе / Показатели релаксации резиновых смесей			
		НК		СКС-30АРК	
		$\text{tg}\alpha'$	$K_p, \%$	$\text{tg}\alpha'$	$K_p, \%$
Оксид цинка		-0,739	62,5	-0,533	53,2
$T_{\text{компл}} = 70^{\circ}\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	-0,863	65,8	-0,540	54,8
	60 : 40	-0,814	67,2	-0,565	53,4
	40 : 60	-0,789	66,9	-0,516	53,9
	20 : 80	-0,765	67,4	-0,538	54,1
$T_{\text{компл}} = 90^{\circ}\text{C}$					
Бентонит : ZnO	70 : 30	-0,999	64,8	-0,527	53,7
	50 : 50	-0,844	70,3	-0,532	53,1
	30 : 70	-0,767	65,7	-0,525	53,2
$T_{\text{компл}} = 110^{\circ}\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	-0,923	68,4	-0,552	54,1
	60 : 40	-0,906	62,8	-0,540	53,0
	40 : 60	-0,754	68,0	-0,510	53,9
	20 : 80	-0,744	70,9	-0,514	53,2

Примечание. $\text{tg}\alpha'$ – тангенс угла наклона касательной к графику релаксации через 1 с после остановки ротора; K_p – коэффициент релаксации напряжений.

Из таблицы видно, что замена оксида цинка на опытные цинкосодержащие активаторы вулканизации увеличивает скорость релаксации в резиновых смесях на основе НК. В данном случае значение тангенса угла наклона касательной для эластомерной композиции с ZnO равен $-0,739$, коэффициент релаксации составляет $62,5\%$, а для смесей, содержащих исследуемые активаторы вулканизации, значение K_p находится в пределах $62,8-70,9\%$, а максимальное значение $tg\alpha'$, равное $-0,999$, выявлено для композиции, содержащей бентонит : ZnO ($T_{\text{компл}} = 90^\circ\text{C}$) в соотношении 70 : 30. Следует отметить, что увеличение содержания оксида цинка в исследуемых активаторах вулканизации в составе резиновых смесей приводит к снижению скорости релаксации напряжений в объеме эластомерной матрицы, о чем свидетельствуют значения тангенса угла наклона касательной к графику релаксации.

Результаты исследований показали, что введение комплексных активаторов вулканизации в резиновые смеси на основе СКС-30АРК не оказывает значительного влияния на релаксационные процессы, протекающие в объеме эластомерной матрицы. Так, значения показателей K_p и $tg\alpha'$ для смеси с оксидом цинка составляют $53,2\%$ и $-0,533$, в то время как для композиций с исследуемыми активаторами значения данных величин находятся в пределах $53,0-54,8\%$ и от $-0,510$ до $-0,565$ соответственно. Такой характер свойств, вероятно, связан со структурой каучука, что может обуславливать нивелирование действия цинкосодержащих компонентов в объеме полимера. В данном случае наличие объемного заместителя в структуре бутадиен-стирольного каучука может являться определяющим фактором, влияющим на релаксационные процессы, протекающие в объеме эластомерных композиций [17, 18].

Вулканизация является завершающим процессом производства резиновых изделий, во многом определяющим их поведение при эксплуатации [14]. Уже при изготовлении смесей сера, ускорители и жирные кислоты сорбируются на поверхности дисперсных частиц оксида цинка и в результате взаимодействия их друг с другом возникают, с одной стороны, действительные агенты вулканизации, а с другой – соли жирных кислот, которые являются поверхностно-активными веществами для исследуемой системы. Определение кинетических параметров вулканизации позволяет оценить влияние различных ингредиентов на изменение свойств эластомерных композиций в процессе формирования пространственной сетки вулканизата. Оптимум вулканизации, или оптимальное время вулканизации (t_{90}), – это наименьшая продолжительность вулканизации, за которую

достигаются оптимальные показатели основных физико-механических свойств [19, 20].

В табл. 4 представлены результаты определения оптимума вулканизации резиновых смесей на основе натурального каучука НК и бутадиен-стирольного каучука СКС-30АРК в зависимости от температуры получения активатора вулканизации и соотношения в нем бентонита и ZnO.

Таблица 4

Оптимальное время вулканизации исследуемых резиновых смесей

Наименование активатора вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	Резиновая смесь на основе / Оптимальное время вулканизации, мин			
		НК		СКС-30АРК	
		143°C× ×45 мин	153°C× ×30 мин	143°C× ×60 мин	153°C× ×45 мин
Оксид цинка		17,6	10,3	54,6	37,1
$T_{\text{компл}} = 70^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	10,7	6,2	52,4	31,1
	60 : 40	15,2	8,5	52,6	32,2
	40 : 60	18,2	10,5	53,9	35,3
	20 : 80	20,1	11,3	54,0	36,4
$T_{\text{компл}} = 90^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	70 : 30	14,3	7,6	52,4	33,4
	50 : 50	18,4	10,1	54,1	35,2
	30 : 70	19,1	10,8	55,4	36,2
$T_{\text{компл}} = 110^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	14,9	9,2	52,8	30,6
	60 : 40	18,0	10,6	55,6	34,8
	40 : 60	19,1	11,4	54,7	34,6
	20 : 80	19,2	10,9	54,6	36,0

Установлено, что наиболее существенное влияние на время достижения оптимальной степени вулканизации оказывает введение в эластомерные композиции на основе НК активаторов вулканизации с наибольшим содержанием бентонита. Так, значение оптимума вулканизации для резиновой смеси, содержащей оксид цинка, составляет 17,6 мин (при $143^\circ\text{C}\times 45$ мин) и 10,3 мин (при $153^\circ\text{C}\times 30$ мин), в то время как для композиции с бентонит : ZnO = 80 : 20 ($T_{\text{компл}} = 70^\circ\text{C}$) – 10,7 и 6,2 мин соответственно. Следует отметить, что увеличение содержания цинковых белил в составе комплексных активаторов вулканизации приводит к увеличению показателя t_{90} . В данном случае снижение оптимума вулканизации для смеси, содержащей бентонит : ZnO = 70 : 30 ($T_{\text{компл}} = 90^\circ\text{C}$), по сравнению с композицией, содержащей бентонит : ZnO = 30 : 70 ($T_{\text{компл}} = 90^\circ\text{C}$), составляет до 1,3 раза (при $143^\circ\text{C}\times 45$ мин) и до 1,4 раза (при $153^\circ\text{C}\times 30$ мин). Активирующее и замедляющее действие исследуемых активаторов вулканизации

может быть связано с механизмом взаимодействия компонентов, входящих в состав добавок, с вулканизирующим агентом и ускорителем вулканизации на различных стадиях вулканизации.

Анализ результатов определения кинетических параметров процесса вулканизации при 143°C показал, что применение исследуемых активаторов вулканизации, полученных при различных температурах, в эластомерных композициях на основе СКС-30АРК приводит к получению резиновых смесей с практически равноценными значениями оптимума вулканизации по сравнению со смесью с цинковыми белилами. Так, значение времени достижения оптимальной степени вулканизации для композиций с исследуемыми добавками находится в пределах от 52,4 до 55,6 мин, а для резиновой смеси с ZnO оптимум составляет 54,6 мин. При определении кинетических параметров вулканизации при 153°C выявлено, что введение всех исследуемых компонентов, полученных при различных температурах, приводит к снижению оптимума на 2,4–17,5%, причем наибольшее влияние оказывает добавка бентонит : ZnO = 80 : 20, полученная при температуре 110°C. Так, значение показателя t_{90} для композиции с ZnO составляет 37,1 мин, а для смеси с бентонит : ZnO = 80 : 20 ($T_{\text{компл}} = 110^\circ\text{C}$), – 30,6 мин. Такой характер влияния компонентов на кинетические параметры вулканизации обусловлен составом вулканизирующей группы и структурными особенностями используемых эластомеров.

Заключение. Установлены зависимости изменения технологических свойств эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения от температуры получения и соотношения исходных компонентов в исследуемых добавках. Выявлено, что замена экологически небезопасного оксида цинка на комплексные активаторы вулканизации в эластомерных композициях на основе НК оказывает влияние на их пластоэластические (уменьшение вязкости по Муни резиновых смесей на основе до 23,3%), релаксационные (коэффициент релаксации эластомерных композиций увеличивается до 1,1 раза) свойства, а также на параметры процесса вулканизации (сокращение времени достижения оптимальной степени вулканизации до 1,6 раза при температуре 143°C и до 1,7 раза при 153°C). В результате исследований эластомерных композиций на основе СКС-30АРК не было выявлено значительных изменений пластоэластических и релаксационных свойств при замене цинковых белил на цинксодержащие комплексные активаторы вулканизации. При этом выявлено снижение (до 17,5%) времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей при 153°C.

Работа проводилась в рамках выполнения совместного проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере для молодых ученых «БРФФИ–ФСРПМ–2022» T22РПМ-005.

Список литературы

1. Костюковский Я. Л., Меламед Д. Б. Канцерогенные N-нитрозамины. Образование, свойства, анализ // Успехи химии. 1988. Т. 57, № 4. С. 625–655. DOI: 10.1070/RC1988v057n04ABEH003355.
2. Источники канцерогенных и токсичных веществ при производстве и эксплуатации шин / В. Г. Фроликова [и др.] // Мир шин. 2008. Т. 52, № 9. С. 40–49.
3. Chapman A. V., Johnson T. The role of zinc in the vulcanization of styrene-butadiene rubbers // Kautschuk. Gummi. Kunststoffe. 2005. Vol. 58. P. 358–361.
4. Астахова Е. А. Новые вулканизирующие системы для композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06. Москва, 2013. 24 с.
5. Charoeythornkhajhornchai P., Samthong C., Somwangthanaroj A. Influence of sulfenamide accelerators on cure kinetics and properties of natural rubber foam // Journal of Applied Polymer Science. 2017. Vol. 134, no. 19. DOI: 10.1002/app.44822.
6. Maciejewska M., Sowińska A., Kucharska J. Organic zinc salts as pro-ecological activators for sulfur vulcanization of styrene-butadiene rubber // Polymers. 2019. Vol. 11, no. 10. DOI: 10.3390/polym11101723.
7. Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant / S. Moresco [et al.] // Journal of cleaner production. 2016. Vol. 117. P. 199–206. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.01.013.
8. Carbonized elastomer based composites filled with carbon fillers and silicon carbide / A. A. Stepashkin [et al.] // Materials Letters. 2018. Vol. 215. P. 288–291. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.132.
9. Potential use of a novel composite zinc oxide as eco-friendly activator in Tire tread compound / P. Thapong [et al.] // Journal of Polymer Research. 2019. Vol. 26, no. 9. P. 226. DOI: 10.1007/s10965-019-1895-1.
10. Создание активирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров / О. В. Карманова [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2014. № 3 (61). С. 126–129.
11. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. М.: Стандартинформ, 2013. 22 с.

12. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Стандартинформ, 1985. 33 с.

13. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976. 368 с.

14. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: Санкт-ТМ, 2001. 400 с.

15. Щербина Е. И., Долинская Р. М. Структура и свойства резин. Минск: БГТУ, 2004. 135 с.

16. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.

17. Свойства модельных резиновых смесей с различными активаторами вулканизации / С. Н. Каюшников [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4 (168): Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 35–39.

18. Каюшников С. Н., Прокопчук Н. Р., Усс Е. П. Влияние цинкосодержащих добавок на технологические свойства эластомерных композиций // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: сб. науч. тр. 27 Междунар. симпоз., Москва, 10–14 октября 2016 г. М., 2016. С. 224–231.

19. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.

20. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. 420 с.

References

1. Kostyukovskiy Ya. L., Melamed D. B. Carcinogenic N-nitrosamines. Formation, properties, analysis. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 1988, vol. 57, no. 4, pp. 625–655. DOI: 10.1070/RC1988v057n04ABEH003355 (In Russian).

2. Frolikova V. G., Donskaya M. M., Yalovaya L. I., Pichugin A. M., Vishnyakov I. I. Sources of carcinogenic and toxic substances during the production and operation of tires. *Mir shin* [World of tires], 2008, vol. 52, no. 9, pp. 40–49 (In Russian).

3. Chapman A. V., Johnson T. The role of zinc in the vulcanization of styrene-butadiene rubbers. *Kautschuk. Gummi. Kunststoffe*, 2005, vol. 58, pp. 358–361.

4. Astakhova Ye. A. *Novyye vulkanizuyushchiye sistemy dlya kompozitsiy na osnove butadiyen-nitril'nykh kauchukov. Avtoreferat dissertatsii kandidata khimicheskikh nauk* [New vulcanizing systems for compositions based on nitrile butadiene rubbers. Abstract of thesis PhD (Chemistry)]. Moscow, 2013. 24 p. (In Russian).

5. Charoeythornkhajhornchai P., Samthong C., Somwangthanaroj A. Influence of sulfenamide accelerators on cure kinetics and properties of natural rubber foam. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 134, no. 19. DOI: 10.1002/app.44822.

6. Maciejewska M., Sowińska A., Kucharska J. Organic zinc salts as pro-ecological activators for sulfur vulcanization of styrene-butadiene rubber. *Polymers*, 2019, vol. 11, no. 10. DOI: 10.3390/polym11101723.

7. Moresco S., Giovanela M., Carli L. N., Crespo J. S. Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant. *Journal of cleaner production*, 2016, vol. 117, pp. 199–206. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.01.013.

8. Stepashkin A. A., Kaloshkin S. D., Pyatov I., Deniev M. Ya. Carbonized elastomer based composites filled with carbon fillers and silicon carbide. *Materials Letters*, 2018, vol. 215, pp. 288–291. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.132.

9. Thaptong P., Boonbumrung A., Jittham P., Sae-oui P. Potential use of a novel composite zinc oxide as eco-friendly activator in Tire tread compound. *Journal of Polymer Research*, 2019, vol. 26, no. 9. P. 226. DOI: 10.1007/s10965-019-1895-1.

10. Karmanova O. V., Popova L. V., Poymenova O. V., Gusev Yu. K. Creation of activating systems for effective vulcanization of elastomers. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologiy* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2014, no. 3 (61), pp. 126–129 (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., 2013. 22 p. (In Russian).

12. GOST 12535–84. Rubber compounds. Method for determining vulcanization characteristics using a vulcanometer. Moscow, Standartinform Publ., 1985. 33 p. (In Russian).

13. Kuz'minskiy A. S., Kavun S. M., Kirpichev V. P. *Fiziko-khimicheskiye osnovy polucheniya, pererabotki i primeneniya elastomerov* [Physico-chemical basis for the production, processing and use of elastomers]. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 368 p. (In Russian).

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

15. Shcherbina Ye. I., Dolinskaya R. M. *Struktura i svoystva rezin* [Structure and properties of rubber]. Minsk, BGTU Publ., 2004. 135 p. (In Russian).
16. Averko-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan, KGTU Publ., 2002. 604 p. (In Russian).
17. Kayushnikov S. N., Prokopchuk N. R., Shashok Zh.S., Vishnevskiy K.V. Properties of model rubber mixtures with various vulcanization activators. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4: Chemistry, Organic Technology and Biotechnology, pp. 35–39 (In Russian).
18. Kayushnikov S. N., Prokopchuk N. R., Uss Ye. P. The influence of zinc-containing additives on the technological properties of elastomeric compositions. *Problemy shin, RTI i elastomernykh kompozitov: sbornik nauchnykh trudov 27 Mezhdunarodnogo simpoziuma* [Problems of tires, rubber goods and elastomeric composites: collection of scientific papers 27 International Symposium]. Moscow, 2016, pp. 224–231 (In Russian).
19. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p. (In Russian).
20. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of strengthening elastomers. State and directions of development]. Kazan, KNRTU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).

Информация об авторах

Лешкевич Анастасия Владимировна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nastyonke@mail.ru

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

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Карманова Ольга Викторовна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности. Воронежский государственный университет инженерных технологий (394036, г. Воронеж, пр-т Революции, 19, Российская Федерация). E-mail: karolga@mail.ru

Голякевич Александр Александрович – аспирант кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности. Воронежский государственный университет инженерных технологий (394036, г. Воронеж, пр-т Революции, 19, Российская Федерация). E-mail: sasha4292@yandex.ru

Information about the authors

Leshkevich Anastasiya Vladimirovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastyonke@mail.ru

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

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

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Karmanova Olga Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Organic Compounds Technology, Polymer Processing and Technological Safety. Voronezh State University of Engineering Technologies (19, Revolutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: karolga@mail.ru

Golyakevich Alexander Aleksandrovich – PhD student, the Department of Organic Compounds Technology, Polymer Processing and Technological Safety. Voronezh State University of Engineering Technologies (19, Revolutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: sasha4292@yandex.ru

Поступила 13.12.2023

УДК 553.611.6:665.761.6

П. Ф. Гришин, А. А. Ермак

Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой

**ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ АКТИВНОЙ ГЛИНЫ ПРИ АДСОРБЦИОННОЙ
ДООЧИСТКЕ ГИДРОКРЕКИНГОВОГО МАСЛА И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОЙ ГЛИНЫ**

Метод адсорбции является одним из способов доочистки базовых масел с целью улучшения их показателей качества и цвета. Цель работы – изучение изменения свойств активной глины в процессе адсорбционной очистки гидрокрекингového масла и после проведения окислительной регенерации отработанной глины. Изучение свойств исходной, отработанной и регенерированной глины проводилось при помощи анализатора площади поверхности и распределения пор BELSORP MAX. Определены истинная плотность образцов глины и изотермы адсорбции / десорбции ими азота при 77 К. Представлены результаты анализа изотерм адсорбции азота образцами глины с использованием моделей адсорбции Ленгмюра и BET. Анализ распределения пор по размерам в исследуемых образцах глины проводился с применением метода INNES. Установлено, что в ходе адсорбционной доочистки гидрокрекингového масла наблюдается уменьшение объема пор и удельной поверхности активной глины. При этом снижается прочность связи молекул адсорбируемых веществ с поверхностью глины и уменьшается ее поверхность. Показано, что эффективность адсорбента, используемого в процессе адсорбционной доочистки гидрокрекингového масла, определяется главным образом полярностью его поверхности. Чем выше полярность поверхности адсорбента, тем больше ее сорбционной емкости по отношению к удаляемым из очищаемого масла смолам.

Ключевые слова: адсорбционная очистка масла, активная глина, окислительная регенерация, изотермы адсорбции, изменение свойств.

Для цитирования: Гришин П. Ф., Ермак А. А. Изменение свойств активной глины при адсорбционной доочистке гидрокрекингového масла и окислительной регенерации отработанной глины // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 68–74. DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-9.

P. F. Grishin, A. A. Yermak

Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk

**CHANGES IN THE PROPERTIES AND DISTRIBUTION OF PORES
IN ACTIVE CLAY DURING PURIFICATION OF HYDROCRACKING OIL
AND OXIDATIVE REGENERATION OF SPENT CLAY**

The adsorption method is one of the ways to refine base oils in order to improve their quality and color. The aim of the work is to study changes in the properties of active clay during the adsorption purification of hydrocracking oil and after oxidative regeneration of spent clay. The properties of the initial, spent and regenerated clay were studied using the BELSORP MAX surface area and pore distribution analyzer. The true density of clay samples and the isotherms of nitrogen adsorption/desorption by them at 77 K. have been determined. The results of the analysis of nitrogen adsorption isotherms by clay samples using the Langmuir and BET adsorption models are presented. The analysis of the pore size distribution in the studied clay samples was carried out using the INNES method. It was found that during the adsorption post-treatment of hydrocracking oil, a decrease in the pore volume and specific surface area of the active clay is observed. At the same time, the bond strength of the molecules of the adsorbed substances with the clay surface decreases and its surface decreases. It is shown that the effectiveness of the adsorbent used in the process of adsorption post-treatment of hydrocracking oil is mainly determined by the polarity of its surface. The higher the polarity of the adsorbent surface, the greater its sorption capacity relative to the resins removed from the oil to be cleaned.

Keywords: adsorption oil purification, active clay, oxidative regeneration, adsorption isotherms, change of properties

For citation: P. F. Grishin, A. A. Yermak. Changes in the properties and distribution of pores in active clay during purification of hydrocracking oil and oxidative regeneration of spent clay. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024. no. 1 (277), pp. 68–74 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-9.

Введение. Гидрогенизационные процессы производства базовых масел позволяют получать высококачественные гидрокрекинговые товарные масла с улучшенными техническими характеристиками по сравнению с традиционными минеральными маслами: высоким индексом вязкости, лучшей приемистостью к присадкам, ультранизким содержанием соединений серы и ароматических углеводородов [1–3]. Однако гидрокрекинговые масла обладают низкой окислительной стабильностью. Интенсификация процессов окисления масел способствуют повышенной температуре, облучение светом и контакт с кислородом воздуха. В результате окисления ухудшается цвет масла, увеличивается содержание смол, повышается коррозионная активность и склонность к образованию осадка. Наиболее эффективным способом повышения окислительной устойчивости гидрокрекинговых масел является введение в их состав ингибиторов процесса радикально-цепного окисления углеводородов [4, 5]. Однако данный способ не позволяет улучшать цвет базового масла и удалять из него наименее устойчивые к окислению соединения, в частности олефины, нафтено-ароматические углеводороды и смолы.

Одним из способов улучшения цвета депарафинированного селективными растворителями гидрокрекингового масла и повышения его устойчивости к окислению под действием ультрафиолетового света является проведение адсорбционной очистки методом перколяции [6]. В качестве адсорбента могут использоваться: земля Фуллера, глина Аттапульгуса, пороцелая глина, бокситы, кремнезем или их смеси. Эффективным адсорбентом для проведения перколяционной доочистки гидрокрекинговых базовых масел является активированная соляной кислотой гранулированная бентонитовая глина [7]. Использование в качестве адсорбента активированной глины позволяет получать продукт, представляющий собой бесцветную прозрачную маслянистую жидкость, не флуоресцирующую при дневном свете за счет эффективного удаления из депарафинированного остаточного продукта процесса «Юникрекинг» полициклических ароматических углеводородов и смол.

К недостаткам использования адсорбционного метода очистки масел относится ограниченность сорбционной емкости активированной глины, что свидетельствует о необходимости проведения ее периодической регенерации. Наиболее эффективным десорбентом, позволяющим осуществлять регенерацию отработанной активированной глины, выступает смесь ароматических углеводородов с одноатомными алифатическими спиртами [7]. Однако, как показали исследования, применение сольвентного способа регене-

рации отработанной активной глины позволяет провести не более трех циклов адсорбции. Затем необходимо подвергнуть отработанную глину окислительной регенерации путем выжигания накапливающегося на ее поверхности нерастворимого в сольвенте адсорбата или использовать свежую глину.

Целью исследования является изучение изменения свойств активной глины в процессе адсорбционной очистки гидрокрекингового масла и после проведения окислительной регенерации отработанной глины.

Основная часть. В качестве объектов исследования использованы следующие:

1. Активированная соляной кислотой гранулированная монтмориллонитовая глина, прокаленная в муфельной печи при температуре $(550 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (далее – исходная глина). Гранулометрический состав исходной глины (в процентах массовых): размер частиц менее 0,25 мм – 1,86; от 0,25 до 0,5 мм – 35,81; от 0,5 до 1,0 мм – 27,18; от 1,0 до 1,25 мм – 35,15.

2. Глина после проведения адсорбционной доочистки депарафинированного селективными растворителями остаточного продукта процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей по технологии «Юникрекинг» (далее – отработанная глина). Отработанная глина перед проведением испытаний была промыта гексаном для удаления остатков масла и просушена при температуре $(105 \pm 1)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

3. Регенерированная глина, полученная путем прокалки образца отработанной глины в муфельной печи в воздушной среде при температуре $(550 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (далее – регенерированная глина). Потеря массы отработанной глины при проведении окислительной регенерации составила 15,98% мас.

Адсорбционной очистке подвергался депарафинированный остаточный продукт установки гидрокрекинга ОАО «Нафтан» с кислотным числом 0,89 мг KOH/г [8] и цветом 1,5 ед. по шкале ASTM [9]. Сырьем установки гидрокрекинга являлись вакуумные газойли, выделенные из смеси Западно-Сибирских нефтей марки Urals. Процесс адсорбционной очистки проводился при температуре $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ и объемном расходе продукта $0,5 \text{ ч}^{-1}$. В результате адсорбционной очистки был получен бесцветный прозрачный продукт с кислотным числом 0,10 мг KOH/г.

Изучение свойств исходной глины осуществлялось при помощи анализатора площади поверхности и распределения пор BELSORP MAX. В качестве адсорбтива использовался азот. Предварительная подготовка образцов выполнялась путем их дегезации и термостатирования под вакуумом в измерительной бюретке прибора при температуре 180°C в течение часа.

В качестве продувочного газа использовался гелий. Изотермы адсорбции и десорбции азота исходной, отработанной и регенерированной глиной представлены на рис. 1.

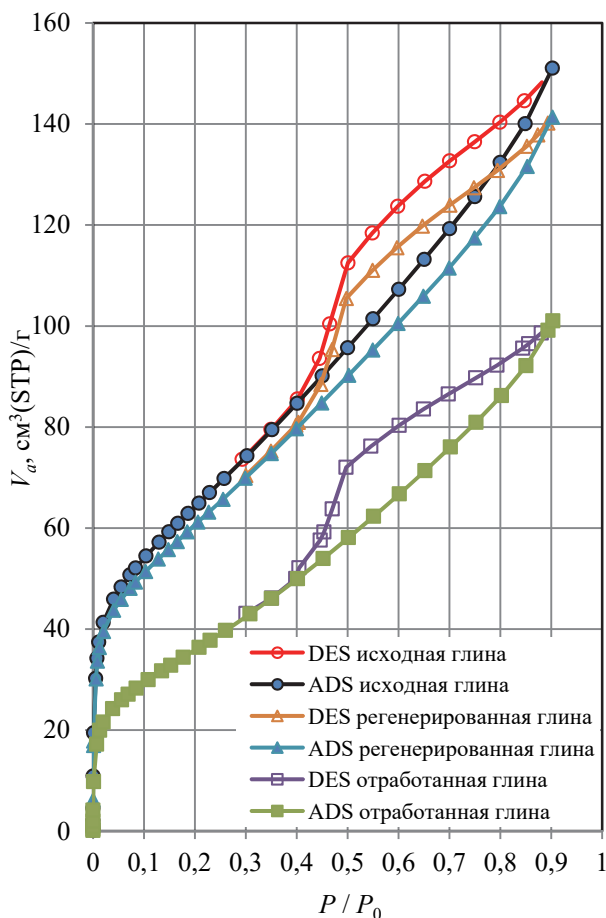


Рис. 1. Изотермы адсорбции (ADS) и десорбции (DES) азота (при температуре 77 К) исходной, отработанной и регенерированной глины

Величина V_a , cm^3 (STP)/г, равна количеству адсорбированного газа – азота, выраженного как объем газа при стандартных условиях (Standard Temperature and Pressure: 273,15 К, 101,3 кПа) на 1 г адсорбента.

Согласно классификации IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), изотерма адсорбции / десорбции азота относится к типу *IIb* с петлей гистерезиса типа *H3*. Как правило, изотермы типа *IIb* при адсорбции азота дают адсорбенты, содержащие агрегаты пластинчатых частиц, формирующие мезопоры щелевидной формы. Представленная на рис. 1 изотерма адсорбции / десорбции азота исходной глиной имеет форму, аналогичную изотерме адсорбции / десорбции природного монтмориллонита, полученной Баррером и Маклаудом (1958) [10].

О присутствии в исследуемых образцах глины мезопор, т. е. пор по классификации IUPAC с диа-

метром от 2 до 50 нм, свидетельствует наличие на изотермах петли капиллярно-конденсационного гистерезиса типа *H3*. Адсорбции соответствует нижняя кривая, а десорбции – верхняя. При давлении ниже 40 кПа капиллярная конденсация азота в исследуемых образцах глины не происходит. Обработка изотерм адсорбции / десорбции исследуемых образцов проводилась при помощи аналитического программного обеспечения BELMaster™ компании MicrotracBEL Corp. (Япония) с использованием методов Ленгмюра и ВЕТ. Уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1) и полимолекулярной адсорбции ВЕТ (2) имеют следующий вид:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{B \cdot P}{1 + B \cdot P}; \quad (1)$$

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot C \cdot \frac{P}{P_S}}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_S}\right]}, \quad (2)$$

где A_{∞} – емкость монослоя, моль/г; B – константа уравнения Ленгмюра; C – константа уравнения ВЕТ; P – равновесное давление паров адсорбата над поверхностью адсорбента, Па; P_S – давление насыщенных паров над поверхностью чистого жидкого адсорбата, Па.

Истинная плотность образцов также определялась с помощью анализатора BELSORP MAX при температуре 40°C путем измерения объема образца как разницы между объемами пустой бюретки и бюретки с навеской образца после откачки из бюретки воздуха, с последующим делением полученного объема на массу навески. Свойства образцов исходной, отработанной и регенерированной глины представлены в таблице.

Анализ полученных результатов показал, что истинная плотность отработанной глины на 418,91 kg/m^3 ниже, чем плотность исходной глины. Это объясняется наличием на ее поверхности и в порах адсорбата. Плотность компонентов, входящих в состав адсорбата, которые удалось выделить методом экстрактивной регенерации с использованием бинарного растворителя метилэтилкетон / бензол при 20°C, равна 862,1 kg/m^3 , что на 18,8 kg/m^3 выше, чем у очищаемого масла. Выделенный компонент адсорбата представляет собой продукт черного цвета, состоящий из ароматических углеводородов, смол, а также продуктов их конденсации. Однако при использовании метода сольвентной регенерации отработанной глины часть адсорбата в количестве (7,0 ± 0,5)% мас. остается на поверхности и в порах глины. Истинная плотность глины, регенерированной окислительным методом, ниже плотности исходной глины на 1,06 kg/m^3 , т. е. глубина регенерации по данному показателю составила более 99,95%.

Свойства образцов глины

Показатель	Значение для глины		
	исходная	отработанная	регенерированная
Истинная плотность, кг/м ³	2568,58	2149,67	2567,52
Удельная площадь поверхности по методу Ленгмюра, м ² /г (в диапазоне давлений от 0,001 до 15 кПа)	243,54	146,00	243,40
Константа <i>B</i> в уравнении Ленгмюра	2,5435	0,9205	2,6589
Коэффициент корреляции (метод Ленгмюра)	0,9969	0,9955	0,9962
Удельная площадь поверхности по методу ВЕТ, м ² /г	229,52	132,85	217,92
Общий объем пор по методу ВЕТ, см ³ /г	0,2336	0,1562	0,2220
Средний размер пор по методу ВЕТ, нм	4,1	4,7	4,1
Константа <i>C</i> в уравнении ВЕТ	122,55	62,19	483,48
Коэффициент корреляции (метод ВЕТ)	0,9999	0,9998	0,9995
Удельная площадь поверхности мезопор по методу INNES, м ² /г	123,04	88,524	114,69
Общий объем мезопор по методу INNES, см ³ /г	0,1800	0,1318	0,1676

Удельная поверхность отработанной глины по методу Ленгмюра, в основе которого лежит теория мономолекулярной адсорбции, ниже, чем у исходной глины на 97,54 м²/г, т. е. снижается на 40,05%. Отношение констант скоростей адсорбции и десорбции, являющееся константой адсорбированного равновесия в уравнении Ленгмюра и характеризующее прочность связи молекул адсорбируемого вещества с поверхностью адсорбента, у регенерированной глины выше, чем у исходной. При этом в ходе адсорбционной очистки гидрокрекингвого масла величина данной константы снижается.

Аналогичные закономерности получены и при анализе изотерм адсорбции / десорбции азота по методу ВЕТ (Brunauer – Emmett – Teller) [11]. Константа *C* в уравнении ВЕТ у отработанной глины по отношению к исходной глине снижается примерно в 2 раза, а у регенерированной глины увеличивается в 4 раза. Полученные результаты можно объяснить изменением полярности поверхности глины и склонностью к поляризации молекул жидкого азота [12]. В процессе адсорбционной очистки гидрокрекингвого масла на поверхности глины формируется

адсорбционный слой из содержащихся в масле смол, молекулы которых ориентированы полярными группами к поверхности глины, а неполярными углеводородными фрагментами наружу. В результате полярность поверхности отработанной глины уменьшается по сравнению с исходной глиной. При этом наблюдается уменьшение общего объема содержащихся в глине пор по методу ВЕТ на 0,0774 см³/г, или на 33,1%, и ее удельной площади поверхности на 96,67 м²/г, или 42,1%. Также увеличивается средний размер пор на 0,6 нм, или на 15,5%.

В ходе окислительной регенерации отработанной глины происходит неполное удаление адсорбата. Степень восстановления объема пор и удельной площади поверхности глины составила около 95%. Таким образом, увеличение константы *C* в уравнении ВЕТ для образца регенерированной глины, вероятно, связано с образованием при проведении окислительной регенерации отработанной глины соединений, обладающих высокой полярностью. Учитывая условия проведения регенерации отработанной глины и состав адсорбата можно предположить, что образующиеся на поверхности глины соединения представляют собой продукты окислительной конденсации смол.

Анализ распределения пор по размерам в исследуемых образцах глины проводился с использованием метода INNES. В основе данного метода лежит модель параллельных пластин, позволяющая оценить распределение мезопор щелевидной формы по изотерме десорбции азота глинистым материалом [13, 14]. Кривые дифференциального распределения объема мезопор по размерам в образцах глины приведены на рис. 2.

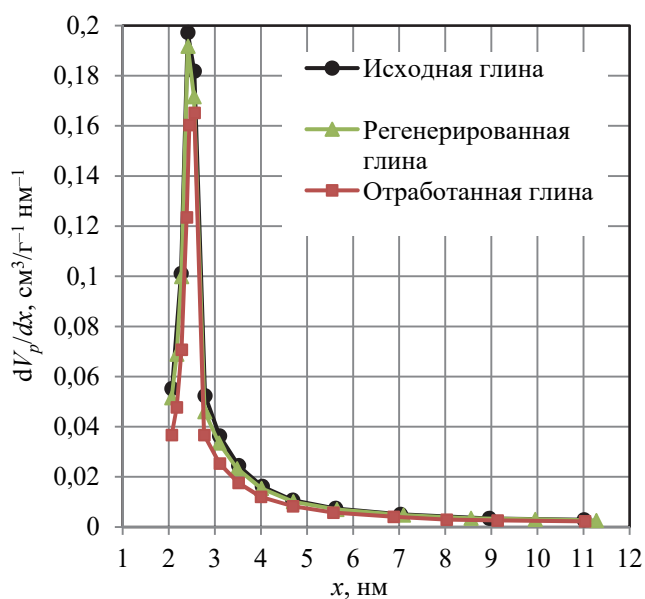


Рис. 2. Распределение объема мезопор по размерам в исследуемых образцах глины по методу INNES

Общий объем мезопор по методу INNES в отработанной глине по сравнению с исходной глиной снижается на $0,0482 \text{ см}^3/\text{г}$, или на 26,8%. При окислительной регенерации отработанной глины объем пор увеличивается. Однако в порах глины остается до $0,0124 \text{ см}^3/\text{г}$ адсорбата. Удельная площадь поверхности мезопор, определенная по методу INNES, в регенерированной глине на $8,35 \text{ м}^2/\text{г}$, или 6,8%, ниже, чем в исходной глине. Сравнительный анализ графиков изменения дифференциального распределения объема пор по размерам показал, что в отработанной глине по сравнению с исходной наиболее существенное уменьшение объема наблюдается у пор шириной менее 5,6 нм.

Изменение очищающей способности исходной глины после окислительной регенерации отработанной глины оценивалось по глубине удаления смол из масла в зависимости от объемного отношения очищаемого масла к глине (рис. 3).

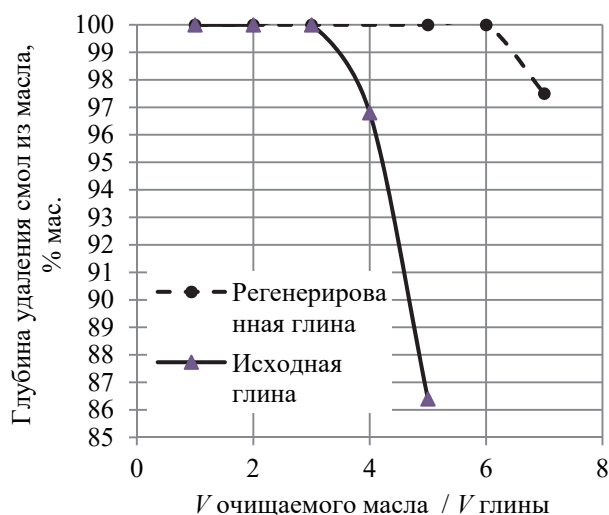


Рис. 3. Изменение глубины удаления смол из масла с увеличением объемного отношения очищаемого масла к глине

Очевидно, что с увеличением объема очищаемого масла, пропущенного через слой глины, глубина удаления из него смол снижается. Однако поглотительная способность регенериро-

ванной глины по отношению к смолам оказалась выше, чем у исходной глины почти в 2 раза.

Вероятно, это связано с изменением поляризующей способности поверхности регенерированной глины. В работе [15] предложена модель для активированного кислотой монтмориллонита, включающая в себя активные центры как гидролитической, так и обменной формы кислотности. При этом утверждается, что за отбеливающие и каталитические свойства активированной кислотами монтмориллонитовой глины отвечает атом водорода, находящийся в обменном положении у атома алюминия. Исследования показали, что кислотное число водной суспензии отработанной глины составляет $37,40 \text{ мг КОН}/\text{г}$. В процессе окислительной регенерации оно снижается до $6,59 \text{ мг КОН}/\text{г}$, но остается выше, чем у исходной глины, кислотное число которой равно $3,07 \text{ мг КОН}/\text{г}$. Вероятно, в процессе регенерации отработанной глины происходит дополнительное протонирование ее поверхности и увеличение обменной кислотности, что и способствует увеличению поляризующей способности ее поверхности.

Заключение. Результаты изучения изменения свойств активной глины продемонстрировали, что в ходе адсорбционной доочистки гидрокрекингového масла наблюдается уменьшение объема пор и удельной поверхности активной глины. При этом снижается прочность связи молекул адсорбируемых веществ с поверхностью глины и уменьшается ее полярность.

Анализ изменения свойств активной глины при регенерации показал, что эффективность адсорбента, используемого в процессе адсорбционной доочистки гидрокрекингového масла, определяется главным образом полярностью его поверхности. Чем выше полярность поверхности адсорбента, тем больше ее сорбционная емкость по отношению к удаляемым из очищаемого масла смолам. Поглотительная способность регенерированной окислительным методом глины по отношению к смолам выше, чем у исходной глины, что, вероятно, связано с более высокой обменной кислотностью регенерированной глины.

Список литературы

1. Petro-Canada Lubricants Handbook 2017. Industry-leading products for improved business performance. Petro-Canada Lubricants Inc. Mississauga, Ontario, Canada. 2017. P. 228.
2. Фамутдинов Р. Н., Дезорцев С. В. Определение качества сырья для высокоиндексных масел из остатка гидрокрекинга // Башкирский химический журнал. 2013. Т. 20, № 4. С. 37–39.
3. Свойства и перспективные направления переработки остаточного продукта процесса «Юникрекинг» / А. А. Ермак [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. 2015. № 11. С. 115–120.
4. Гришин П. Ф., Ермак А. А. Окислительная стабильность гидрокрекингových базовых масел и способы ее повышения // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. 2021. № 3. С. 80–85.

5. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л. Химмотология. М.: Химия, 1986. 368 с.
6. Richard L. Coleman, Billy H. Cummins, William B. Ashton. Production of oils stable to ultra-violet light. Patent US 3684684, 1972.
7. Ермак А. А., Гришин П. Ф., Артеменок Н. А. Перспективы применения активированной глины для доочистки остаточного продукта процесса «Юникрекинг» // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. В, Промышленность. Прикладные науки. 2019. № 3. С. 111–117.
8. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа: ГОСТ 5985–2022. М.: Российский институт стандартизации, 2023. 14 с.
9. Нефтепродукты. Метод определения цвета по шкале ASTM: СТБ 1796-2007. Минск: БелГИСС, 2008. 16 с.
10. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications // Academic Press. 1998. 465 p.
11. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // Journal of the American Chemical Society. 1938. Vol. 60, issue 2. P. 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
12. Ely Ja. F., Straty G. C. Dielectric constants and molar polarizabilities of saturated and compressed fluid nitrogen // Journal of Chemical Physics. 1974. Vol. 61, no. 4. P. 1480–1485. <https://doi.org/10.1063/1.1682076>.
13. BELMaster. Analysis Software. User's Manual. Ver. 3.2.1. MicrotracBEL Corp., 2020. 227 p.
14. Innes W. B. Use of a Parallel Plate Model in Calculation of Pore Size Distribution // Analytical Chemistry, 1957. Vol. 29, no. 7. P. 1069–1073. <https://doi.org/10.1021/ac60127a027>.
15. Зульфугаров З. Г. Исследование физико-химических свойств и отбеливающей способности глин месторождений Азербайджанской ССР и Гумбрина. Баку: Изд-во Акад. наук АзССР, 1957. 248 с.

References

1. Petro-Canada Lubricants Handbook 2017. *Industry-leading products for improved business performance*. Petro-Canada Lubricants Inc. Mississauga, Ontario, Canada. 2017. P. 228.
2. Famutdinov R. N., Desortsev S. V. Determination of the quality of raw materials for high-index oils from the residue of hydrocracking. *Bashkirskiy khimicheskiy zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2013, vol. 20, no. 4, pp. 37–39 (In Russian).
3. Yermak A. A., Pokrovskaya S. V., Buraya I. V., Syubareva E. V., Zavadskiy A. V. Properties and promising directions of processing the residual product of the “Unicreaking” process. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Polotsk State University], series B, Industry. Applied sciences, 2015, no. 11, pp. 115–120 (In Russian).
4. Grishin P. F., Yermak A. A. Oxidative stability of hydrocracking base oils and ways to increase it. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Polotsk State University], series B, Industry. Applied sciences, 2021, no. 3, pp. 80–85 (In Russian).
5. Gureev A. A., Fuchs I. G., Lashkhy V. L. *Khimotologiya* [Chemmotology]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 368 p. (In Russian).
6. Richard L. Coleman, Billy H. Cummins, William B. Ashton. Production of oils stable to ultra-violet light. Patent US 3684684, 1972.
7. Yermak A. A., Grishin P. F., Artemenok N. A. Prospects of using activated clay for post-treatment of the residual product of the Unicreaking process. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Polotsk State University], series B, Industry. Applied sciences, 2019, no. 3, pp. 111–117 (In Russian).
8. GOST 5985–2022. Petroleum products. Method for determining acidity and acid number. Moscow, Rossiyskiy institut standartizatsii Publ., 2023. 14 p. (In Russian).
9. STB 1796–2007. Petroleum products. The method of determining the color according to the ASTM scale. Minsk, BelGISS Publ., 2008. 16 p. (In Russian).
10. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications. *Academic Press*, 1998. 465 p.
11. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, issue 2, pp. 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
12. Ely Ja. F., Straty G. C. Dielectric constants and molar polarizabilities of saturated and compressed fluid nitrogen. *Journal of Chemical Physics*, 1974, vol. 61, no. 4, pp. 1480–1485. <https://doi.org/10.1063/1.1682076>.
13. BELMaster. *Analysis Software*. User's Manual. Ver. 3.2.1. MicrotracBEL Corp., 2020. 227 p.

14. Innes W.B. Use of a Parallel Plate Model in Calculation of Pore Size Distribution. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, no. 7, pp. 1069–1073. <https://doi.org/10.1021/ac60127a027>.

15. Zulfugarov Z. G. *Issledovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv i otbelivayushchey sposobnosti glin mestorozhdeniy Azerbaydzanskoj SSR i Gumbrina* [Investigation of the physico-chemical properties and bleaching ability of clays from the deposits of the Azerbaijan SSR and Humbrin]. Baku, Akademiya nauk AZSSR Publ., 1957. 248 p. (In Russian).

Информация об авторах

Гришин Павел Федорович – старший преподаватель кафедры технологии и оборудования переработки нефти и газа. Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой (211440, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29, Республика Беларусь). E-mail: p.grishin@psu.by

Ермак Александр Александрович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии и оборудования переработки нефти и газа. Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой (211440, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29, Республика Беларусь). E-mail: a.ermak@psu.by

Information about the authors

Hryshyn Pavel Fedorovich – Senior Lecturer, the Department of Technology and Equipment of Oil and Gas Processing. Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk (29, Blokhina str., 211440, Novopolotsk, Republic of Belarus). E-mail: p.grishin@psu.by

Yermak Alexander Aleksandrovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Technology and Equipment of Oil and Gas Processing. Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk (29, Blokhina str., 211440, Novopolotsk, Republic of Belarus). E-mail: a.ermak@psu.by

Поступила 09.11.2023

УДК 678.049

О. А. Кротова, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, Д. А. Богданович, В. И. Жолнеркевич
Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

Исследовано влияние экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 и его рафинатов, применяемых в качестве пластифицирующих добавок, на технологические свойства эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения. Исследуемые добавки представляют собой очищенные различными технологиями пластифицирующие компоненты, выделенные из дистиллята ВД-4. Образцом сравнения являлась резиновая смесь на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД, содержащая промышленный пластификатор – масло И-40. Исследуемые пластифицирующие компоненты вводились в резиновые смеси в дозировке 5,0 и 10,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Анализ результатов исследования совместимости пластифицирующих добавок с эластомерной матрицей выявил, что очистка вакуумного дистиллята ВД-4 приводит к улучшению указанного показателя, о чем свидетельствуют более низкие значения параметра Хаггинса. Установлено, что введение рафинатов экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 приводит к увеличению вязкости по Муни (до 17,4%) и минимального крутящего момента (до 17,8%) и практически не оказывает влияния на максимальный крутящий момент и время достижения оптимальной степени вулканизации по сравнению с композициями, содержащими масло И-40.

Ключевые слова: эластомерная композиция, пластифицирующая добавка, каучук общего назначения, нефтяное масло, рафинат, совместимость, вязкость по Муни, оптимальное время вулканизации.

Для цитирования: Кротова О. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Богданович Д. А., Жолнеркевич В. И. Исследование влияния пластифицирующих компонентов на свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 75–81.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-10.

O. A. Krotova, Zh. S. Shashok, E. P. Uss, D. A. Bogdanovich, V. I. Zholnerkevich
Belarusian State Technological University

STUDY OF THE INFLUENCE OF PLASTICIZING COMPONENTS ON PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS BASED ON GENERAL PURPOSE RUBBERS

The influence of the extract of selective purification of vacuum distillate VD-4 and its refineries used as plasticizing additives on the technological properties of elastomeric compositions based on a combination of general purpose rubbers has been studied. The studied additives are plasticizing components purified by various technologies and isolated from VD-4 distillate. The comparison sample was a rubber mixture based on a combination of SKI-3 and SKD rubbers, containing the industrial plasticizer I-40 oil. The studied plasticizing components were introduced into rubber mixtures at a dosage of 5.0 and 10.0 phr. An analysis of the results of a study of the compatibility of plasticizing additives with an elastomeric matrix revealed that the purification of vacuum distillate VD-4 leads to an improvement in this indicator, as evidenced by lower values of the Huggins parameter. It was revealed that the introduction of refined extracts of the selective purification of vacuum distillate VD-4 leads to an increase in the viscosity of the Muni (up to 17.4%) and the minimum torque (up to 17.8%) and practically has no effect on the maximum torque and the time to achieve the optimal degree of vulcanization compared with compositions containing oil I-40.

Keywords: elastomeric composition, plasticizing additive, general purpose rubber, petroleum oil, refined, compatibility, Mooney viscosity, optimal vulcanization time.

For citation: Krotova O. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Bogdanovich D. A., Zholnerkevich V. I. Study of the influence of plasticizing components on properties of elastomer compositions based on general purpose rubbers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 75–81 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-10.

Введение. Одним из методов модификации эластомерных композиций является пластификация. Суть ее состоит в изменении свойств полимеров путем введения в них добавок низкомолекулярных веществ – пластификаторов, влияющих на вязкость системы, гибкость макромолекул, подвижность надмолекулярных структур. Пластифицирующие компоненты вводят в полимерные композиции с целью повышения их эластичности или эластичности при переработке и эксплуатации [1].

Введение мягчителей в резиновую смесь повышает гибкость макромолекул каучука за счет стерических эффектов, изменения расположения макромолекул в системе «каучук – пластификатор», что приводит к уменьшению энергетических взаимодействий, обуславливающих снижение вязкости и образование более текучей системы, т. е. в конечном счете к улучшению технологических свойств и обрабатываемости резиновых смесей. В результате создаются благоприятные условия для лучшего диспергирования техуглерода и других ингредиентов, снижения опасности преждевременной вулканизации резиновых смесей, а также уменьшаются энергозатраты, температура, время смешения и переработки смесей. Немаловажным также является экономический фактор: применение масел обеспечивает снижение стоимости смесей [2].

В настоящее время в качестве мягчителей в резиновой промышленности находят широкое применение нефтяные масла, которые в полной мере отвечают основным требованиям, предъявляемым к пластификаторам. Пластифицирующие добавки, используемые в производстве резинотехнических изделий, как правило, представляют собой пластификаторы на нефтяной основе, такие как парафиновое, нафтеновое и ароматическое масла, которые не являются устойчивыми. Более того, часто используемое ароматическое масло содержит значительное количество канцерогенных полициклических ароматических углеводородов. Выделение этих ароматических углеводородных масел при производстве, использовании и вторичной переработке резиновых изделий может нанести вред здоровью человека и серьезно загрязнить окружающую среду. Пластификаторы на нефтяной основе с малой молекулярной массой могут улетучиваться при термической обработке, что приводит к ухудшению механических свойств резины. Учитывая данные недостатки, важно найти экологически чистые, безвредные нефтяные пластификаторы для резины [3].

Для получения нефтяного масла, удовлетворяющего экологическим требованиям к пластификаторам каучука, резины в соответствии с Директивой 2005/69/ЕС [4], вступившей в силу в

Евросоюзе с 1 января 2010 г., используют экстракцию различными экстрагентами.

В качестве экстрагентов для удаления канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из экстрактов дистиллятного и остаточного сырья и получения экологически безопасных пластификаторов предложено использовать фурфурол, диметилсульфоксид, фенол, пропиленкарбонат, раствор ацетанилида в диметилформамиде или диметилсульфоксиде, N-метилпирролидон. Важное преимущество N-метилпирролидона по сравнению с диметилсульфоксидом – большее повышение селективности при увеличении числа ароматических циклов в молекулах углеводородов. [5].

Основная часть. Цель работы – исследование влияния экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 и его рафинатов на технологические свойства наполненных резиновых смесей на основе комбинации каучуков общего назначения.

Объектами исследования являлись эластомерные композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД, содержащие нефтяные масла.

В данной работе в качестве пластифицирующих компонентов использовались побочный продукт масляного производства (экстракт селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4, (ОАО «Нафтан»)) и продукты его очистки. Очистка побочного продукта осуществлялась двумя способами.

Первый способ заключался в обработке экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 СВЧ-излучением в течение 3 мин в микроволновой печи Media EM 720CEE и последующей экстракцией селективными растворителями. Экстракционную обработку проводили смешевым растворителем состава N-метилпирролидон + 10 мас. % этиленгликоля при температуре 50°C и кратности растворитель : сырье, равной 2 : 1 мас. ч. Полученные рафинатные и экстрактные растворы разделяли. Экстракт из экстрактного раствора выделяли вакуумной перегонкой, а рафинатный раствор промывали водой до показателя преломления промывных вод $n_D^{20} = 1,3333$ с последующей сушкой над цеолитом NaA.

Второй способ заключался в окислении экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 30%-ным водным раствором гидропероксида водорода (3 мас. %) в присутствии ледяной уксусной кислоты (2 мас. %) при температуре 60°C в течение 180 мин. Выделенный органический слой после окисления промывали водой до показателя преломления промывных вод $n_D^{20} = 1,3333$ и сушили над цеолитом NaA. Дальнейшую экстракционную очистку осушенного органического слоя проводили аналогично

первому способу. Также в качестве исследуемого масла изучен экстракт селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 после экстракционной обработки в аналогично представленных выше условиях, но без предварительной обработки СВЧ-облучением или окисления.

Образцом сравнения являлась резиновая смесь, содержащая применяемое в резиновой промышленности масло И-40. Исследуемые пластифицирующие добавки вводились в резиновые смеси в дозировке 5,0 и 10,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Степень очистки исходного продукта от ароматических соединений оценивалась по таким параметрам, как показатель преломления, общее содержание серы и кислотное число. Результаты определения показателя преломления показали (табл. 1), что очистка экстракта ВД-4 приводит к понижению данного показателя, а это свидетельствует об очистке исходного продукта от ароматических соединений. Кислотное число нефтей и нефтяных дистиллятов служит для вычисления в них ресурсов нафтеновых кислот, а также характеризует степень их очистки от примесей. Выявлено, что очистка экстракта ВД-4 приводит к уменьшению до 35% кислотного числа. Присутствие серосодержащих соединений в нефтяных маслах нежелательно, так как они придают нефтепродуктам неприятный запах, вызывают коррозию оборудования и загрязняют атмосферу при сгорании. Соединения серы отравляют дорогостоящие катализаторы переработки нефти и, выделяя в атмосферу оксиды серы при сгорании, создают экологические проблемы. Результаты определения содержания серы выявили аналогичную зависимость, как и в

случаях с показателем преломления и кислотным числом [6, 7].

Одним из важнейших требований для процесса пластификации является совместимость пластификатора с полимером, т. е. образование истинного раствора пластификатора в полимере. Совместимость пластификатора и полимера определяется химической природой полимера и пластификатора – строением и полярностью [8].

В настоящее время широко используется метод оценки термодинамической совместимости пластификатора с полимером по параметру растворимости, определяемого методом равновесного набухания, на основании результатов которого определяется параметр, характеризующий взаимодействие каучука с пластификатором (параметр Хаггинса), а также коэффициент диффузии пластифицирующих компонентов в объеме полимера. Параметр Хаггинса зависит от молекулярной массы полимера и свойств системы «полимер – растворитель» и может служить характеристикой интенсивности их взаимодействия. Значение данного показателя дает возможность оценить степень сродства между полимером и растворителем [9].

Исследование совместимости пластифицирующих компонентов с резиновой смесью осуществлялось при температуре 70°C до установления сорбционного равновесия [10]. На основании полученных результатов определялся параметр, характеризующий взаимодействие каучука с пластификатором (параметр Хаггинса), а также коэффициент диффузии пластифицирующих компонентов в объеме полимера. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика масел

Показатель	Значение				
	И-40	экстракт ВД-4	рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 + N-МП + 10 мас. % ЭГ	рафинат, выделенный из окисленного экстракта ВД-4 + N-МП + 10 мас. % ЭГ	рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 после СВЧ 3 мин + N-МП + 10 мас. % ЭГ
Показатель преломления	1,4869	1,5552	1,5324	1,5354	1,5334
Общее содержание серы, ppm	9 144	36 568	32 516	31 067	32 332
Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с	32,3	368,5	162,0	184,6	160,4
Кинематическая вязкость при 70°C, мм ² /с	15,66	96,83	52,73	57,23	52,73
Отношение кинематической вязкости при 50°C к кинематической вязкости при 70°C	2,06	3,82	3,07	3,23	3,04
Кислотное число, мг КОН/ г	Не более 0,05	3,70	2,74	2,40	3,64

Таблица 2

**Результаты определения
термодинамической совместимости**

Наименование пластифицирующей добавки	Параметр Хаггинса	Коэффициент диффузии, $10^{12} \text{ см}^2/\text{с}$
И-40	0,7	4,08
Экстракт ВД-4	0,7	2,05
Рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 + N-МП + 10 мас. % ЭГ	0,6	2,65
Рафинат, выделенный из окисленного экстракта ВД-4 + N-МП + 10 мас. % ЭГ	0,6	2,17
Рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 после СВЧ 3 мин + N-МП + 10 мас. % ЭГ	0,6	2,40

Установлено, что рафинаты ВД-4 обладают лучшей термодинамической совместимостью с эластомерной матрицей на основе каучуков СКИ-3 и СКД по сравнению с промышленным маслом И-40 и экстрактом ВД-4, о чем свидетельствуют меньшие значения параметра Хаггинса. Так, значение данного показателя для образцов со всеми рафинами составляет 0,6, а в случае масла И-40 и экстракта ВД-4 – 0,7. Кроме того, выявлено, что рафинаты имеют более высокие значения коэффициента диффузии в объеме полимера по сравнению с экстрактом ВД-4, что, вероятно, обусловлено удалением в процессе получения очищенных пластифицирующих компонентов объемных ароматических соединений, которые могут затруднять диффузию ингредиентов между макромолекулами каучука.

Специфику переработки каучуков, а также резиновых смесей определяют их вязкоупругие свойства. Одним из методов в исследовании молекулярной структуры каучуков и резиновых смесей является испытание по Муни [11].

Определение вязкости по Муни резиновых смесей осуществляли на сдвиговом вискозиметре MV2000 по ГОСТ Р 54552–2011 [12].

Исследование вязкостных свойств резиновых смесей (табл. 3) выявило, что показатели вязкости по Муни имеют близкие значения для смесей, содержащих И-40 и экстракт ВД-4, в то время как введение в композиции рафинатов ВД-4 вызывает увеличение данного показателя на 6,6–17,4%. Так, вязкость по Муни смесей, содержащих 5,0 мас. ч. И-40 и экстракта ВД-4, составляет 35,7 и 36,5 усл. ед. Муни, а для эластомерных композиций, содержащих рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 + N-МП + 10 мас. % ЭГ, и этого рафината после СВЧ-облучения в течение 3 мин в той же дозировке – 41,1 и 41,9 усл. ед. Муни соответственно. Вместе с тем повышение дозировки пластифицирующих добавок до 10,0 мас. ч. приводит к незначительному снижению вязкости по Муни. Выявленный характер изменения вязкости эластомерных композиций может быть обусловлен составом и совместимостью пластифицирующих компонентов с эластомерной матрицей [13, 14].

Определение кинетических параметров процесса вулканизации позволяет охарактеризовать влияние компонентов, входящих в состав резиновой смеси, на свойства эластомерных композиций в результате формирования структурной сетки вулканизата [15]. Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей проводилось на реометре ODR 2000 по ГОСТ 12535–84 [16].

Таблица 3

Технологические свойства резиновых смесей

Показатель	Дозировка, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Значение				
		И-40	экстракт ВД-4	рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 + N-МП + 10 мас. % ЭГ	рафинат, выделенный из окисленного экстракта ВД-4 + N-МП + 10 мас. % ЭГ	рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 после СВЧ 3 мин + N-МП + 10 мас. % ЭГ
Вязкость по Муни резиновой смеси, усл. ед. Муни	5,0	35,7	36,5	41,1	38,7	41,9
	10,0	33,4	32,8	35,6	36,5	35,8
Минимальный крутящий момент, дН·м	5,0	3,53	3,46	4,10	4,09	4,16
	10,0	3,45	3,32	3,51	3,70	3,60
Максимальный крутящий момент, дН·м	5,0	36,92	34,24	38,12	38,04	36,65
	10,0	33,86	33,78	35,47	35,22	34,71
Оптимальное время вулканизации, мин	5,0	7,99	8,50	8,01	7,94	7,99
	10,0	8,39	8,66	8,24	8,08	8,36

Значения минимального крутящего момента косвенно позволяют охарактеризовать вязкоупругие свойства резиновых смесей [17]. Результаты определения минимального крутящего момента показали, что введение в резиновые смеси экстракта ВД-4 не оказывает значительного влияния на данный показатель по сравнению с маслом И-40.

Применение же очищенных компонентов в эластомерных композициях приводит к увеличению минимального крутящего момента до 17,8% по сравнению с резиновыми смесями, содержащими масло И-40. Так, значения минимального крутящего момента для смесей, содержащих масло И-40, в зависимости от дозировки изменяются от 3,45 до 3,53 дН·м, а для композиций с рафинатами значения данного показателя находятся в диапазоне 3,51–4,16 дН·м. Полученные данные по определению минимального крутящего момента согласуются с результатами при исследовании вязкости по Муни резиновых смесей.

Максимальный крутящий момент косвенно позволяет судить о свойствах вулканизатов [18], его увеличение или уменьшение свидетельствует об изменении структуры резины. Установлено незначительное влияние исследуемых добавок на максимальный крутящий момент и время достижения оптимальной степени вулканизации. Так, значения максимального крутящего момента образцов с маслом И-40 составляют 36,92 и 33,86 дН·м при их дозировках 5,0 и 10,0 мас. ч соответственно, а для резиновых смесей, содержащих исследуемые пластифицирующие компоненты, изменяются в пределах

33,78–38,12 дН·м. Время достижения оптимальной степени вулканизации для смесей, содержащих масло И-40, варьируется от 7,99 до 8,39 мин, для композиций с экстрактом ВД-4 и его рафинатами данный показатель изменяется в пределах 7,94–8,66 мин. Незначительные изменения оптимального времени вулканизации смесей позволяют сделать вывод, о том что применение исследуемых масел не потребует корректировки параметров технологического процесса изготовления резинотехнических изделий.

Заключение. Проведенные исследования показали возможность использования рафинатов экстракта ВД-4 в качестве пластифицирующих добавок резиновых смесей на основе каучуков общего назначения для изготовления резинотехнических изделий.

Выявлено, что эластомерные композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД обладают лучшей термодинамической совместимостью с исследуемыми рафинатами по сравнению с маслом И-40 и экстрактом ВД-4, о чем свидетельствуют более низкие значения параметра Хаггинса. Установлено, что введение в резиновые смеси рафинатов приводит к увеличению вязкости по Муни (до 17,4%) и минимального крутящего момента (до 17,8%) эластомерных композиций и практически не оказывает влияния на максимальный крутящий момент и время достижения оптимальной степени вулканизации. Такой характер изменения характеристик смесей с исследуемыми добавками может быть обусловлен составом и совместимостью пластифицирующих компонентов с эластомерной матрицей.

Список литературы

1. Резниченко С. В., Морозов Ю. Л. Большой справочник резинщика: в 2 ч. М.: Техинформ, 2012. Ч. 1. 744 с.
2. Осовская И. И., Савина Е. В., Левич В. Е. Эластомеры: учеб. пособие. СПб.: Высшая школа технологии и энергетики, 2016. 126 с.
3. Plasticization Effect of Bio-Based Plasticizers from Soybean Oil for Tire Tread Rubber / Haoshu Xu [et al.] // *Polymers*. 2020. Vol. 12, no. 3. 10 p.
4. Directive 2005/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2005 amending for the 27th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (polycyclic aromatic hydrocarbons in ex-tender oils and tyres) // *Official Journal of the European Union*. 2005. Vol. 48. P. 51–54.
5. Гайле А. А., Клементьев В. Н., Большакова А. Р. Получение экологически чистых пластификаторов экстракционной очисткой ароматических концентратов от канцерогенных компонентов смесями N-метилпирролидона с этиленгликолем // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2020. № 52. С. 82–86.
6. Наметкин Н. С., Егорова Г. М., Хамаев В. Х. Нафтенновые кислоты и продукты их химической переработки. М.: Химия, 1982. 184 с.
7. Новиков Е. А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // *Мир нефтепродуктов*. 2008. № 4. С. 21–28.
8. Романов С. Н. Механизм действия пластификаторов для полимеров // Молодежный исследовательский потенциал: сб. ст. III Междунар. науч.-исслед. конкурса, Петрозаводск, 29 марта 2021 г. Петрозаводск, 2021. С. 196–200.
9. Исследование совместимости пластифицирующих добавок на основе вторичного нефтехимического сырья с эластомерной матрицей / А. В. Лешкевич [и др.] // *Вестник ВГУИТ*. 2019. Т. 81, № 4. С. 190–195.

10. Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред: ГОСТ 12020–2018. Минск: Междунар. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2018. 26 с.
11. Гавлик А. М. Исследование влияния углеродных наноматериалов на пластозластические свойства резиновых смесей // НИРС 2019: сб. науч. работ студентов Респ. Беларусь. Минск: Изд. центр БГУ, 2020. Вып. 16. С. 82.
12. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. Минск: Междунар. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2014. 30 с.
13. Карманова О. В. Решение задачи кинетики вулканизации с использованием численных методов // Труды БГТУ. 2012. № 4 (151): Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 61–63.
14. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
15. Свойства модельных резиновых смесей с различными активаторами вулканизации / С. Н. Каюшников [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4 (168): Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 35–39.
16. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Гос. ком. СССР по стандартам, 1986. 16 с.
17. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В. И. Овчаров [и др.]. М.: Сант-ТМ, 2001. 400 с.
18. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.

References

1. Reznichenko S. V., Morozov Yu. L. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika* [Big rubber band guide]. Moscow, Tekhinform Publ., 2012. 744 p. (In Russian).
2. Osovskaya I. I., Savina E. V., Levich V. E. *Elastomery* [Elastomers]. St. Petersburg, Vysshaya shkola tekhnologii i energetiki Publ., 2016. 126 p. (In Russian).
3. Haoshu Xu, Tao Fan, Neng Ye, Weidong Wu, Daye Huan, Danling Wang, Zhao Wang, Liquan Zhang Plasticization Effect of Bio-Based Plasticizers from Soybean Oil for Tire Tread Rubber. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 3. 10 p.
4. Directive 2005/69/EC of the European Parliament and of the Council of 16 November 2005 amending for the 27th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (polycyclic aromatic hydrocarbons in ex-tender oils and tyres). *Official Journal of the European Union*, 2005, vol. 48, pp. 51–54.
5. Gajle A. A., Klement'ev V. N., Bol'shakova A. R. Obtaining environmentally friendly plasticizers by extraction purification of aromatic concentrates from carcinogenic components with mixtures of N-methylpyrrolidone with ethylene glycol. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta)* [Proceedings of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)], 2020, no. 52, pp. 82–86 (In Russian).
6. Nametkin N. S., Egorova G. M., Khamaev V. Kh. *Naftenovyye kisloty i produkty ikh khimicheskoy pererabotki* [Naphthenic acids and products of their chemical processing]. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 184 p. (In Russian).
7. Novikov E. A. Determination of sulfur in petroleum products. Review of analytical methods. *Mir nefteproduktov* [World of petroleum products], 2008, no. 4, pp. 21–28 (In Russian).
8. Romanov S. N. Mechanism of action of plasticizers for polymers. *Molodezhnyy issledovatel'skiy potentsial: sbornik statey III Mezhdunarodnogo nauchno-issledovatel'skogo konkursa* [Youth research potential: collection of articles of the III International Research Competition]. Petrozavodsk, 2021, pp. 196–200 (In Russian).
9. Leshkevich A. V., Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R., Uss E. P., Karmanova O. V. Compatibility study of plasticizing additives based on recycled raw materials in the petrochemical with elastomer matrix. *Vestnik VGUIT* [Bulletin of VSUET], 2019, vol. 81, no. 4, pp. 190–195 (In Russian).
10. GOST 12020–2018. Plastics. Methods for determining resistance to chemical media. Minsk, Mezhdunarodnyy совет по standartizatsii, metrologii i sertifikatsii Publ., 2018. 26 p. (In Russian).
11. Gавлик А. М. Investigation of the influence of carbon nanomaterials on the plastoelastic properties of rubber compounds. *NIRS 2019: sbornik nauchnykh работ studentov Respubliki Belarus'* [NIRS 2019: collection of scientific papers of students of the Republic of Belarus]. Minsk, 2020, issue 16. P. 82 (In Russian).
12. GOST R 54552–2011. Rubbers and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation and scorch characteristics using a Mooney viscometer. Minsk, Mezhdunarodnyy совет по standartizatsii, metrologii i sertifikatsii Publ., 2014. 30 p. (In Russian).

13. Karmanova O. V. Solution of the problem of vulcanization kinetics using numerical methods. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2012, no. 4 (151): Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 61–63 (In Russian).

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

15. Kayushnikov S. N., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Vishnevskiy K. V. Properties of model rubber compounds with various vulcanization activators. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4 (168): Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 35–39 (In Russian).

16. GOST 12535–84. Rubber compounds. Method for determining vulcanization characteristics on a volcameter. Moscow, Gosudarstvennyy komitet SSSR po standartam Publ., 1986. 16 p. (In Russian).

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

18. Averko-Antonovich I. Y., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan, KGTU Publ., 2002. 604 p. (In Russian).

Информация об авторах

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

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

Богданович Диана Анатольевна – магистрант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bogdanovichdiana@mail.ru

Жолнеркевич Вероника Игоревна – аспирант кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Information about the authors

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

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

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

Bogdanovich Diana Anatol'yevna – Master's degree student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bogdanovichdiana@mail.ru

Zholnerkevich Veronika Igorevna – PhD student, the Department of Oil and Gas Processing and Petrochemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Поступила 26.12.2023

УДК 621.923

А. А. Михальченко¹, А. Б. Невзорова²¹Белорусский государственный университет транспорта²Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого**АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА РАЗМЕРНУЮ ТОЧНОСТЬ
УГЛОВ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ОТРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ 3D-ПЕЧАТИ**

Аддитивные технологии 3D-печати позволяют изготавливать небольшие партии изделий с высокой степенью повторяемости. С точки зрения возможностей применения 3D-печатных объектов немаловажным аспектом является их размерная точность. Цель работы – количественная оценка погрешностей угловой точности образцов с внешними и внутренними углами в зависимости от различного типа базового слоя и технологических параметров процесса FDM-печати с использованием филаментов из PLA- и ABS-материалов. Установлено расхождение угловых размеров между CAD-моделью и напечатанным объектом в ходе изготовления внешних и внутренних углов. Полученные результаты позволили установить границы погрешностей геометрических отклонений образцов, возникающих в процессе FDM-печати. Экспериментально определено, что для одинаковых размеров изделий и филаментов имеется возможность нивелировать погрешности при создании CAD-модели с использованием полученных коэффициентов погрешностей для различных типов базовых слоев.

Ключевые слова: 3D-печать, моделирование с плавным напылением (FDM), угловая точность, размерная точность.

Для цитирования: А. А. Михальченко, А. Б. Невзорова. Анализ факторов, влияющих на размерную точность углов изделий при отработке технологии 3D-печати // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 82–86.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-11.

A. A. Mikhalchenko¹, A. B. Neuzorava²¹Belarusian State University of Transport²Sukhoi State Technical University of Gomel**ANALYSIS OF FACTORS AFFECTING DIMENSIONAL ACCURACY
OF PRODUCT CORNERS DURING THE DEVELOPMENT
OF 3D-PRINTING TECHNOLOGY**

Additive 3D printing technologies allow the production of small batches of products with a high degree of repeatability. From the point of view of application possibilities of 3D-printed objects, their dimensional accuracy is an important aspect. The aim of the work is to quantify the errors of angular accuracy of samples with sharp internal and external corners depending on different base layers, as well as different parameters of the FDM-printing process using filaments from PLA- and ABS-materials. The discrepancy of angular dimensions between the CAD model and the printed object during the fabrication of internal and external catches was established. The obtained results allowed to establish the limits of errors of geometrical deviations of samples arising in the process of FDM-printing. It was experimentally determined that for the same sizes of products and filaments, there is a possibility to level the errors during CAD-model creation using the obtained error coefficients for different types of base layers.

Keywords: 3D-printing, fused deposition modeling (FDM), angular accuracy, dimensional accuracy.

For citation: A. A. Mikhalchenko, A. B. Neuzorava. Analysis of factors affecting dimensional accuracy of product corners during the development of 3d-printing technology. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 82–86 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-11.

Введение. Аддитивные технологии (АТ), изначально использовавшиеся для быстрого прототипирования, на данный момент широко применяются для быстрой оснастки и серийного производства. Для некоторых технологий 3D-печати требуется дорогостоящее оборудование и сложные технологические процессы, позволяющие осуществлять аддитивное металлопроизводство, в

то время как в сфере низкочестного производства в большинстве случаев используется полимерная печать, например моделирование с плавным осаждением (FDM) или стереолитография (SLA) [1].

FDM-печать и подобные ей методы хорошо подходят для изготовления единичных объектов сложной формы, они позволяют ускорить производство

легковесных изделий [2]. При этом механические свойства, а также точность размеров таких объектов часто уступают изделиям, изготовленным методом литья под давлением [3, 4]. Поэтому некоторые исследователи изучают возможности улучшения не только механических свойств [5], но и точности размеров FDM-печатных объектов [6].

В работе [7] для материалов из полимолочной кислоты (PLA) и акрилонитрилбутадиенстирола (ABS) исследовали влияние геометрии детали на точность размеров при небольшой толщине слоя 0,1–0,2 мм, низкой температуры экструзии и ориентации деталей 0 и 90°. При последующей обработке деталей из ABS холодным паром ацетона обнаружено существенное улучшение качества поверхности при незначительных изменениях размеров [8, 9].

Один из факторов, который практически не исследован, – это базовый слой, т. е. **поле** (основа по краю 3D-модели для лучшего сцепления со столом 3D-принтера), **юбка** (круговая полоска вокруг 3D-модели, чаще всего печатается в три прохода для того, чтобы проверить визуально правильность настроек принтера до печати основной модели) и **плот** (основа под 3D-моделью для лучшего сцепления со столом 3D-принтера).

В то время как поле или плот часто предлагаются в качестве инструмента для избежания деформации [10], их влияние на размерную точность образцов, которые могли бы быть напечатаны и с простой юбкой, обычно не описывается.

Цель работы – количественная оценка погрешностей угловой точности образцов с внешними и внутренними углами в зависимости от различного типа базового слоя и технологических параметров процесса FDM-печати с использованием филаментов из PLA- и ABS-материалов.

Методика проведения исследования.

Печать образцов осуществлялась на принтере Mass Portal D300 с параметрами печати, приведенными в таблице. Материалами для печати служили PLA и ABS.

Параметры печати, используемые для принтера Mass Portal D300

Параметр	Материал филамента	
	PLA	ABS
Высота слоя, мм	0,2	
Степень заполнения, %	40	
Температура печатного слоя, °С	60	
Скорость печати, мм/с	40	
Температура сопла, °С	215	220

Печатные образцы с размерами 120×20×10 мм (длинные) и 50×10×3 мм (короткие), с внешними и внутренними углами представлены на рис. 1.

CAD-модели образцов были подготовлены в программе Autodesk Inventor.

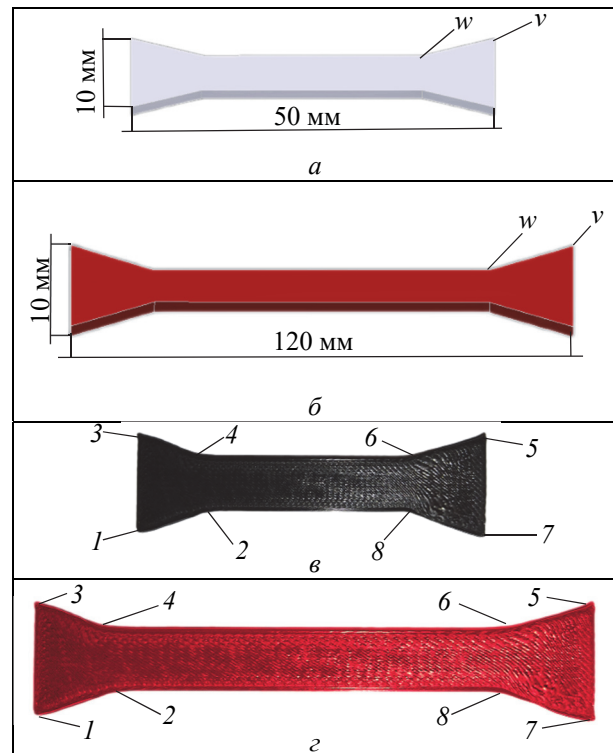


Рис. 1. Геометрия образцов: а – короткие образцы (CAD-модель); б – длинные образцы (CAD-модель); в – короткий образец, изготовленный методом FDM; г – длинный образец, изготовленный методом FDM; v – внешние углы (1, 3, 5, 7); w – внутренние углы (2, 4, 6, 8)

Образцы печатались с юбкой (без контакта с образцом), с полем (1 слой, ширина 3 мм, контакт с образцом) или с плотом (3 слоя под образцом, которые печатаются на расстоянии 0,2 мм, т. е. отделяются от образца). Все образцы печатались в пяти экземплярах.

Измерения образцов осуществляли с помощью микрометрического штангенциркуля Neiko 01407A с точностью и разрешением 0,02 и 0,01 мм соответственно. Для измерения углов микроскопические изображения получали с помощью цифрового микроскопа Olympus DSX1000.

Основная часть. При использовании технологии FDM трудно получить углы с необходимой точностью, поскольку диаметр сопла определяет минимальный размер детали, которую можно напечатать. На рис. 2 показаны короткие образцы с внешними и внутренними углами, напечатанные из ABS. Хорошо видно нежелательное скругление внешних и внутренних краев. Этот эффект не меняется, если в качестве базового слоя применяется поле или плот.

На рис. 3 наглядно продемонстрировано отличие между типами базового слоя.



Рис. 2. Короткие образцы из ABS:
а – с юбкой; б – полем; в – плотом

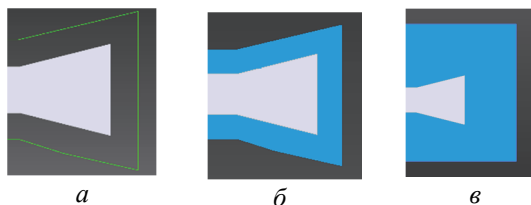


Рис. 3. Образцы САD-модели:
а – с юбкой; б – полем; в – плотом

Далее было проведено измерение углов для вышеупомянутых образцов. На рис. 4 представлены значения для коротких образцов PLA, при этом углы определены как для внешних углов – 1 (левый нижний угол), 3 (левый верхний угол), 5 (правый верхний угол) и 7 (правый нижний угол) и для внутренних – 2 (левый нижний угол), 4 (левый верхний угол), 6 (правый верхний угол) и 8 (правый нижний угол), соответственно. В большинстве случаев стандартные отклонения достаточно велики и включают в себя отклонение, равное нулю, так что явных изменений не видно. Соответственно, не наблюдаются и отличия между различными базовыми слоями.

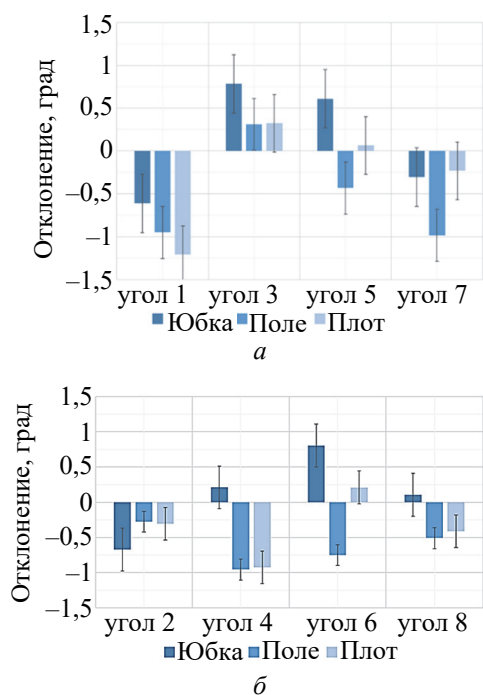


Рис. 4. Угловые отклонения коротких образцов PLA:
а – внешние углы; б – внутренние углы

Для образцов, напечатанных из ABS, результаты аналогичны показанным на рис. 5. В этом случае большинство отклонений стремится к нулю. Те немногие значения, для которых отклонения отличны от нуля, в соответствии со стандартными отклонениями также не демонстрируют реальных отклонений между измеренными и смоделированными углами.

Поскольку ориентация заполнения при печати составляет $\pm 45^\circ$, эти образцы являются симметричными по отношению друг к другу, поэтому угол 1 и угол 3 должны быть одинаковыми, также как и угол 3 и угол 7, как и угол 2 и угол 6 должны быть одинаковыми, также как и угол 4 и угол 8. Сравнение этих парных условно одинаковых углов наглядно показывает значительные расхождения. Это свидетельствует о том, что систематического отклонения измеренных углов от смоделированных здесь не происходит, а наблюдаемые расхождения обусловлены произвольными отклонениями.

Образцы из PLA и ABS с внешними и внутренними углами были напечатаны методом FDM и исследованы на предмет угловой точности. В результате не было выявлено однозначного влияния базового слоя на размерную точность 3D-печатных PLA- и ABS-объектов.

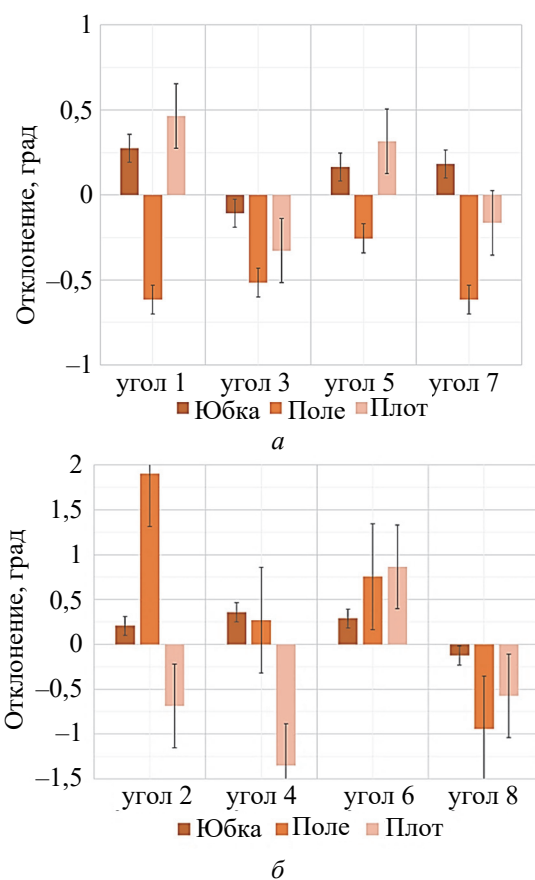


Рис. 5. Угловые отклонения коротких образцов ABS:
а – внешние углы; б – внутренние углы

Полученные результаты позволяют установить границы погрешностей геометрических отклонений образцов, возникающих в процессе FDM-печати с базовым слоем.

Зная коэффициент погрешности наплавленного осаждения L_n^B , полученный на основании экспериментальных данных, можно скорректировать размеры CAD-модели в соответствии с ним для нивелирования отклонений, достигая при этом требуемой точности размеров. Так, для образцов из PLA-филаментов при печати внешних углов с юбкой $L_n^B = 0,119$, с полем $L_n^B = -0,514$, с плотом $L_n^B = -0,263$, при печати внутренних углов – с юбкой $L_n^B = 0,113$, с полем $L_n^B = -0,623$, с плотом $L_n^B = -0,358$. Для образцов из ABS-филаментов при печати внешних углов с юбкой $L_n^B = 0,129$, с полем $L_n^B = -0,5$, с плотом $L_n^B = 0,073$, при печати внутренних углов – с юбкой $L_n^B = 0,182$, с полем $L_n^B = 0,498$, с плотом $L_n^B = -0,436$. Данные коэффициенты применимы для изделий, отпечатанных с параметрами, приведенными в таблице, и ориентацией заполнения $\pm 45^\circ$. Для определения коэффициентов погрешности наплавленного осаждения для иных параметров печати и различных форм заполнения необходимо провести дополнительные исследования.

Заключение. Для оценки точности 3D-принтера с технологией печати FDM использо-

вались образцы, изготовленные из PLA- и ABS-филаментов. Получены угловые отклонения для внешних и внутренних углов отпечатанных образцов. Определено, что образцы, изготовленные из PLA-филамента, имеют большее угловое отклонение в сравнении с образцами из ABS. Геометрические отклонения отпечатанных образцов в сравнении с CAD-моделью объясняются влиянием типа базового слоя. Усредненные отклонения размеров внешних углов для образцов из PLA-филамента составляют $\pm 0,219^\circ$, для внутренних углов – $\pm 0,289^\circ$. Для образцов из ABS-филамента усредненные отклонения размеров внешних углов составляют $\pm 0,099^\circ$, для внутренних – $\pm 0,081^\circ$.

Проведенные исследования демонстрируют, что качество точности отпечатанных образцов для принтера Mass Portal D300 находится в диапазоне от 11 до 14, и средний качество точности составляет 12,6.

Таким образом, образцы, изготовленные из ABS-филамента, имеют более высокую точность. Для повышения угловой точности необходимо учитывать коэффициент погрешности наплавленного осаждения на этапе проектирования CAD-модели.

Исследования проводились в рамках диссертационной работы при поддержке ГГТУ имени П. О. Сухого.

Список литературы

1. Зленко М. А., Нагайцев М. В., Довбыш В. М. Аддитивные технологии в машиностроении: пособие для инженеров. М.: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. 220 с.
2. Ahmad B., van der Veen S. O., Fitzpatrick M. E., Guo H. Residual stress evaluation in selective-laser-melting additively manufactured titanium (Ti-6Al-4V) and inconel 718 using the contour method and numerical simulation. *Addit. Manuf.* 2018, 22, 571–582.
3. Yaghi A., Ayvar-Soberanis S., Moturu S., Bilkhu R., Afazov S. Design against distortion for additive manufacturing. *Addit. Manuf.* 2019, 27, 224–235.
4. Кудашов Н. С., Соболева И. В. Исследование работы и области применения 3D-принтера // Юный ученый. 2017. № 2-2 (11). С. 58–61. URL: <http://yun.moluch.ru/archive/11/829/> (дата обращения: 25.10.2023).
5. Невлюдов И. Ш. Разработка комплексного метода оценки качества пластмассовых деталей // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2017. № 1. С. 29–38.
6. Корбанов В. Д., Вальтер А. И. Изготовление модельной оснастки в литейном производстве с применением аддитивных технологий // Известия ТулГУ. Технические науки. 2018. № 10. С. 334–338.
7. Михальченко А. А. Исследование качества деталей из различных видов пластика, изготовленных методом FDM-печати // Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления: материалы XXII Междунар. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Гомель, 28–29 апр. 2022 г. В 2 ч. Ч. 1. Гомель: ГГТУ имени П. О. Сухого, 2022. С. 99–101.
8. Михальченко А. А., Невзорова А. Б., Одарченко И. Б. Влияние режимов 3D-печати термопластами на прочностные свойства изделий // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого. 2023. № 1. С. 31–40.
9. Ekinci B., Ehrmann A. Influence of Printing Parameters on the Dimensional Accuracy of Concave and Convex Objects in FDM Printing. *Engineering Proceedings*. 2022. Vol. 31, no. 1. P. 40–46.
10. Дьякова Г. Н., Смяян 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: <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2023-265-1-2>.

References

1. Zlenko M. A., Nagaytsev M. V., Dovbysh V. M. *Additivnyye tekhnologii v mashinostroyenii* [Additive technologies in mechanical engineering]. Moscow, GNS RF FGUP “NAMI” Publ., 2015. 220 p. (In Russian).
2. Ahmad B., van der Veen S. O., Fitzpatrick M. E., Guo H. Residual stress evaluation in selective-laser-melting additively manufactured titanium (Ti-6Al-4V) and inconel 718 using the contour method and numerical simulation. *Addit. Manuf.*, 2018, no. 22, pp. 571–582.
3. Yaghi A., Ayvar-Soberanis S., Moturu S., Bilkhu R., Afazov S. Design against distortion for additive manufacturing. *Addit. Manuf.*, 2019, no. 27, pp. 224–235.
4. Kudashov N. S., Soboleva I. V. Exploring the operation and applications of the 3D printer. *Yunyy uchenyy* [Young scientist], 2017, no. 2-2 (11), pp. 58–61. Available at: <http://yun.moluch.ru/archive/11/829/> (accessed 25.10.2023) (In Russian).
5. Nevlyudov I. Sh., Sotnik S. V., Frolov A. V., Demskaya N. P.. Development of an integrated method for assessing the quality of plastic parts. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy* [East European Journal of Advanced Technologies], 2017, no. 1, pp. 29–38 (In Russian).
6. V. D. Korbanov, A. I. Val'ter. Manufacturing of model tooling in foundry production with the use of additive technologies. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskiye nauki* [Izvestiya TulsU. Technical Sciences], 2018, no. 10, pp. 334–338 (In Russian).
7. Mikhalchenko A. A. Study of the quality of parts from different types of plastic made by FDM-printing method. *Issledovaniya i razrabotki v oblasti mashinostroyeniya, energetiki i upravleniya: materialy XXII Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh* [Research and development in the field of machine-building, power engineering and management: materials of the XXII International scientific-technical conference of students, graduate students and young scientists]. Gomel, 2022, pp. 99–101 (In Russian).
8. Mikhalchenko A. A., Nevzorova A. B., Odarchenko I. B. Influence of modes of 3D-printing by thermoplastics on strength properties of products. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo* [Bulletin of P. O. Sukhoi Gomel State Technical University], 2023, no. 1, pp. 31–40 (In Russian).
9. Ekinci B., Ehrmann A. Influence of Printing Parameters on the Dimensional Accuracy of Concave and Convex Objects in FDM Printing. *Engineering Proceedings*, 2022, vol. 31, no. 1, pp. 40–46.
10. Dyakova H. N., Smeyan V. E., Kordikova E. I. 3D scan and subsequent manufacturing anatomical models by methods of additive technologies. *Trudy BGTU* [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).

Информация об авторах

Михальченко Александрина Александровна – магистр, аспирант кафедры «Водоснабжение, химия и экология». Белорусский государственный университет транспорта (246653, г. Гомель, ул. Кирова, д. 34, Республика Беларусь). E-mail: aleks.mikhalchenko@mail.ru

Невзорова Алла Брониславовна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Нефтегазоразработка и гидропневмоавтоматика». Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого (246029, г. Гомель, пр-т Октября, 48, Республика Беларусь). E-mail: anevzorova@gstu.by

Information about the authors

Mikhalchenko Alexandrina Aleksandrovna – Master, PhD student, the Department of “Water Supply, Chemistry and Ecology”. Belarusian State University of Transport (34, Kirova str., 246653, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: aleks.mikhalchenko@mail.ru

Neuzorova Alla Bronislavovna – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of “Oil and Gas Development and Hydropneumatic Automation”. Sukhoi State Technical University of Gomel (48, Oktyabrya Ave., 246029, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: anevzorova@gstu.by

Поступила 09.11.2023

УДК 678:615.473.92

**А. С. Антонов¹, П. В. Клочко¹, Н. Р. Прокопчук²,
В. А. Струк¹, К. В. Вишнеvский²**

¹Гродненский государственный университет имени Янки Купалы

²Белорусский государственный технологический университет

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Рассмотрена методология создания композиционных материалов на основе полимерных матриц для изготовления конструкций специального назначения типа инжектора для введения лекарственных препаратов в организм человека в экстремальных условиях. Разработано оригинальное конструктивное исполнение инжектора для применения в специальных условиях, отличающееся эффективностью многократного применения. Для изготовления функциональных элементов конструкции использованы композиционные материалы на основе термопластов промышленного производства – полиамидов (ПА6) и полиолефинов (ПЭНД), включающие модификаторы структурных характеристик различного состава, строения и технологии получения – хитозан и Na⁺-монтмориллонитовую глину, обработанную органокомпонентами. Исследованы структурные, теплофизические, деформационно-прочностные, реологические параметры композитов, содержащих функциональные модификаторы. Для обеспечения гомогенности распределения дисперсных частиц модификаторов применяли полиамидную смолу на основе канифоли и продукта поликонденсации адипиновой кислоты и диэтиленамина. Установлен эффект повышения параметров деформационно-прочностных характеристик композитов, обусловленный процессами армирования и образования адсорбционных связей между частицами модификатора и активными центрами макромолекул. При этом реологические параметры композиционных материалов обеспечивают возможность изготовления элементов инжектора методом литья под давлением. Конструкция инжектора с использованием композиционных материалов обладает выраженным бактерицидным действием, что повышает ее потребительские характеристики в специальных условиях применения.

Ключевые слова: инжектор, композиционный материал, полиамидная смола, хитозан, органоглина, антибактериальное действие.

Для цитирования: Антонов А. С., Клочко П. В., Прокопчук Н. Р., Струк В. А., Вишнеvский К. В. Композиционные материалы для функциональных изделий специального назначения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 87–95.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-12.

**A. S. Antonov¹, P. V. Klochko¹, N. R. Prokopchuk²,
V. A. Struk¹, K. V. Vishnevskiy²**

¹Yanka Kupala State University of Grodno

²Belarusian State Technological University

COMPOSITE MATERIALS FOR FUNCTIONAL SPECIAL-PURPOSE PRODUCTS

The methodology for creating composite materials based on polymer matrices for the manufacture of special-purpose structures such as an injector for the introduction of drugs into the human body under extreme conditions is considered. An original design of the injector for use in special conditions has been developed, which is distinguished by the efficiency of repeated use. For the manufacture of functional structural elements, composite materials based on industrial thermoplastics – polyamides (PA6) and polyolefins (HDPE) were used, including modifiers of structural characteristics of various composition, structure and production technology – chitosan and Na⁺-montmorillonite clay treated with organocomponents. Structural, thermophysical, stress-strain, rheological parameters of composites containing functional modifiers have been studied. To ensure the homogeneity of the distribution of dispersed modifier particles, a polyamide resin based on rosin and a polycondensation product of adipic acid and diethyleneamine was used. The effect of increasing the parameters of the stress-strain characteristics of composites, due to the processes of reinforcement and the formation of adsorption bonds between the particles of the modifier and the active centers of macromolecules, has been established. At the same time, the rheological parameters of composite materials provide the possibility of manufacturing injector elements by injection molding. The design of the injector using composite materials has a pronounced bactericidal effect, which increases its consumer characteristics in special conditions of use.

Keywords: injector, composite material, polyamide resin, chitosan, organoclay, antibacterial action.

For citation: Antonov A. S., Klochko P. V., Prokopchuk N. R., Struk V. A., Vishnevskiy K. V. Composite materials for functional special-purpose products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 87–95 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-12.

Введение. В различных областях жизнедеятельности социумов используются функциональные изделия, задачей которых является предотвращение или снижение интенсивности неблагоприятного действия эксплуатационного фактора или их сочетания на организм человека при выполнении им обязанностей, обусловленных его профессиональными компетенциями. К числу таких изделий относятся инъекторы (шприц-тюбики), используемые при проведении специальных операций для обеспечения функциональных действий подразделений в соответствии с их назначением, в том числе при возникновении экстремальных ситуаций. Подобные изделия должны удовлетворять комплексу параметров, обуславливающих их эффективное применение в экстремальных ситуациях, в том числе деформационно-прочностных, технологических, в сочетании с биохимической активностью для предотвращения негативных процессов при действии различных поражающих факторов на спецподразделения [1–8].

Существует несколько ситуаций, например таких, как неотложная медицинская помощь и инциденты с массовыми жертвами, при которых лекарства и противоядия (антидоты) необходимо вводить немедленно вместе с оказанием иной первой медицинской помощи на месте происшествия [3, 4].

Лекарства и антидоты можно вводить людям несколькими путями, но у некоторых способов есть ряд недостатков, таких как медленная скорость абсорбции или необходимость в квалифицированном медицинском персонале для осуществления инъекции лекарственного средства.

Самостоятельный прием препарата пострадавшим либо его спутником требуется в качестве меры по спасению жизни. Экстренные ситуации, такие как воздействие нервнопаралитического газа, отравление пестицидами, анафилаксия, судороги, мигрень и ряд других, требуют немедленного приема лекарств. В таких случаях широко используют инъекторы для введения лекарства. Подобные приспособления имеют в своем составе картриджи с лекарством со встроенной иглой для подкожной (внутривенной) или внутримышечной инъекции. Они удобны для оказания неотложной помощи, а также помощи при массовой травматизации [5–8].

Для изготовления инъекторов используют термопластичные полимеры, обладающие технологичностью переработки и обеспечивающие необходимые параметры эксплуатационных характеристик. Особое внимание необходимо уделять соблюдению норм и правил, принятых при введении лекарственного препарата в организм человека.

Поэтому целесообразна разработка конструкций инъекторов с применением материалов, обладающих выраженным бактерицидным действием.

Цель работы – исследование физико-химических процессов формирования структуры композиционных материалов на основе термопластов для новых конструкций инъекторов.

Основная часть. Для изготовления элементов инъектора были выбраны композиционные материалы на основе алифатических полиамидов (ПАБ производства филиала «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот») и полиолефинов (ПЭВД I-1625 производства Шуртанский ГХК, Узбекистан).

Для модифицирования базовых термопластов использовали частицы хитозана (ХТ), полученные по технологии Института химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан (г. Ташкент, Республика Узбекистан) [9–12], и органомодифицированную глину на основе Na^+ -монтмориллонита (НП ЗАО «Синта»).

В качестве функционального компонента была взята полиамидная смола на основе амидов таллиевой канифоли и продукта поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином ПроХим DUO производства ООО «ПромХим-Технологии» (г. Смолевичи) (ПС). Полиамидную смолу вводили в качестве водного раствора, обрабатывая гранулы полиолефина с последующей сушкой для удаления влаги.

Композиты перерабатывали на термопластавтомате со шнековой пластикацией при режимах, рекомендованных для базового термопласта.

Параметры структуры композиционных материалов исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Исследование элементного состава модификаторов проводили на спектрометре энергии рентгеновского излучения SER-01 ElvaX (Украина). Особенности структуры модификаторов исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-3М.

Теплофизические характеристики исследуемых материалов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 214 Polyma. Определение показателя текучести расплава термопластов осуществляли на экструзионном пластометре ПТР-ЛАБ-02 в соответствии с требованиями ГОСТ 11645–73 в диапазоне температур 323–723 К.

Параметры деформационно-прочностных характеристик композиционных материалов исследовали на разрывной машине ИР 5047-50-11 в соответствии с ГОСТ 11262–2017 (ISO 527-2:2012) и ГОСТ 4648–2014 (ISO 178:2010).

Моделирование конструкции инжектора осуществляли с использованием программных продуктов SolidWorks Plastics и SolidWorks Simulation.

Результаты и обсуждение. Моделирование особенностей конструкции инжектора для установления оптимальных условий для его изготовления, сборки и применения дало возможность разработать вариант, приведенный на рис. 1, позволяющий вводить специальные препараты в полевых условиях.

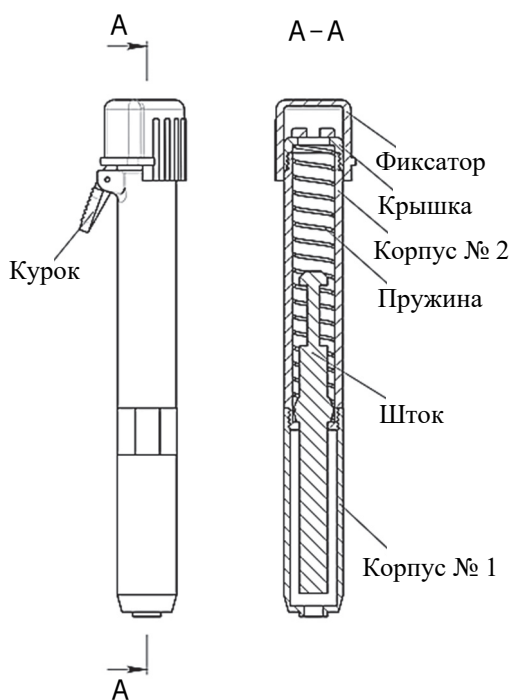


Рис. 1. Разработанная конструкция инжектора

Особенностью данной конструкции является возможность многократного применения при введении емкости, содержащей специальный препарат.

Для изготовления конструктивных элементов (фиксатора, крышки, корпуса, штока) разработаны составы композиционных материалов на основе промышленных полиолефинов (ПЭВД) и полиамидов (ПА6), модифицированных поли-

амидной смолой (ПС), хитозаном (ХТ) и органоглиной (ОГ). Модельные эксперименты показали, что для изготовления конструктивных элементов инжектора целесообразно применение композитов с повышенными параметрами деформационно-прочностных характеристик и низкой деформативностью:

1. ПА6 (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ХТ (1,0 мас. %).
2. ПА6 (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ОГ (1,0 мас. %).
3. ПЭВД (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ХТ (1,0 мас. %).
4. ПЭВД (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ОГ (1,0 мас. %).

В качестве технологического подхода получения функциональных композитов на основе алифатических полиамидов и полиолефинов был выбран метод термомеханического совмещения, состоящий в совокупном термическом и механическом воздействии на смесь компонентов при вязко-текущем состоянии матрицы в материальном цилиндре литьевой машины со шнековым пластикатором. Этот технологический подход легко реализуется на промышленных предприятиях, не требует дорогостоящего и специального оборудования, позволяет в ряде случаев достигать технически значимых результатов и соответствует принципу разумной достаточности.

Для оценки структурных превращений в дисперсных частицах модификаторов – хитозана (ХТ) и органоглины (ОГ) в диапазоне температур переработки базовых термопластов (473–573 К) использовали метод рентгеновской флуоресценции.

Анализ элементного состава и спектра флуоресценции хитозана в диапазоне температур переработки свидетельствует о термической устойчивости этого модификатора (рис. 2 и 3). Это подтверждается спектрами флуоресценции и спектрами элементного состава хитозана, подвергнутого термической обработке при температуре 573 К в течение 30 мин.

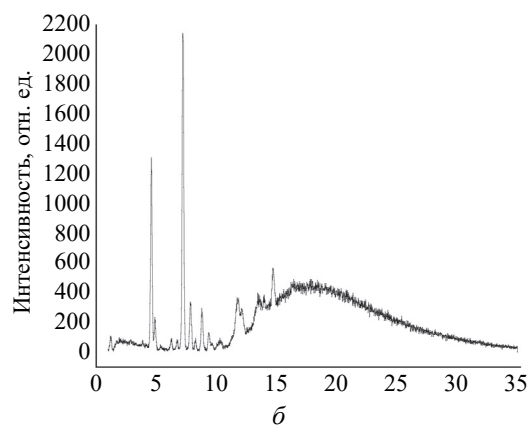
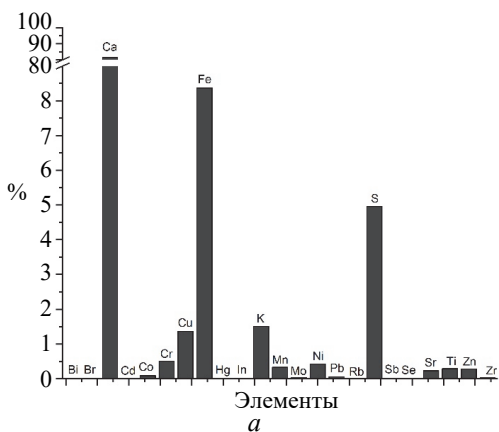


Рис. 2. Элементный состав хитозана при 293 К:
а – элементный состав; б – спектр флуоресценции

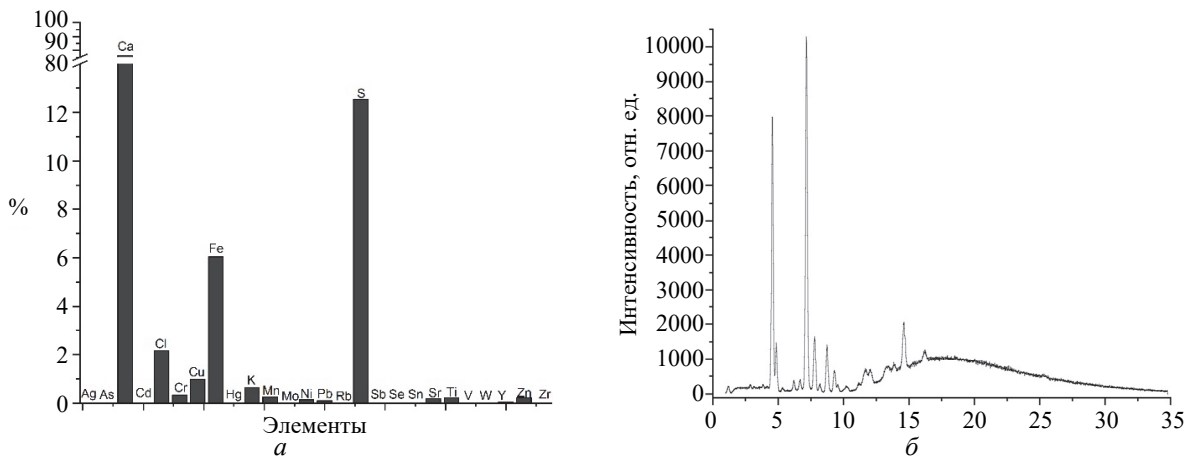


Рис. 3. Элементный состав хитозана, выдержанного при температуре 573 К в течение 30 мин:
a – элементный состав; *б* – спектр флуоресценции

Содержание основных элементов, входящих в состав хитозана (Ca, Co, Cu, Fe, K, S), незначительно меняется при термообработке, близкой к температурам переработки композиций.

Аналогичные результаты характерны и для частиц органоглины (ОГ) (рис. 4 и 5).

Содержание основных элементов, входящих в состав Na^+ -монтмориллонита, практически не изменяется при обработке при температуре 573 К в течение 30 мин, несмотря на разрушение исходной структуры частиц глины вследствие ее расслоения.

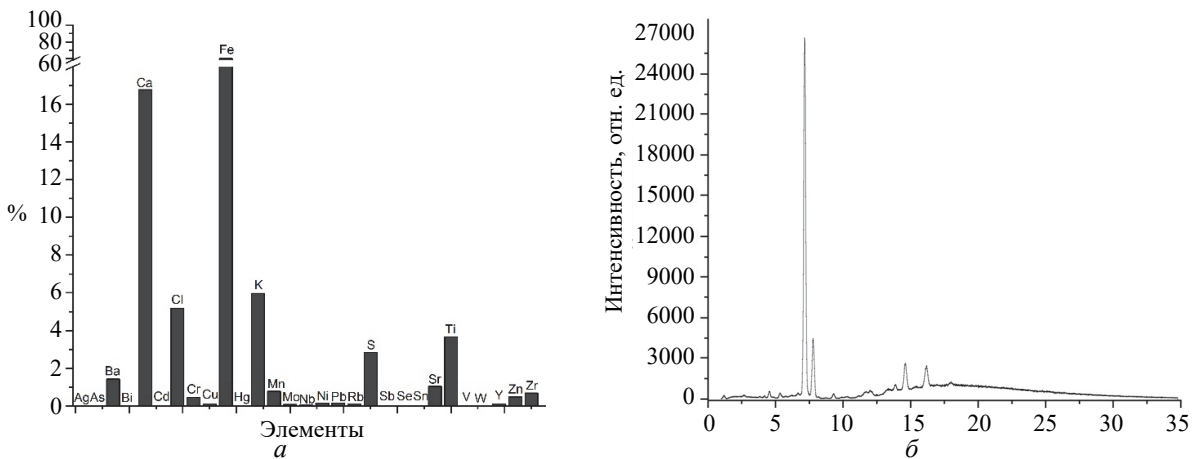


Рис. 4. Элементный состав органоглины при 293 К:
a – элементный состав; *б* – спектр флуоресценции

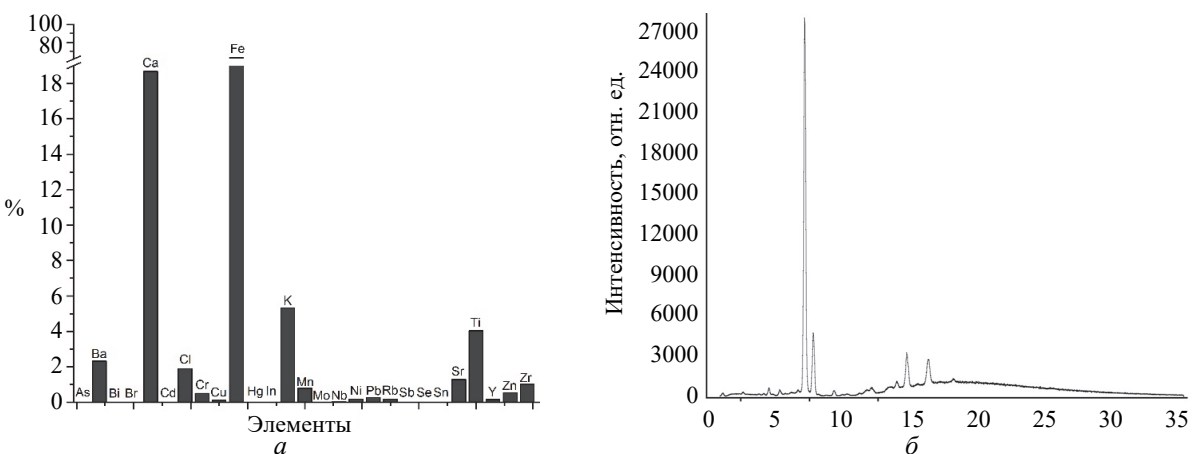


Рис. 5. Элементный состав органоглины, выдержанной при температуре 573 К в течение 30 мин:
a – элементный состав; *б* – спектр флуоресценции

Для определения степени аморфности дисперсных частиц хитозана и органоглины (табл. 1) были использованы данные рентгеноструктурного анализа – участки дифрактограмм, на которых присутствуют кристаллические и аморфные пики. Степень аморфности определяли по отношению площади под кристаллическими пиками к площади кристаллических и рентгеноаморфных пиков.

Таблица 1
Результаты расчета степени аморфности частиц хитозана и органоглины

Температура, К	Степень аморфности, %	
	хитозан	органоглина
273	16,441	3,251
373	26,623	4,932
473	39,537	6,155
573	43,269	9,560
673	49,167	10,966

Характерным является существенное увеличение степени аморфности частиц хитозана при температурах обработки 373–673 К, обусловленное процессами окисления и деструкции в среде воздуха [14, 15]. В аналогичном диапазоне температур степень аморфности частиц органоглины увеличивается незначительно, что обусловлено преимущественно разложением исходной структуры в результате процессов расщепления с образованием единичных нанопластин [16].

Исследование параметров теплофизических характеристик (температуры плавления, начала процесса окисления и др.) дисперсных частиц хитозана (рис. 6) методом ДСК показало, что процесс нагревания сопровождается эффектами с максимумом при 373,9 К и при 573 К, связанными с потерей влаги и последующими деструкционными процессами. Проведенные исследования демонстрируют устойчивость частиц хитозана к воздействию температуры в диапазоне значений 373–653 К, близких к температурным режимам переработки композитов на основе термопластов.

На кривых ДСК органоглины (рис. 7) отмечены два эффекта с максимумами при температурах 359,8 и 662,6 К, обусловленные потерей влаги и процессом деградации исходной структуры частиц.

На ДСК-кривой полиамидной смолы (ПС) отмечен характерный эффект при температурах 373–413 К, связанный, вероятно, с плавлением образца.

Таким образом, использованные модификаторы полимерных матриц обладают достаточной стабильностью в диапазоне температур переработки композитов. При этом низкая температура плавления ПС обеспечивает распределение порошкообразных модификаторов ХТ и ОГ в матрице и изменение структуры и параметров характеристик композиционных материалов (табл. 2).

Так, параметры характеристик композитов при растяжении и изгибе заметно (в 1,3–1,5 раз) превосходят параметры матричных полимеров ПЭВД и ПА6.

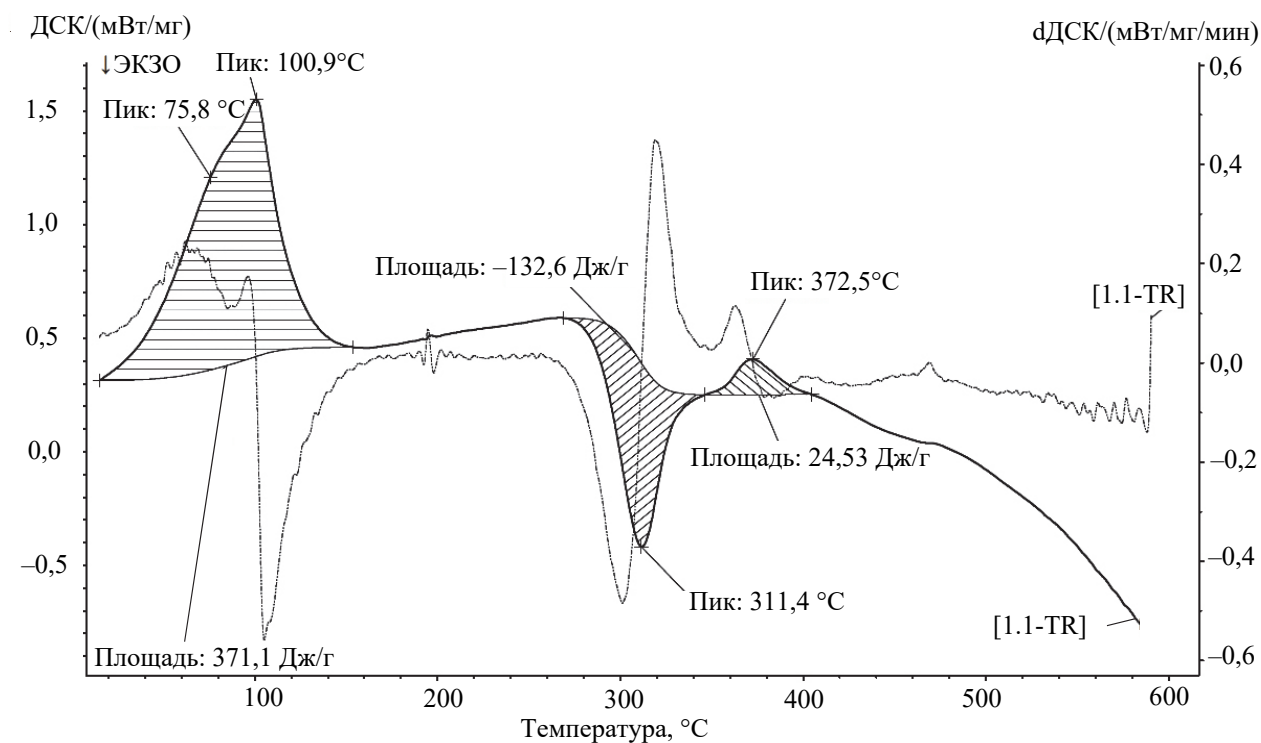


Рис. 6. ДСК-кривая хитозана

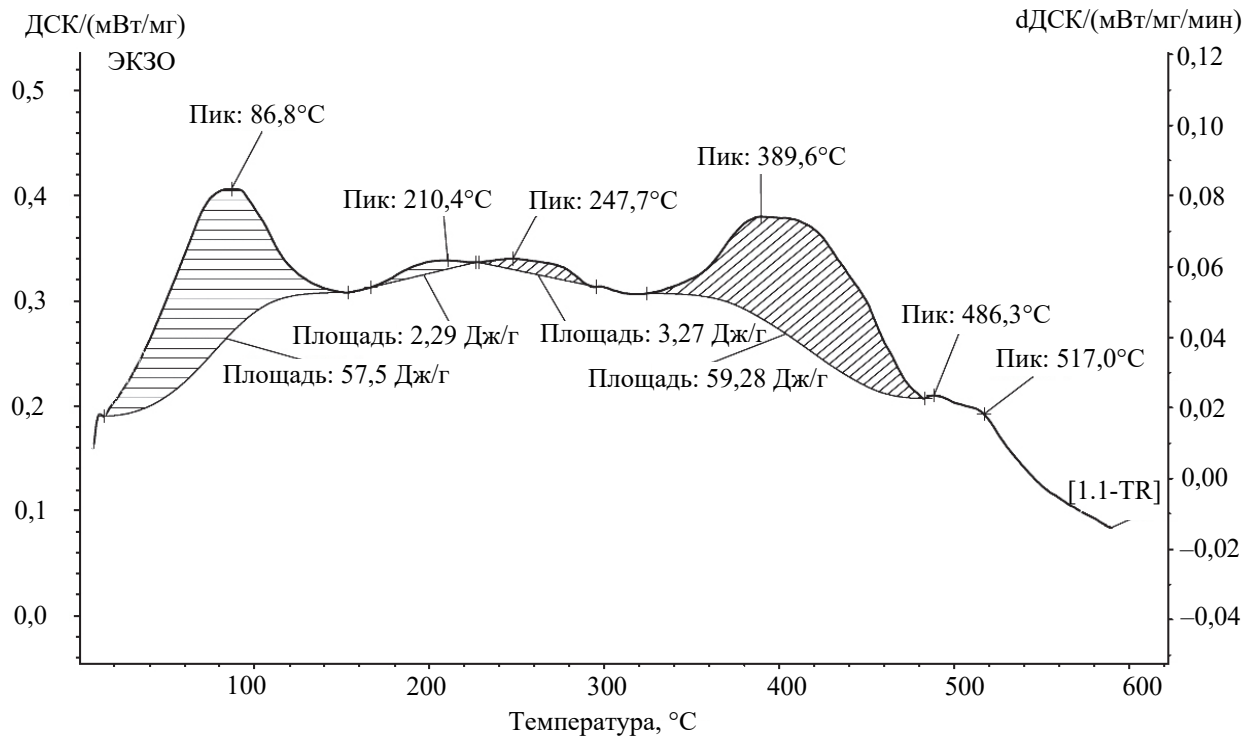


Рис. 7. ДСК-кривая органоглины

Таблица 2

Результаты исследования параметров деформационно-прочностных характеристик полимерных материалов

Материал (состав)	Параметры характеристик							
	при растяжении				при изгибе			
	предел прочности при максимальном усилии, МПа	деформация при максимальном усилии, %	предел прочности при разрушении, МПа	деформация при разрушении, %	предел прочности при максимальном усилии, МПа	деформация при максимальном усилии, %	предел прочности при разрушении, МПа	деформация при разрушении, %
ПЭВД	23,20	16,90	–	–	30,20	9,10	–	–
ПЭВД (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ХТ (1,0 мас. %)	25,20	18,80	21,10	457,7	32,4	10,2	26,2	32,6
ПЭВД (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ОГ (1,0 мас. %)	32,30	19,60	25,20	429,8	35,1	9,8	28,3	36,7
ПА6	50,13	12,06	35,53	73,17	58,65	6,12	58,62	6,12
ПА6 (99,5 мас. %) + ПС (0,5 мас. %)	58,32	18,58	49,12	113,26	68,23	7,13	68,23	7,13
ПА6 (99,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %)	64,36	19,67	54,10	116,32	75,30	8,10	75,28	8,10
ПА6 (97,0 мас. %) + ПС (3,0 мас. %)	61,24	20,36	51,46	124,22	71,65	9,24	71,64	9,24
ПА6 (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ХТ (1,0 мас. %)	68,20	15,53	57,31	94,75	80,32	7,68	80,30	7,68
ПА6 (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ОГ (1,0 мас. %)	74,40	14,79	62,52	90,24	87,14	7,22	87,14	7,22

Наличие в составе композиции полиамидной смолы оказывает пластифицирующее действие на матричный полиамид 6, что проявляется в увеличении ПТР (табл. 3).

Таблица 3

Показатель текучести расплава полимерных материалов

Материал (состав)	ПТР, г/10 мин
ПЭВД	14,15
ПА6	11,06
ПА6 (99,5 мас. %) + ПС (0,5 мас. %)	12,38
ПА6 (99,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %)	12,60
ПА6 (97,0 мас. %) + ПС (3,0 мас. %)	12,86
ПА6 (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ХТ (1,0 мас. %)	9,84
ПА6 (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ОГ (1,0 мас. %)	9,56
ПЭВД (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ХТ (1,0 мас. %)	12,68
ПЭВД (98,0 мас. %) + ПС (1,0 мас. %) + ОГ (1,0 мас. %)	12,24

При введении в состав композиций дисперсных частиц ХТ и ОГ, вступающих в адсорбционное взаимодействие с матричным связующим, вязкость увеличивается не существенно, что позволяет выполнять переработку композитов методом литья под давлением.

Таким образом, разработанные составы композиционных материалов на основе промышленных термопластов обеспечивают необходимые параметры эксплуатационных характеристик предложенной конструкции инжектора для введения специальных препаратов. Достоинством разработанных материалов является проявление ими бактерицидного эффекта вследствие реализации частицами модификатора наносостояния [16], что повышает потребительские характеристики разработанных инжекторов.

Заключение. Разработанные составы композиционных материалов на основе промышленных термопластов класса полиамидов и полиолефинов благодаря сочетанию повышенных параметров деформационно-прочностных и реологических характеристик обеспечивают требования, предъявляемые к инжекторам для введения специальных препаратов в полевых условиях. Особенностью предложенной конструкции инжектора является проявление бактерицидных свойств композиционных материалов [9, 12, 15], что повышает их потребительские характеристики практического приложения.

Исследования проводились при финансовой поддержке БРФФИ в рамках выполнения НИР по договору T22-075 «Механизмы структурообразования нанокompозитов на основе диффузионно-модифицированных термопластов» от 04.05.2022.

Список литературы

- Salernitano E., Migliaresi C. Composite materials for biomedical applications: a review // Journal of applied biomaterials & biomechanics. 2003. Vol. 1. P. 3–18.
- Malysheva A. Yu., Beletskii B. I., Vlasova E. B. Structure and properties of composite materials for medical application // Glass and Ceramics. 2001. Vol. 58, no. 1–2. P. 66–69.
- Vijayaraghavan R. Autoinjector device for rapid administration of drugs and antidotes in emergency situations and in mass casualty management // Journal of International Medical Research. 2020. Vol. 48(5). P. 1–12.
- Epidemiology of emergency medical services-assessed mass casualty incidents according to causes / J. O. Park [et al.] // Journal of Korean Medical Science. 2016. Vol. 31. P. 449–456.
- A concept of a probable autoinjector for bio-threat agents / R. Geetha [et al.] // Defence Science Journal. 2016. Vol. 66. P. 464–470.
- A concept on the development of buprenorphine autoinjector for self and emergency administration / D. Sheela [et al.] // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2015. Vol. 7. P. 253–257.
- Davis M. P. Twelve reasons for considering buprenorphine as a frontline analgesic in the management of pain // Journal of Supportive Oncology. 2012. Vol. 10. P. 209–219.
- Sheela D. A., Vijayaraghavan R., Sivanesan S. A study on the safety evaluation of buprenorphine administered through an autoinjector compared with manual injection using haematological and biochemical variables in rats // Human & Experimental Toxicology. 2016. Vol. 36. P. 901–909.
- Рашидова С. Ш., Милушева Р. Ю. Хитин и хитозан *Bombyx mori*. Синтез, свойства и применение. Ташкент: Фан, 2009. 246 с.
- Вохидова Н. Р., Рашидова С. Ш. Полимерметаллические системы хитозана *Bombyx mori*. Ташкент: Фан, 2016. 128 с.
- Сравнительные исследования физико-химических свойств и структуры хлопковой целлюлозы и ее модифицированных форм / А. А. Атаханов [и др.] // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 5–13.
- Атаханов А. А. Получение, структура, свойства и технология производства хлопковой, микрокристаллической и наноцеллюлозы: автореф. дис. ... д-ра наук: 02.00.05; 02.00.12. Ташкент, 2016. 31 с.

13. Наноккомпозиты полимеры этилена, наполненные слоистыми алюмосиликатами: монография / Н. Р. Ашууров [и др.]. Ташкент: Фан, 2016. 183 с.
14. Прищепенко Д. В., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. Влияние технологических параметров электроформования на морфологию и плотность нанесения нановолокон хитозана // Труды БГТУ. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология, 2016. С. 114–120.
15. Прокопчук Н. Р., Меламед В. Д., Прищепенко Д. В. Инновационные раневые покрытия с нановолокнами хитозана // Труды БГТУ. Сер. 2, Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2017. № 1. С. 15–22.
16. Implementation of the nanostate phenomenon in materials science of functional nanocomposites based on industrial polymers / S. V. Avdeichik [et al.] // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2022. Vol. 58, no. 3. P. 211–220.

References

1. Salernitano E., Migliaresi C. Composite materials for biomedical applications: a review. *Journal of Applied Biomaterials & Biomechanics*, 2003, vol. 1, pp. 3–18.
2. Malysheva A. Yu., Beletskii B. I., Vlasova E. B. Structure and properties of composite materials for medical application. *Glass and Ceramics*, 2001, vol. 58, no. 1–2, pp. 66–69.
3. Vijayaraghavan R. Autoinjector device for rapid administration of drugs and antidotes in emergency situations and in mass casualty management. *Journal of International Medical Research*, 2020, vol. 48, no. 5, pp. 1–12.
4. Park J. O., Shin S. D., Song K. J., Hong K. J., Kim J. Epidemiology of emergency medical services-assessed mass casualty incidents according to causes. *Journal of Korean Medical Science*, 2016, vol. 31, pp. 449–456.
5. Geetha R., Roy A., Sivanesan S., Vijayaraghavan R. A concept of a probable autoinjector for biothreat agents. *Defence Science Journal*, 2016, vol. 66, pp. 464–470.
6. Sheela D., Geetha R. V., Mohan S. K., Vijayaraghavan R. A concept on the development of buprenorphine autoinjector for self and emergency administration. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2015, vol. 7, pp. 253–257.
7. Davis M. P. Twelve reasons for considering buprenorphine as a frontline analgesic in the management of pain. *Journal of Supportive Oncology*, 2012, vol. 10, pp. 209–219.
8. Sheela D., Vijayaraghavan R., Sivanesan S. A study on the safety evaluation of buprenorphine administered through an autoinjector compared with manual injection using haematological and biochemical variables in rats. *Human & Experimental Toxicology*, 2016, vol. 36, pp. 901–909.
9. Rashidova S. Sh., Milusheva R. Yu. *Khitin i khitozan Bombyx mori. Sintez, svoystva i primeneniye* [Chitin and chitosan Bombyx mori. Synthesis, properties and application]. Tashkent, Fan Publ., 2009. 246 p. (In Russian).
10. Vohidova N. R., Rashidova S. Sh. *Polimermetallicheskiye sistemy khitozana Bombyx mori* [Polymer metal systems of chitosan Bombyx mori]. Tashkent, Fan Publ., 2016. 128 p. (In Russian).
11. Atakhanov A. A., Mamadierov B., Kuzieva M., Yugay S. M., Shakhobutdinov S., Ashurov N. Sh., Abdurazakov M. Comparative studies of the physicochemical properties and structure of cotton cellulose and its modified forms. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw material], 2019, no. 3, pp. 5–13 (In Russian).
12. Atakhanov A. A. *Polucheniye, struktura, svoystva i tekhnologiya proizvodstva khlopkovoy mikrokristallicheskoj i nanotsellyulozy. Avtoreferat dissertatsii doctora nauk* [Obtaining, structure, properties and production technology of cotton, microcrystalline and nanocellulose. Abstract of thesis DSc]. Tashkent, 2016. 31 p. (In Russian).
13. Ashurov N. R., Dolgov V. V., Sadykov Sh. G., Usmanov M. M. *Nanokompozity polimery etilena, napolnennyye sloistymi alyumosilikatami* [Nanocomposites of ethylene polymers filled with layered aluminosilicates]. Tashkent, Fan Publ., 2016. 183 p. (In Russian).
14. Prishchепенко D. V., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S. Impact of electrospinning technological parameters on chitosan nanofibers coating morphology and surface density. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, Organic substances Technology and Biotechnology, pp. 114–120 (In Russian).
15. Prokopchuk N. R., Melamed V. D., Prishchепенко D. V. Innovative wound dressing with chitosan nanofibers. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2017, no. 1, pp. 15–22 (In Russian).
16. Avdeichik S. V., Gol'dade V. A., Struk V. A., Antonov A. S., Ikromov A. G. Implementation of the Nanostate Phenomenon in Materials Science of Functional Nanocomposites Based on Industrial Polymers. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2022, vol. 58, no. 3, pp. 211–220. DOI: 10.3103/S1068375522030061.

Информация об авторах

Антонов Александр Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и ресурсосберегающих технологий. Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (230023, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, Республика Беларусь). E-mail: antonov_as@grsu.by

Клочко Павел Валентинович – аспирант кафедры материаловедения и ресурсосберегающих технологий. Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (230023, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, Республика Беларусь). E-mail: klochko_pv@grsu.by

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

Струк Василий Александрович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и ресурсосберегающих технологий. Гродненский государственный университет имени Янки Купалы (230023, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, Республика Беларусь). E-mail: struk@grsu.by

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

Information about the authors

Antonov Alexander Sergeevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Materials Science and Resource-Saving Technology. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: antonov_as@grsu.by

Klochko Pavel Valentinovich – PhD student, the Department of Materials Science and Resource-Saving Technology. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: klochko_pv@grsu.by

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Members 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

Struk Vasily Aleksandrovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Materials Science and Resource-Saving Technology. Yanka Kupala State University of Grodno (22, Ozheshko str., 230023, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: struk@grsu.by

Vishnevskiy Konstantin Viktorovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vik@belstu.by

Поступила 09.11.2023

УДК 661.526.067.9:665.76

Ю. А. Новосад¹, М. В. Логис¹, Л. С. Ещенко², А. В. Алексеева²¹ОАО «Гродно Азот»²Белорусский государственный технологический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
КАРБАМИД-АММОНИЙНОЙ СМЕСИ ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Рассмотрены методы очистки азотных удобрений карбамид-аммонийной смеси (КАС) в жидкой фазе от нефтяных масел. Отмечено, что в растворах карбамида, аммонийной селитры, безводного жидкого аммиака на стадиях технологического процесса их получения происходит накопление нефтяных масел, которые снижают качество продукции, создают пожаро- взрывоопасную ситуацию, уменьшают активность органического ингибитора коррозии. Охарактеризованы известные методы очистки азотных удобрений в жидкой фазе от нефтяных масел, которые до настоящего времени не нашли промышленного применения. На современном этапе для очистки растворов азотных удобрений от масла ввиду его невысокой концентрации и условий производства, свойств среды (возможность кристаллизации) наиболее оптимальным способом может быть сорбция или экстракция масла непосредственно из раствора. Представлены результаты исследования процесса очистки раствора карбамид-аммонийной смеси, получаемой на ОАО «Гродно Азот», с использованием сорбентов, предназначенных для поглощения и фиксации нефтепродуктов (OL-EX 82, СОНЕТ-СОРБ, ЭКОЛАН), материала «Мелтблун» марки А и кремнийорганической жидкости ПМС-20 для экстракции масла. Определена степень очистки растворов КАС, а также степень поглощения ингибитора в присутствии указанных материалов. Отмечено, что максимально возможная степень очистки от масла всех исследованных растворов не превышает 88% и характерна для сорбента OL-EX 82 и кремнийорганической жидкости. Показано, что поглощение ингибитора наблюдается при высоком содержании масла (выше 100 мг/дм³) в растворе КАС.

Ключевые слова: степень очистки от нефтепродуктов, карбамид-аммонийная смесь (КАС), сорбенты, ингибитор коррозии, экстракция, кремнийорганическая жидкость.

Для цитирования: Новосад Ю. А., Логис М. В., Ещенко Л. С., Алексеева А. В. Исследование методов очистки водных растворов карбамид-аммонийной смеси от нефтепродуктов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 96–102.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-13.

Yu. A. Novosad¹, M. V. Logis¹, L. S. Eshchenko², A. V. Alekseeva²¹JSC “Grodno Azot”²Belarusian state technological university**STUDY OF PURIFICATION METHODS OF AQUEOUS SOLUTIONS
OF UREA-AMMONIUM MIXTURE FROM OIL PRODUCTS**

Methods of purification of nitrogen fertilizers in liquid phase from oil products are discussed. It is noted that during the production stages of urea, ammonium nitrate, and anhydrous liquid ammonia solutions, petroleum oils are accumulating. These oils can reduce product quality, create a fire and explosion hazard, and decrease the effectiveness of organic corrosion inhibitors. The known methods of purification of nitrogen fertilizers in the liquid phase from petroleum oils, which are currently not used in industry, are characterized. At the present stage for purification of nitrogen fertilizer solutions from oil, due to its low concentration and production conditions, properties of the medium (possibility of crystallization), and the most optimal method may be sorption or extraction of oil directly from the solution. The results of the research of the process of purification of urea-ammonium aqueous mixture produced in the JSC “Grodno Azot” with the use of a of sorbents, using designed to absorb and fix petroleum products (OL-EX 82, SONENT-SORB, ECOLAN) “Meltblown” material grade A and organosilicon liquid PMS-20 for oil extraction are presented. The degree of purification of UAN solutions as well as the degree of inhibitor absorption in the presence of these materials was determined. It is noted that the maximum achievable degree of purification from oil in all investigated solutions does not exceed 88% and is characteristic of the sorbent and organosilicon liquid. It is noted that the sorption of inhibitor is observed at high content (above 100 mg/dm³) in UAN solution.

Keywords: degree of purification from oil products, urea ammonium nitrate mixture (UAN), sorbents, corrosion inhibitor, extraction, organosilicon liquid.

For citation: Novosad Yu. A., Logis M. V., Eshenko L. S., Alekseeva A.V. Study of purification methods of aqueous solution of urea-ammonium mixture from oil products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geology*, 2024, no. 1 (277), pp. 96–102 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-13.

Введение. При производстве минеральных удобрений, в частности азотных, происходит загрязнение нефтепродуктами (маслами), которые используются для смазки насосов и компрессоров, обслуживающих всю технологическую цепочку получения продукта. Производство азотных удобрений различной формы осуществляется через образование водного раствора, плава (карбамид, аммонийная селитра), конденсата (безводный жидкий аммиак). При этом происходит накапливание примеси нефтяных масел на различных стадиях технологического процесса, что отрицательно влияет на качество выпускаемой продукции. Так, при концентрациях масла в растворе карбамида на уровне 20 мг/м^3 твердый гранулированный карбамид становится слегка окрашенным (допускается ГОСТ 2081–2010). При более высоких концентрациях масла в растворе карбамида твердый продукт имеет ярко выраженный желтый цвет, что не соответствует ГОСТу. Повышенное содержание масла в твердых либо жидких удобрениях, кроме потери товарных качеств, приводит и к загрязнению окружающей среды. Кроме того, присутствующие примеси нефтяных масел на поверхности раствора, плава удобрений или в кристаллическом продукте создают пожаровзрывоопасную ситуацию (особенно, если в состав удобрений входит аммонийная селитра). Известно, что жидкие азотные удобрения в виде водных растворов карбамида и аммонийной селитры содержат небольшие добавки ингибитора коррозии, который может взаимодействовать с нефтяным маслом и снижать активность.

В литературе [1–7] широко описаны методы и материалы, рекомендуемые для очистки сточных вод и металлических поверхностей от нефтяных продуктов. Так, компания Biomicrogel [7] описывает метод очистки сточных вод от нефтепродуктов, согласно которому при высоком содержании масла в сточных водах на первом этапе предлагается проводить отстаивание. Очищаемую жидкость подают в резервуар – отстойник или нефтеловушку, в котором она расслаивается: нефтепродукты всплывают на поверхность, а под ними остается относительно чистая вода. Для более мелких частиц нефтепродуктов предлагается проводить коагуляцию и флокуляцию. Метод сорбции используют, если нужно соблюдать жесткие требования к стокам для их сброса в водный объект. В других работах предлагаются различные сорбенты, с помощью которых достигается необходимый результат.

Проблема очистки азотных удобрений в жидкой фазе от нефтяных масел до настоящего времени практически не решена. Известные способы очистки [8–9] основаны на отстаивании растворов либо на отстаивании с последующей фильтрацией, однако эти способы имеют ряд недостатков для промышленного применения. Описан способ очистки удобрений в жидкой фазе от нефтяных масел способом пропускания их через колонну, заполненную активированным углем, но при этом степень очистки не превышает 30–70% [10]. По одному из вариантов аналитического контроля примесей нефтяных масел их извлекают из водного раствора аммонийной селитры экстракцией четыреххлористым углеродом или, согласно [11], бензином из растворов азотной кислоты. Однако эти способы для промышленного производства азотных удобрений не применяются. Авторы [12] разработали способ очистки азотных удобрений в жидкой фазе от нефтяных масел путем их экстракции кремнийорганической жидкостью, не смешивающейся с раствором и представляющей собой органосилоксановые олигомеры линейной или разветвленной структуры. Отмечено, что плотность данной жидкости на 100 кг/м^3 отличается от плотности жидкой фазы удобрений. Согласно изобретению [12], экстракция выполняется при хранении жидкого удобрения в присутствии кремнийорганической жидкости, при этом осуществляют периодическую рециркуляцию части удобрений или кремнийорганической жидкости с отбором рециркулянта из нижней части хранилища и его подачей в его верхнюю часть.

Поскольку нефтепродукты плохо растворимы в водных растворах, то смесь жидких азотных удобрений и масла представляет собой эмульсию. При отстаивании такой смеси в емкостях масло всплывает на поверхность с образованием пленки. По регламентным нормам содержание масла не должно превышать 45 мг/дм^3 . Так, на ОАО «Гродно Азот» содержание масла в растворе карбамида находится на уровне 20 мг/дм^3 . Однако при производстве 1000 т/сут раствора карбамида в пересчете на азот (100%) 20 кг масла будет попадать в почву с твердым карбамидом или жидким удобрением КАС, что приводит к загрязнению почвы и окружающей среды.

Цель данной работы – исследование методов и условий очистки растворов карбамид-аммонийной смеси (КАС) от нефтепродуктов.

Основная часть. В качестве объекта исследования использовали раствор КАС, получаемый

в цехе азотной кислоты и карбамид-аммонийной смеси (АКиКАС) ОАО «Гродно Азот». КАС выпускается согласно ТУ РБ 500036524.054-2004 и предназначена для использования в качестве азотного удобрения, а также сырья для изготовления плит МДФ и ДСП. Массовое соотношение между карбамидом и аммонийной селитрой соответствует $0,78 \pm 0,05 : 1$, суммарная массовая доля азота 31,5–32,5%, щелочность раствора в пересчете на свободный аммиак 0,01–0,50%.

Очистку проводили следующим образом: отстаиваем маслом в растворе, сорбцией на сорбентах OL-EX 82 (полиуретановый гидрофобный), СОНЕТ-СОРБ (на основе торфа), ЭКОЛАН (продукт пиролиза древесины), нетканый материал «Мелтблун» марки А, производимых в Российской Федерации и Республике Беларусь, а также экстракцией масла кремнийорганической жидкостью ПМС-20 (полиметилсилаксановая жидкость). Содержание масла в растворе до и после очистки определяли его экстракцией из раствора КАС циклогексаном с последующим определением оптической плотности относительно чистого циклогексана. Определение градуировочного коэффициента проводили следующим образом: навеску (≈ 100 мг) масла (КС-19), которое используют для смазки насосов и компрессоров, взвешивали в стаканчике с точностью до 4-го знака, которое смывали циклогексаном в колбу на 1000 см^3 , доводили циклогексаном до метки и перемешивали. Полученный раствор помещали в кювету спектрофотометра с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм и измеряли оптическую плотность по отношению к растворителю при $\lambda = 259$ нм. Градуировочный коэффициент вычисляли по формуле

$$K = \frac{D}{x}, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность; x – концентрация масла в растворе, $\text{мг}/\text{см}^3$.

Массовую концентрацию масла C , $\text{мг}/\text{дм}^3$, в исследуемых растворах КАС вычисляли по формуле

$$C = \frac{D \cdot V_p}{K \cdot V}, \quad (2)$$

где D – оптическая плотность; V_p – объем циклогексана, взятого для экстракции, см^3 ; K – градуировочный коэффициент; V – объем раствора, взятого на анализ, см^3 .

При исследовании степени очистки раствора КАС-32 в присутствии кремнийорганической жидкости марки ПМС-20 в исследуемый раствор добавляли масло в таком количестве, чтобы его концентрация была в диапазоне от 4 до $70 \text{ мг}/\text{дм}^3$, раствор перемешивали в течение 5 мин и отстаивали. Анализ на содержание масла проводили

через 20 и 200 мин. Затем к этому раствору добавляли кремнийорганическую жидкость, массовая доля которой составляла 0,001; 0,01; 0,75 и 0,5. Растворы в течение 5 мин перемешивали и через 20 и 200 мин отбирали пробы на анализ масла, также определяли содержание ингибитора коррозии до и после очистки раствора по известной методике [13].

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по очистке жидкого азотного удобрения от масла с применением кремнийорганической жидкости.

Из представленных результатов эксперимента видно, что добавление в раствор КАС-32, содержащий $31,4 \text{ мг}/\text{дм}^3$ масла, кремнийорганической жидкости позволяет через 20 мин отстаивания получить степень очистки, равную 61%, а через 200 мин отстаивания достичь 82%. Характерно, что данные показатели получены только при массовой доле кремнийорганической жидкости в растворе, равной 75%. При уменьшении или увеличении содержания жидкости степень очистки значительно ниже, и может не превышать 5%. Следует отметить, что степень очистки раствора КАС после отстаивания в течение 20 мин выше, чем в присутствии жидкости с массовой долей 0,001%. Положительным результатом экстракции масла жидкостью ПМС-20 является сохранение в растворе КАС ингибитора коррозии (табл. 1).

Поскольку, согласно литературным данным, для очистки сточных вод от нефтепродуктов широко используют метод сорбции, то следующим этапом работы явилось применение различных видов сорбентов для очистки КАС от масла. В этом случае в емкости с раствором КАС было добавлено масло ($4\text{--}70 \text{ мг}/\text{дм}^3$), образующее явную видимую пленку на поверхности. В приготовленные растворы помещали сорбенты OL-EX 82, СОНЕТ-СОРБ, ЭКОЛАН, нетканый материал «Мелтблун» в количестве, необходимом для полного покрытия поверхности раствора. В табл. 2 представлены результаты визуальной оценки процесса сорбции масла указанными сорбентами.

Как показали результаты визуального контроля, сорбент OL-EX 82 оказался более эффективным по сравнению с другими, поскольку наблюдалось извлечение масла из раствора и отсутствие его окрашивания. С учетом этого были проведены опыты по очистке растворов КАС с различным содержанием масла в присутствии данного сорбента. Опыты проводили в двух режимах: динамическом – при непрерывном перемешивании раствора КАС с маслом и сорбентом и последующим фильтрованием раствора на фильтре из стекла (ПОР 100); в статическом – путем пропускания раствора через сорбент. Экспериментальные данные представлены в табл. 3.

Таблица 1

**Результаты исследования процесса очистки раствора КАС-32 от масла
экстракцией кремнийорганической жидкостью**

Наименование компонента	Массовая доля кремнийорганической жидкости, %	Продолжительность отстаивания, мин	Массовая доля ингибитора коррозии, %		Концентрация масла, мг/дм ³		Степень очистки, %
			до очистки	после очистки	до очистки	после очистки	
Раствор КАС-32	–	20	–	–	31,8	25,2	21,0
		200	–	–		18,2	43,0
ПМС-20	0,001	20	–	–	22,4	21,2	5,0
		200	–	–		12,1	46,0
	0,01	20	0,021	0,021	29,4	18,8	36,0
		200	–	–		11,5	61,0
	0,75	20	0,021	0,020	31,4	12,1	61,0
		200	–	–		5,6	82,0
	0,5	20	0,021	0,019	32,2	18,5	43,0
		200	–	–		9,8	70,0

Таблица 2

**Результаты исследования процесса очистки раствора КАС от масла
с использованием сорбентов**

Тип сорбента		
OL-EX 82	СОНЕТ-СОРБ	ЭКОЛАН
Внешний вид сорбента		
Тонкодисперсные волокна светло-желтого цвета. Продукт склонен к комкованию	Порошок темно-коричневого цвета с наличием высокодисперсной фракции	Тонко измельченная древесина коричневого цвета
Внешний вид проб КАС с сорбентами		
На поверхности просматриваются агломераты. После перемешивания тонкодисперсные волокна распределились по всему объему раствора, при отстаивании волокна всплыли на поверхность. Раствор КАС прозрачный, дополнительного окрашивания не произошло. Визуально видно, что происходит окрашивание сорбента за счет поглощения масла. ВЫВОД: сорбент извлекает масло и не влияет на внешний вид жидкого азотного удобрения	Сорбент распределился равномерно как по поверхности раствора, так и по всему объему. На частицах произошла сорбция масла. После длительного отстаивания раствор КАС окрасился в желтый цвет, часть сорбента выпала в осадок. После фильтрования окраска раствора не изменилась. ВЫВОД: сорбент извлекает масло из раствора, но происходит окрашивание раствора КАС и загрязнение высокодисперсной фазой сорбента	Сорбент распределился по поверхности равномерным слоем, происходит сорбция масла из раствора, который постепенно приобретает коричневый цвет. После длительного отстаивания часть сорбента превратилась в осадок, раствор приобрел ярко-коричневый цвет, который остался и после фильтрования. ВЫВОД: сорбент извлекает масло из раствора, но в результате физико-химических превращений в исследуемой системе происходит окрашивание раствора

Из представленных данных следует, что при перемешивании исследуемых растворов КАС с сорбентом достигается более высокая степень очистки, чем в результате пропускания раствора через сорбент. Сорбент не влияет на состав КАС, т. е. соотношение между карбамидом и аммонийной селитрой не изменяется (табл. 3), при концентрации масла в исходном растворе, равной 19,6 мг/дм³, степень очистки значительно ниже, чем при содержании масла 124,6 мг/дм³. При этой концентрации, согласно табл. 3, степень очистки достигает 88% после отстаивания в течение 48 ч. Отмечено, что массовая доля ингибитора в растворе КАС в этом случае снижается (табл. 3).

Для количественной оценки процесса очистки растворов КАС от масла использовали и нетканый материал «Мелтблун» марки А, который производится на ОАО «Светлогорскхимволокно», с различной поверхностной плотностью. Данный материал получают методом экструзии полипропилена и последующего раздува расплавленного полимера горячим воздухом. Волокна материала обладают высокими показателями сорбции. Материал отличается плавучестью (после адсорбции нефтепродуктов не тонет, а остается на поверхности), гидрофобностью (не впитывает воду). Определение сорбционных свойств материала по отношению к маслу проводили

следующим образом: в раствор КАС объемом 100 см³ добавляли масло в количестве 1 см³ для образования видимой пленки на поверхности раствора. Далее в колбу помещали образцы «Мелтблоун» по размеру, равные площади поверхности раствора. Материал (белый матовый) распределялся по поверхности раствора и начал впитывать масло, что было заметно по изменению его внешнего вида. После полного смачивания материала впитывание масла прекращалось. Однако следует отметить, что при извлечении образцов материала из растворов КАС наблюдалось стекание масла. Проведена серия опытов с использованием проб раствора КАС с содержанием масла 22,4 и 34,0 мг/дм³. При указанном содержании масла на поверхности растворов КАС видимой пленки не наблюдалось. Объем растворов КАС на испытании составлял 300 см³. Их очистку осуществляли в присутствии образцов нетканого материала белого цвета с различной поверхностной плотностью, которая состав-

ляла 25, 45, 50, 80 г/м² и размера – (5×5 см). Процесс очистки проводили в динамическом режиме при непрерывном перемешивании в течение 60 мин. В табл. 4 приведена степень очистки растворов КАС в зависимости от плотности образцов нетканого материала «Мелтблоун» и содержания масла в жидком азотном удобрении.

Как следует из представленных в табл. 4 данных, степень очистки всех образцов материала не зависит от концентрации масла и не превышает 43,3%. Заметное влияние на степень очистки наблюдается только при повышении концентрации масла в растворе КАС.

Экспериментальные данные показали, что с увеличением размера образцов нетканого материала «Мелтблоун» в 6 раз (30×30) степень очистки растворов КАС с содержанием масла 25,8 мг/дм³ увеличивается и находится на уровне 80%. Степень поглощения ингибитора, независимо от плотности и размера материала «Мелтблоун», составляет не более 3%.

Таблица 3

Результаты исследования процесса очистки растворов КАС от масла с использованием сорбента OL-EX 82

Наименование показателя	Содержание масла в карбамид-аммонийной смеси (КАС), мг/дм ³				
	19,6		124,6		
	после перемешивания с сорбентом	после фильтрования через сорбент	после перемешивания с сорбентом	после фильтрования через сорбент	после отстаивания с сорбентом в течение 48 ч
Степень очистки, %	32,1	0	69,4	37,4	88,2
Массовая доля аммонийной селитры, %	45,54	45,39	45,54	45,37	45,54
Массовая доля карбамида, %	35,3	35,52	35,3	35,2	35,3
Массовое соотношение между карбамидом и селитрой, %	0,775	0,778	0,775	0,776	0,775
Массовая доля ингибитора коррозии Novo Cor, %	–	–	0,0096	0,01	0,0073
Степень поглощения ингибитора, %	–	–	19,3	16,0	38,6

Таблица 4

Результаты исследования процесса очистки растворов КАС с использованием нетканого материала «Мелтблоун» марки А

Наименование показателя	Содержание масла в карбамид-аммонийной смеси (КАС), мг/дм ³							
	22,4				34,0			
	Плотность нетканого материала г/м ²							
	25	45	50	80	25	45	50	80
Степень очистки, %	41,5	43,3	14,3	31,7	20,0	23,2	27,6	33,8
Массовая доля ингибитора коррозии Novo Cor, %	147,8	150,1	150,1	156,8	150,1	147,8	149,0	147,8
Степень поглощения ингибитора, %	2,8	1,3	1,3	3,1	0	1,5	0,7	1,5

Заключение. Обобщение и анализ экспериментальных данных, полученных при очистке растворов КАС от нефтепродуктов с использованием сорбентов различного типа, кремнийсодержащей полиметилсилаксановой жидкости, показывает, что во всех исследованных случаях максимальная степень очистки достигает не более 82,0–88,0%. Для создания безопасного и экологически чистого, экономически целесообразного промышленного способа очистки жидких удобрений от органических масел более перспективным, исходя из полученных результатов,

является использование сорбента OL-EX 82. Однако в этом случае существует проблема утилизации отработанных сорбентов с поглощенным маслом. Предложенный способ экстракции кремнийорганической жидкостью может быть реализован в промышленном масштабе, но при этом возрастает себестоимость азотных удобрений в связи с дефицитностью и высокой ценой жидкости. Поэтому на сегодняшний день проблема очистки азотных удобрений является актуальной и требует продолжения исследований в данной области.

Список литературы

1. Доломитовая мука – новый сорбент для очистки нефтезагрязненных сточных вод / А. М. Николаева [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2014. Т. 16, № 1 (7). С. 1880–1882.
2. Аль-Камали М. Ф. С. Х., Бойко А. А., Эльшербинини С. М. Э. Композиционные материалы на основе оксида магния для сорбции нефтепродуктов, полученные золь-гель методом // Вестник ГГТУ имени П. О. Сухого. 2023. № 3. С. 15–17.
3. Набаткин А. Н., Хлебников В. Н. Применение сорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений // Нефтяное хозяйство. 2000. № 11. С. 61–62.
4. Способы очистки поверхностей от нефтезагрязнений: пат. RU 2500490 / А. Е. Харлов, И. А. Гришчкова, С. М. Левачев, И. С. Левачева. Оpubл. 10.12.2013.
5. Техническое средство для удаления остатков нефти и нефтепродуктов с поверхностей: пат. RU 2101337 / С. В. Половцев, Т. О. Никитина, Т. И. Загорцева, С. А. Керножицкая, Л. Н. Ильина, А. А. Мусакин, Ю. Г. Осипов. Оpubл. 10.01.1996.
6. Способ очистки сточных вод от масел: а. с. SU 567678 / Е. А. Чистякова, М. Д. Белостоцкий. Оpubл. 05.08.1977.
7. Очистка нефтесодержащих сточных вод. URL: <https://biomicrogel.com/ru/blog/ochistka-vody-ot-nefteproduktov> (дата обращения: 20.11.2023).
8. Мельников Б. П., Кудрявцева И. А. Производство мочевины. М.: Химия, 1965. С. 23–24.
9. Кучерявый В. И., Лебедев В. В. Синтез и применение карбамида. М.: Химия, 1970. С. 332–333.
10. Веприкова Е. В., Терещенко Е. А. Особенности очистки воды и нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей // Журнал Сибирского федерального университета. 2010. № 3. С. 285–303.
11. Атрощенко В. И., Каргин С. И. Технология азотной кислоты. Изд. 3, перераб. и доп. М.: Химия, 1970. 439 с.
12. Способ очистки азотных удобрений в жидкой фазе от нефтяных масел: пат. RU 2111936 / А. В. Шафрановский, М. С. Старшинов. Оpubл. 27.05.1998.
13. Методика измерения массовой доли ингибитора коррозии в удобрении жидком азотном КАС: МВИ. МН 2827–2008. Гродно: ОАО «Гродно Азот», 2008. 13 с.

References

1. Nikolaeva M. A., Pimenov A. A., Bykov D. E., Vasiliev A. V. Dolomite flour is a new sorbent for the purification of oil-contaminated wastewater. *Izvestiya Samarskogo naychnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk* [Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2014, vol. 16, no. 1 (7), pp. 1880–1882 (In Russian).
2. Al-Kamali M. F. S. H., Boyko A. A., Elsherbini S. M. E. Composite materials based on magnesium oxide for sorption of petroleum products obtained by sol-gel method. *Vestnik GGTU imeni P. O. Sukhogo* [Vestnik of P. O. Sukhoi State Technical University], 2023, no. 3, pp. 15–17 (In Russian).
3. Nabatkin A. N., Khlebnikov V. N. Application of sorbents for oil spill response. *Neftyanoye khozyaystvo* [Oil Industry Journal], 2000, no. 11, pp. 61–62 (In Russian).
4. Kharlov A. E., Grishchikova I. A., Levachev S. M., Levacheva I. S. Methods of cleaning surfaces from oil contamination. Patent RU 2500490, 2013 (In Russian).
5. Polovtsev C. V., Nikitina T. O., Zagortseva T. I., Kernozhitskaya S. A., Ilyina L. N., Musakin A. A., Osipov Y. G. Technical means for removal of oil and oil product residues from surfaces. Patent RU 2101337, 1996 (In Russian).

6. Chistyakova E. A., Belostotsky M. D. Method of purifying wastewater from oily substances. С. с. USSR 567678, 1977 (In Russian).

7. Treatment of oily wastewater. Available at: <https://biomicrogel.com/ru/blog/ochistka-vody-ot-nefteproduktov> (accessed 20.11.2023) (In Russian).

8. Mel'nikov B. P., Kudryavtseva I. A. *Proizvodstvo mocheviny* [Urea production]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. P. 23–24 (In Russian).

9. Kucheryavy V. I., Lebedev V. V. *Sintez i primeneniye karbamida* [Synthesis and application of urea]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. P. 332–333 (In Russian).

10. Veprikova E. V., Tereshchenko E. A. Peculiarity of Water Purifying from Oil Products with Make Use of Oil Sorbents, Filtering Materials and Active Coals. *Zurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta* [Journal of Siberian Federal University], 2010, no. 3, pp. 285–303 (In Russian).

11. Atroshchenko V. I., Kargin S. I. *Tekhnologiya azotnoy kisloty* [Technology of Nitric Acid]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 439 p. (In Russian).

12. Shafranovsky A. V., Starshinov M. S. Method of purification of nitrogen fertilizers in the liquid phase against petroleum oils. Patent RU 2111936, 1998 (In Russian).

13. Method of measurement of the mass fraction of corrosion inhibitor in liquid nitrogen fertilizer UAN: MEE. MS-2827-2008. Grodno, JSC “Grodno Azot” Publ., 2008. 13 p. (In Russian).

Информация об авторах

Новосад Юрий Александрович – начальник цеха Карбамид-2. ОАО «Гродно Азот» (230013, г. Гродно, пр. Космонавтов, 100, Республика Беларусь). E-mail: novosad@azot.com.by

Логис Марина Валерьевна – начальник СНПЦЗЛ. ОАО «Гродно Азот» (230013, г. Гродно, пр. Космонавтов, 100, Республика Беларусь). E-mail: mlogis@azot.com.by

Ещенко Людмила Семеновна – доктор технических наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Алексеева Анастасия Викторовна – студентка Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: anastasia.alekseeva2023@mail.ru

Information about the authors

Novosad Yuri Aleksandrovich – Head of the Urea-2. JSC “Grodno Azot” (100, Cosmonavtov Ave., 230013, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: novosad@azot.com.by

Logis Marina Valer'yevna – Head of the SNPCPL. JSC “Grodno Azot” (100, Cosmonavtov Ave., 230013, Grodno, Republic of Belarus). E-mail: mlogis@azot.com.by

Eshchenko Lyudmila Semenovna – DSc (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yeshchanko@belstu.by

Alekseeva Anastasia Viktorovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anastasia.alekseeva2023@mail.ru

Поступила 08.01.2024

БИОТЕХНОЛОГИЯ

BIOTECHNOLOGY

УДК 616.993.192.1:543.544

L. Li^{1,2}, H. Liang^{1,2}, S. Zhong^{1,2}, C. Chen²,
V. N. Leont'yev¹, I. V. Voitau¹

¹Belarusian State Technological University

²Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (People's Republic of China)

ESTABLISHMENT OF TIME-RESOLVED FLUORESCENCE IMMUNOCHROMATOGRAPHIC METHOD FOR *TOXOPLASMA GONDII* DETECTION

Toxoplasma gondii (*T. gondii*) is a parasitic zoonosis that causes abortion or congenital diseases. The purpose of this study is to establish a immunochromatographic assay (ICA) method using time-resolved fluorescence microspheres (TRFM) for *T. gondii* quantitative detection in serum.

Firstly, we activated the TRFM and then coupled with anti-*T. gondii* antibodies (mAb1) and anti-BSA-DNP antibodies to prepare the TRFM-mAb1 probes and TRFM-BSA-DNP probes. Then, we optimized the coupling pH, T line antibody concentration, probes usage and detection time. Finally, we established the *T. gondii*-TRFMICA method and assemble the *T. gondii*-TRFMICA kit, the standard curve, sensitivity, precision, specificity, clinical sensitivity and specificity were evaluated.

Under the optimized conditions, the *T. gondii*-TRFMICA test was achieved within 20 min with the sensitivity 0.1 ng/mL. The recoveries were ranging from 100–110% with the intra-assay and inter-assay CV lower than 10%. The kits have detection specificity for positive serum of several common infectious diseases and some common serum components, and have high detection sensitivity and specificity in human and cat clinical samples.

A TRFMICA kit for *T. gondii* quantitative detection was successfully prepared with high sensitivity, specificity, precision and clinical sensitivity and specificity. We recommend TRFMICA as a promising technique in the clinical diagnosis and monitoring of toxoplasmosis in human and animals.

Keywords: *Toxoplasma gondii*, time-resolved fluorescence microsphere, immunochromatographic assay, parasite, zoonosis.

For citation: Li L., Liang H., Zhong S., Chen C., Leont'yev V. N., Voitau I. V. Establishment of time-resolved fluorescence immunochromatographic method for *Toxoplasma gondii* detection. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 103–110.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-14.

Л. Ли^{1,2}, Х. Лян^{1,2}, Ш. Чжун^{1,2}, Ц. Чен²,
В. Н. Леонтьев¹, И. В. Войтов¹

¹Белорусский государственный технологический университет

²Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (Китайская Народная Республика)

РАЗРАБОТКА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИММУНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ *TOXOPLASMA GONDII*

Toxoplasma gondii (*T. gondii*) – паразитарный зооноз, вызывающий выкидыши или некоторые врожденные заболевания. Целью данного исследования является разработка метода иммунохроматографического анализа (ICA) с использованием флуоресцентных микросфер с временным разрешением (TRFM) для количественного обнаружения *T. gondii* в сыворотке крови.

Для исследования сначала активировали TRFM, а затем связали с антителами против *T. gondii* (mAb1) и антителами против BSA-DNP для приготовления зондов TRFM-mAb1 и зондов TRFM-BSA-DNP.

После оптимизировали pH, концентрацию антител Т-линии, использование зондов и время обнаружения. Наконец разработали метод *T. gondii*-TRFMICA и сформировали набор *T. gondii*-TRFMICA, оценили линейность, чувствительность, прецизионность, специфичность, а также клинические чувствительность и специфичность.

При оптимальных условиях тест *T. gondii*-TRFMICA выполнялся в течение 20 мин с чувствительностью 0,1 нг/мл. Открываемость составляла от 100 до 110%, при этом внутрилабораторный и межлабораторный коэффициент вариации был ниже 10%. Наборы обладают специфичностью обнаружения нескольких распространенных инфекционных заболеваний в клинических образцах человека и кошек.

Набор TRFMICA для количественного обнаружения *T. gondii* успешно создан и обладает высокой чувствительностью, специфичностью, прецизионностью, а также клиническими чувствительностью и специфичностью. Набор TRFMICA рекомендуем как перспективный метод клинической диагностики и мониторинга токсоплазмоза у человека и животных.

Ключевые слова: *Toxoplasma gondii*, флуоресцентная микросфера с временным разрешением, иммунохроматографический анализ, паразит, зооноз.

Для цитирования: Ли Л., Лян Х., Чжун Ш., Чен Ц., Леонтьев В. Н., Войтов И. В. Разработка флуоресцентного иммунохроматографического метода с временным разрешением для обнаружения *Toxoplasma gondii* // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 103–110 (На англ.).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-14.

Introduction. *Toxoplasma gondii* (*T. gondii*) is an obligate intracellular parasite that causes toxoplasmosis. As a parasitic zoonosis, it can cause abortion or congenital diseases in immunocompromised individuals and animals [1, 2]. Molecular, serology and bioassay analysis had confirmed the high prevalence of *T. gondii* infection in domestic or wild animals and human, and there is an important risk of human infection in consuming raw or undercooked sheep/lamb meat, unpasteurized milk and dairy products, and contacting with domestic or wild feline feces [3, 4]. Toxoplasmosis constitutes a challenge for public health, animal production and welfare. However, only a limited drugs for *T. gondii* has been marketed for clinical applications [3]. Accurate screening and early diagnosis are keys to *T. gondii* controlling.

Up till now, molecular testing is the most accurate and commonly adopted method, which requires sophisticated equipment with time-consuming pretreatment in laboratory [5]. In addition to classical screening, the establishment of more new test methods may become practical and convenient. Considering that the strip method is simple and convenient for users, time-resolved fluorescence immunochromatographic assay (TRFICA) has been widely used owing to higher sensitivity and stability [6, 7]. In this study, a Europium (Eu) nanosphere-based TRFICA for the rapid screening of *T. gondii* was developed, and it provides a favorable tool for clinical diagnosis and monitoring of toxoplasmosis in human and animals.

Main part. *Toxoplasma* lysate antigens (TLA) (mouse ascites) and its monoclonal antibodies pair (mAb1 and mAb2) were prepared in our own labor-

atory. Time-resolved fluorescence microspheres (TRFM, particle size 200 nm) were purchased from Suzhou Vdo Biotech Co., Ltd. (#FT0200CA, China). Dinitrophenol (DNP)-BSA antigen (DNP-BSA) and its DNP monoclonal antibody came from Seebio. 1-(3-Dimethylaminy)-3-ethylenediamine hydrochloride (EDC) and N-hydroxysuccinimide (NHS) came from Beyotime and Acme. Sample pad, bonding pad, nitrocellulose (NC) membrane, absorbent paper and polyvinyl chloride (PVC) soleplate came from AUTO-KUN. The healthy control serum and positive serum samples of *T. gondii*, cryptosporidium, schistosoma, canine distemper virus (CDV), canine parvovirus (CPV), chlamydia and brucella came from Guangzhou Center for Disease Control and Prevention, and South China Agricultural University.

After classical EDC/NHS activation, the TRFM were coupled with mAb1 and then blocked by BSA to obtain TRFM-mAb1 probes. Briefly, after washing with 10 mM 2-(N-morpholine)ethanesulfonic acid solution (pH 6.2), 35 μ L EDC (10 mg/mL) and 330 μ L NHS (10 mg/mL) were added into the TRFM for activation, 37°C, 40 rpm/min, 15–30 min, in dark. After centrifugation, mAb1 was added and subjected to shaking coupling at 37°C for 2 h. After that, the TRFM was blocked in 1% BSA solution for 1 h at 37°C. After centrifugation again, obtained the TRFM-mAb1 probes. The preparation steps of TRFM-BSA-DNP probes is the same as the above method. The prepared TRFM-mAb1 probes and TRFM-BSA-DNP probes were stored at 4°C in dark. The coupling pH was optimized.

The NC membrane has a test line (T line) and a control line (C line), which were respectively coated

by mAb2 and DNP mAb. Coating was performed using the spraying platform at the spraying speed 0.8 $\mu\text{L}/\text{cm}$. Sample pads were soaked in a buffer (12 mmol/L sodium tetraboric acid, 1% polyvinyl pyrrolidone (PVP), 0.3% sodium casein, 1% Triton-X100, 0.05% ProClin 300, pH 7.8) for 2 h, and bonding pads were soaked in another buffer (60 mmol/L $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 0.5% PVA, 1% Triton-X100, 0.8% BSA, 0.05% ProClin 300, pH 7.4) for 2 h. After coating or soaking, NC membranes, sample pads and bonding pads were dried in a 37°C air drying oven for 2 h, and then sealed and stored in a dry environment. The T line coating concentration of mAb2 was optimized.

The *T. gondii*-TRFMICA kit consist of 2 components: card and probes tube. The sample pad, bonding pad, NC membrane, and absorbent paper are sequentially fixed on the PVC board, and cut into 3 mm wide strip, loaded into a plastic cartridge, to form the *T. gondii*-TRFMICA card. The probes tube contains freeze-dried TRFM-mAb1 probes and TRFM-BSA-DNP probes. The *T. gondii*-TRFMICA kit stores in a dark and dry environment at room temperature.

The reaction mode of *T. gondii*-TRFMICA is the double antibody sandwich method. The whole test procedure is simple and convenient: Take 50 μL sample and some probes, mix well and incubate for 5 min, and then drip into the sampling slot of the *T. gondii*-TRFMICA card. After that, insert the card into the card slot of the time resolved fluorescence quantitative analyzer, the analyzer will automatically perform the test and print the test report. The concentration of *T. gondii* in sample was automatically obtained using the built-in standard curve. The probes usage and detection time was optimized.

In order to improve the performance of *T. gondii*-TRFMICA, this study optimized the coupling pH (5.5, 6.5, 7.5 and 8.5), T line antibody concentration (1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 mg/mL), and probes usage (5.0, 8.0, 10.0 and 12.0 μL). The fluorescence intensity of T line (FT) and C line (FC) was recorded. Fluorescence intensity as the left vertical axis, FT/FC as the right vertical axis, and the parameter to be optimized as the horizontal axis to determine the optimal conditions.

Furthermore, we prepared the strips using the optimal conditions determined above. The 100 ng/mL TLA as the sample to perform the test, recorded the time (6, 9, 12, 15, 18, 21, 24, 27 and 30 min) and its corresponding fluorescence intensity. For determination of detection time a curve was drawn of fluorescence intensity depending on detection time. Three replicates of each optimization.

According to the optimal *T. gondii*-TRFMICA conditions and test procedure, 0, 0.1, 1.0, 10.0, 50.0,

100.0 and 200.0 ng/mL series TLA were used to determine the standard curve and sensitivity of this method, three replicates of each concentration. The concentration values of series TLA were plotted on the X-axis, and the mean values of fluorescence intensity were plotted on the Y-axis, performed the linear fit and drawn the standard curve, and determined the sensitivity.

Dilute TLA to 100.0, 10.0, and 1.0 ng/mL using normal human serum, and their fluorescence values were respectively measured by the one and three batches of kits to calculate the coefficient of variation (CV) and recovery. Three replicates of each concentration. Recovery (%) = (determined concentration – basal concentration) / spiked concentration \times 100%. CV(%) = SD / mean \times 100%.

The positive serum samples of *T. gondii*, cryptosporidium, schistosoma, CDV, CPV, chlamydia and brucella, and the common components in serum (C-reactive protein (hs-CRP), interleukin 6 (IL-6), tumor necrosis factor- α (TNF- α), hemoglobin, bilirubin, and cholesterol) were selected as sample to be tested by the *T. gondii*-TRFMICA kits for the specificity assay.

8 clinical positive 15 clinical negative serum samples of human, 5 positive and 10 negative serum samples of cats were used for clinical samples evaluation. All serum samples were diluted 100-fold with 0.01 mol/L PBS, and then were tested by *T. gondii*-TRFMICA kits according to the "Test procedure". Finally, recorded the fluorescence intensity and compared the differences in positive and negative samples.

Data were statistically analyzed and graphed using GraphPad Prism 5 (GraphPad Software, USA). All results are presented as the mean \pm SD.

The optimal results of coupling pH, T line antibody (mAb2) concentration, probes usage and detection time were shown in Fig. 1.

As the coupling pH increased from 5.5 to 6.5, FT/FC increased. At pH = 6.5, FT/FC value reached the maximum, indicating that pH = 6.5 is the optimal coupling pH. For mAb2 T line concentration, as the concentration increased from 1.0 to 1.5 mg/mL, FT/FC increased and reached the maximum, which indicates 1.5 mg/mL is the optimal concentration of mAb2. 8.0 μL is the optimal probes usage for *T. gondii*-TRFMICA detection. As the detection time gradually increased, FT/FC increased. When the time increased to 15 min, the FT/FC value reached the maximum, and the FT/FC value remained almost unchanged after 15 min. Overall, the optimal conditions for *T. gondii*-TRFMICA method: coupling pH 6.5, T line antibody (mAb2) concentration 1.5 mg/mL, probes volume 8.0 μL and detection time 15 min.

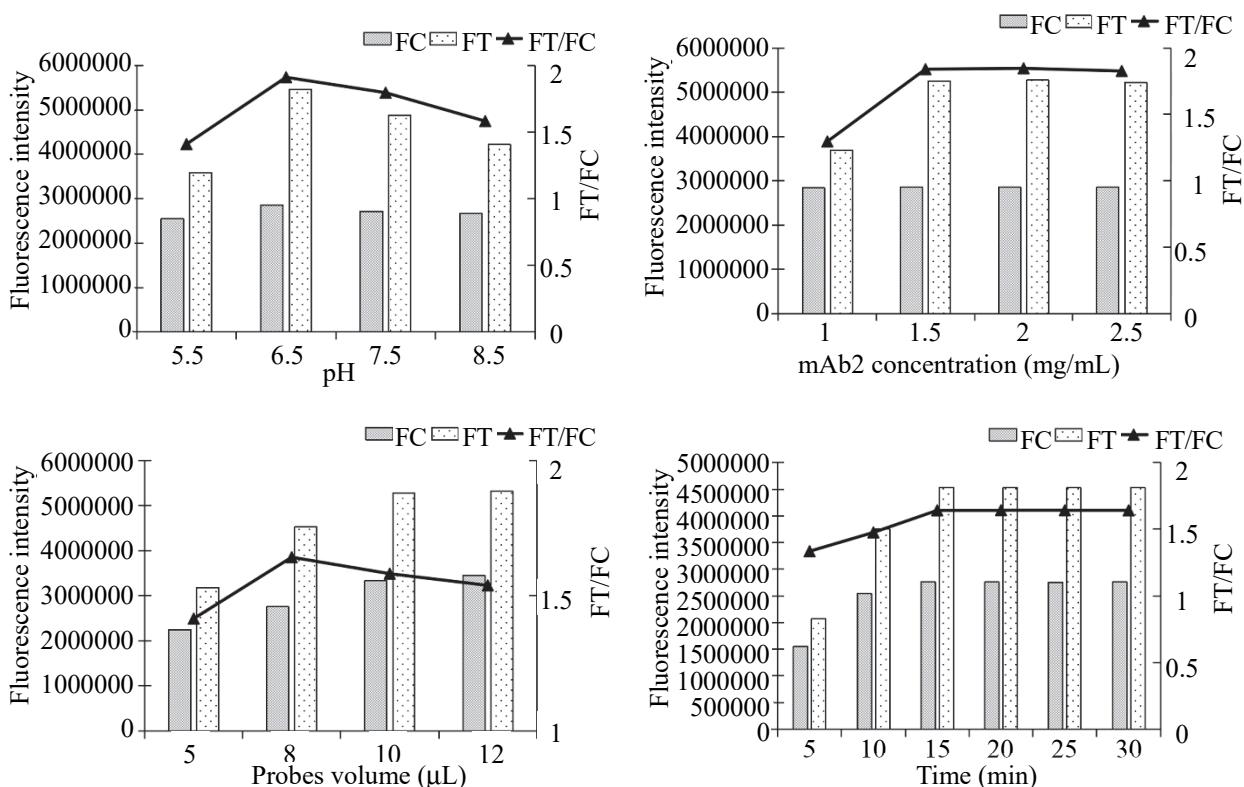


Fig. 1. Optimization conditions of *T. gondii*-TRFMICA method

The standard curve of *T. gondii*-TRFMICA kits is presented in Fig. 2. Curves equation is:

$$y = 0.0138x + 0.1887 (R^2 = 0.971),$$

the curve exhibit a well-defined linear relationships in a wide concentration ranges (0–200 ng/mL). The sensitivity by naked eyes was 0.1 ng/mL.

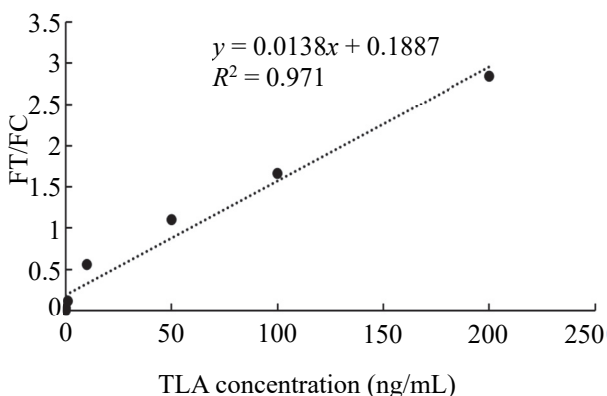


Fig. 2. The standard curve of the *T. gondii*-TRFMICA kits

As shown in Table 1, in intra-array testing, the CV was ranging from 1.54 to 4.04%, and the recovery ranged from 103.83 to 108.00%. In inter-array testing, the CV was ranging from 4.74 to 6.71%, and the recovery ranged from 105.67 to 108.40%. All CVs of the intra- and inter-array in three TLA concentration levels were below 10%, and recovery was

between 100–110%. The precision of *T. gondii*-TRFMICA kits was high enough and meet the requirements of clinical immunoassays.

Precision results

	TLA concentration (ng/mL)	mean ± SD	Recovery (%)	CV (%)
Intra-array (n=3)	100	103.83 ± 1.59	103.83	1.54
	10	10.80 ± 0.44	108.00	4.04
	1	1.07 ± 0.030	107.00	2.80
Inter-array (n=3)	100	108.40 ± 5.52	108.40	5.09
	10	10.83 ± 0.51	108.33	4.74
	1	1.06 ± 0.071	105.67	6.71

As shown in Fig. 3, for the three dilutions of cryptosporidium, CDV, CPV, chlamydia and brucella samples (1:10, 1:100 and 1:200 dilution), the test results were consistent with those of the 0 ng/mL blank samples.

For the three concentrations of hs-CRP, IL-6, TNF-α, hemoglobin, bilirubin, and cholesterol samples (500, 100 and 10 ng/mL), the test results were also consistent with those of the 0 ng/mL blank samples. Meanwhile, the test results of 0 ng/mL samples were significantly lower than those of *T. gondii* positive serum samples. Therefore, this *T. gondii*-TRFMICA kit is a specific detection method for *T. gondii*.

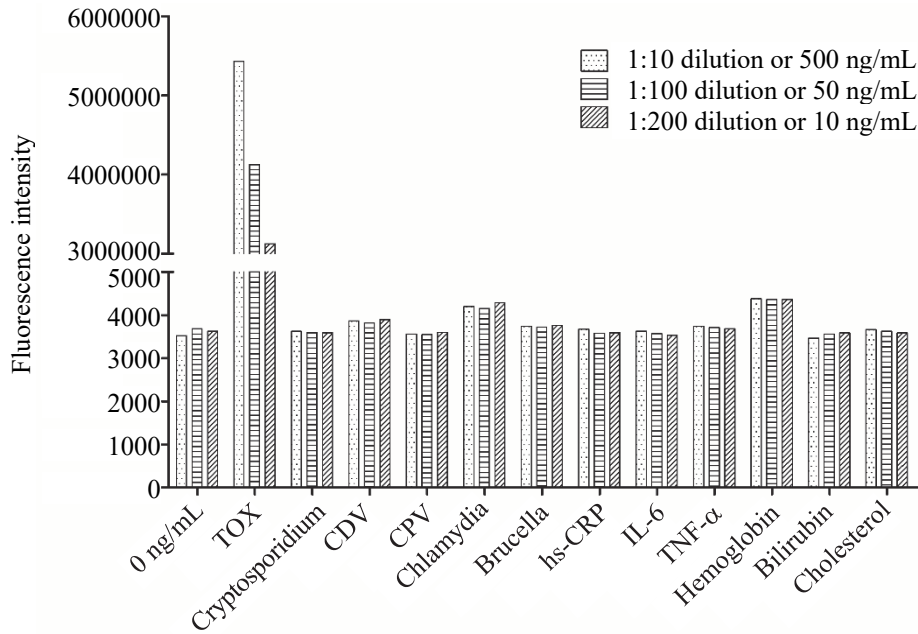


Fig. 3. Specificity results of the *T. gondii*-TRFMICA kits

Serum samples were collected to evaluate the clinical application of *T. gondii*-TRFMICA kits in human and animals. The results showed that the fluorescence intensity of positive samples were significantly higher than that of negative samples

(Fig. 4, a), and there was a significant statistical difference between positive and negative samples (Fig. 4, b), indicating that the *T. gondii*-TRFMICA kits had high detection sensitivity and specificity in human and cat.

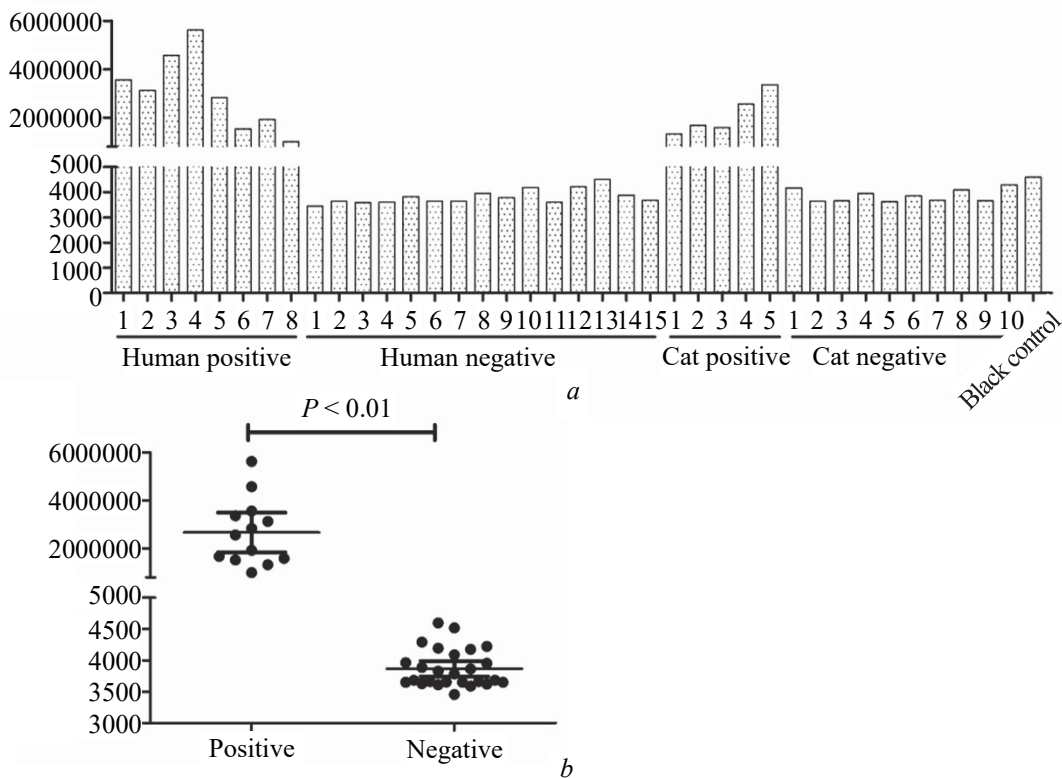


Fig. 4. Testing results of clinical samples:
 a – fluorescence intensity of positive samples (human 8, cat 5) and negative samples (human 15, cat 10);
 b – statistical comparison of fluorescence intensity between positive and negative samples

Toxoplasmosis is a globally parasitic protozoan disease. According to estimates, one in three people have been exposed to toxoplasmosis, and the incidence is likely substantially underestimated worldwide due to the incomplete screening [8, 9]. Although the *T. gondii* infection is generally asymptomatic for most adults, but it may induce severe complications in women with early pregnancy [10]. Pregnant women with toxoplasmosis has the risk of miscarriage, early delivery, stunted growth, or congenital anomalies [11, 12]. In countries with developed animal husbandry, *T. gondii* infection is more severe. A clinical study from Turkey pointed out that the prevalence of toxoplasmosis in pregnant women was 46.2%, the rate of acute toxoplasma infection was 4%, and the total mother-to-child transmission rate was 5% (5/101) [13]. At present, toxoplasmosis can be diagnosed by various methods, including antibody detection using serological testing and DNA determination by PCR [14]. Serological testing (mostly ELISA antibody testing) is considered the most practical method for diagnosing *T. gondii* [15], but the false-positive or false-negative results often trouble testers [16, 17].

Currently, new methods for diagnosing *T. gondii* are constantly being developed. Aly et al. developed a nano-gold ELISA, that had a significant improvement in diagnosis than the traditional ELISA method (higher specificity and sensitivity) [18]. Considering that the strip methods are simple and con-

venient, immunochromatographic method has been widely applied in various diseases diagnosis. Further, TRFMICA that combine quantification, sensitivity, and stability have become a more promising approach. Compared with traditional immunochromatographic methods, the performance of TRFMICA has been improved owing to about 10^3 times amplification and detection signal stability [19, 20]. In this study, we attempted to establish a sensitive TRFMICA method for *T. gondii* antigen quantitative detection. Results showed the *T. gondii*-TRFMICA kits has high sensitivity (0.1 ng/mL) and high specificity, the recoveries ranged from 100–110% and the intra-assay and inter-assay *CV* lower than 10%, and have high detection sensitivity and specificity in human and cat clinical samples.

Conclusion. A rapid (20 min), simple, and sensitive TRFMICA method was preliminary established, the prepared *T. gondii*-TRFMICA kits can be adopted for *T. gondii* TLA quantitative detection, with high sensitivity, specificity, precision and clinical sensitivity and specificity. The *T. gondii*-TRFMICA kits prepared in this study is more convenient and fast than the traditional ELISA, and can achieve quantitative detection compared with traditional immunochromatographic methods. This study provides a favorable tool for clinical diagnosis and monitoring of toxoplasmosis in human and animals.

Reference

1. Mamaghani A. J., Fathollahi A., Arab-Mazar Z., Kohansal K., Fathollahi M., Spotin A., Bashiri H., Bozorgomid A. *Toxoplasma gondii* vaccine candidates: a concise review. *Ir. J. Med. Sci.*, 2023, vol. 192, no. 1, pp. 231–261. DOI: 10.1007/s11845-022-02998-9.
2. Caceres A., Caceres-Alan A., Caceres-Alan T. *Toxoplasma gondii* infections in pediatric neurosurgery. *Childs Nerv. Syst.*, 2023 Mar. DOI: 10.1007/s00381-023-05915-2.
3. Müller J., Hemphill A. *Toxoplasma gondii* infection: novel emerging therapeutic targets. *Expert Opin. Ther. Targets*, 2023, vol. 27, no. 4–5, pp. 293–304. DOI: 10.1080/14728222.2023.2217353.
4. Paștiu A. I., Mircean V., Mercier A., Passebosc-Faure K., Plault N., Dardé M. L., Blaga R., Villena I., Pusta D. L., Cozma-Petruț A., Györke A. *Toxoplasma gondii* infection in sheep from Romania. *Parasits and Vectors*, 2023, vol. 16, no. 1, pp. 1–12. DOI: 10.1186/s13071-022-05634-8.
5. Truong M., Șlapeta J. Analytical sensitivity of a multiplex quantitative PCR for *Toxoplasma gondii* and *Neospora caninum*. *Parasitol Res.*, 2023, vol. 122, no. 4, pp. 1043–1047. DOI: 10.1007/s00436-023-07796-5.
6. Wang J., Wang L., Zhang H., Mei X., Qiu L., Liu J., Zhou Y. Development of a time-resolved immunochromatographic strip for rapid and quantitative determination of deoxynivalenol. *Front Vet. Sci.*, 2023, vol. 10, pp. 1–10. DOI: 10.3389/fvets.2023.1142820.
7. Wang Y., Chen Q., Wang Y., Tu F., Chen X., Li J., Liu Z. A time-resolved fluorescent microsphere-lateral flow immunoassay strip assay with image visual analysis for quantitative detection of *Helicobacter pylori* in saliva. *Talanta*, 2023, vol. 256, art. 124317. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.124317.
8. Milne G. C., Webster J. P., Walker M. Is the incidence of congenital toxoplasmosis declining? *Trends Parasitol.*, 2023, vol. 39, no. 1, pp. 26–37. DOI: 10.1016/j.pt.2022.10.003.
9. Gelaye W., Kebede T., Hailu A. High prevalence of anti-toxoplasma antibodies and absence of *Toxoplasma gondii* infection risk factors among pregnant women attending routine antenatal care in two Hospitals of Addis Ababa, Ethiopia. *Int. J. Infect. Dis.*, 2015, vol. 34, pp. 41–45. DOI: 10.1016/j.ijid.2015.03.005.
10. Kota A. S., Shabbir N. Congenital Toxoplasmosis. *StatPearls*. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2023. PMID: 31424812.
11. El-Sayad M. H., Salem A. I., Fazary H., Alzainny H. N., Abd El-Latif N. F. Detection of toxoplasmosis in aborted women in Alexandria, Egypt using ELISA and PCR. *J. Parasit. Dis.*, 2021, vol. 45, no. 2, pp. 539–545. DOI: 10.1007/s12639-020-01327-0.

12. Onyinye N. P., Ikechukwu M., Chinedu N., Chukwuanugo N. O., Nnamdi C. O. I., Nne A. C. Recent and past toxoplasmosis infections, associated factors, and awareness among pregnant women in Nigeria. *SAGE Open Med.*, 2023, vol. 11, pp. 1–8. DOI: 10.1177/20503121231202230.
13. Damar Çakırca T., Can İ. N., Deniz M., Torun A., Akçabay Ç., Güzelçiçek A. Toxoplasmosis: a timeless challenge for pregnancy. *Trop. Med. Infect. Dis.*, 2023, vol. 8, no. 1, pp. 1–10. DOI: 10.3390/tropicalmed8010063.
14. Souza I. M. F. N. B., Siqueira V. D. S., Ribeiro I. D. C., Moraes L. S. P., Prado D. P. G. D., Rezende S. R., Costa W. L. G. D., Rezende H. H. A. Molecular and serological diagnosis of toxoplasmosis: a systematic review and meta-analysis. *Rev. Inst. Med. Trop. Sao Paulo*, 2023, vol. 65, pp. 1–8. DOI: 10.1590/S1678-9946202365019.
15. Holec-Gąsior L., Sołowińska K. Detection of *Toxoplasma gondii* infection in small ruminants: old problems, and current solutions. *Animals (Basel)*, 2023, vol. 13, no. 17, pp. 1–20. DOI: 10.3390/ani13172696.
16. Piergili Fioretti D. Problems and limitations of conventional and innovative methods for the diagnosis of Toxoplasmosis in humans and animals. *Parassitologia [Parasitology]*, 2004, vol. 46, no. 1–2, pp. 177–181 (In Italian).
17. Zhang K., Lin G., Han Y., Li J. Serological diagnosis of toxoplasmosis and standardization. *Clin. Chim. Acta*, 2016, vol. 461, pp. 83–89. DOI: 10.1016/j.cca.2016.07.018.
18. Aly N. S. M., Kim H. S., Marei Y. M., Elhamshary A. S., Bayoumi I. R., Omar R. E., Mohammed D. A., Miyoshi S. I., Rashed G. A. Diagnosis of Toxoplasmosis using Surface Antigen Grade 1 Detection by ELISA, Nano-Gold ELISA, and PCR in pregnant women. *Int. J. Nanomedicine*, 2023, vol. 18, pp. 1335–1345. DOI: 10.2147/IJN.S401876.
19. Yuan D., Li S., Zhang L., Ma F., Wang H., Zhang Q., Li P. Rapid and sensitive quantification of capsaicinoids for edible oil adulteration by immunomagnetic solid-phase extraction coupled with time-resolved fluorescent immunochromatographic assay. *Food Chem.*, 2023, vol. 404, part A, art. 134552. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134552.
20. Zou M., Yin Y., Guo L., Zhang Q., Li J., Zhang H., Song Q., Li Z., Wang L., Ao X., Liang X. A europium nanosphere-based time-resolved fluorescent immunochromatographic assay for the rapid screening of 4,4'-dinitrocarbanilide: aiming at improving strip method performance. *Biosensors (Basel)*, 2023, vol. 13, no. 5, pp. 1–12. DOI: 10.3390/bios13050518.

Список литературы

1. *Toxoplasma gondii* vaccine candidates: a concise review / A. J. Mamaghani [et al.] // *Ir. J. Med. Sci.* 2023. Vol. 192, no. 1. P. 231–261. DOI: 10.1007/s11845-022-02998-9.
2. Caceres A., Caceres-Alan A., Caceres-Alan T. *Toxoplasma gondii* infections in pediatric neurosurgery // *Childs Nerv. Syst.* 2023. DOI: 10.1007/s00381-023-05915-2.
3. Müller J., Hemphill A. *Toxoplasma gondii* infection: novel emerging therapeutic targets // *Expert Opin. Ther. Targets.* 2023. Vol. 27, no. 4–5. P. 293–304. DOI: 10.1080/14728222.2023.2217353.
4. *Toxoplasma gondii* infection in sheep from Romania / A. I. Paștiu [et al.] // *Parasits and Vectors.* 2023. Vol. 16, no. 1. P. 1–12. DOI: 10.1186/s13071-022-05634-8.
5. Truong M., Ślapeta J. Analytical sensitivity of a multiplex quantitative PCR for *Toxoplasma gondii* and *Neospora caninum* // *Parasitol Res.* 2023. Vol. 122, no. 4. P. 1043–1047. DOI: 10.1007/s00436-023-07796-5.
6. Development of a time-resolved immunochromatographic strip for rapid and quantitative determination of deoxynivalenol / J. Wang [et al.] // *Front Vet. Sci.* 2023. Vol. 10. P. 1–10. DOI: 10.3389/fvets.2023.1142820.
7. A time-resolved fluorescent microsphere-lateral flow immunoassay strip assay with image visual analysis for quantitative detection of *Helicobacter pylori* in saliva / Y. Wang [et al.] // *Talanta.* 2023. Vol. 256. Art. 124317. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.124317.
8. Milne G. C., Webster J. P., Walker M. Is the incidence of congenital toxoplasmosis declining? // *Trends Parasitol.* 2023. Vol. 39, no. 1. P. 26–37. DOI: 10.1016/j.pt.2022.10.003.
9. Gelaye W., Kebede T., Hailu A. High prevalence of anti-toxoplasma antibodies and absence of *Toxoplasma gondii* infection risk factors among pregnant women attending routine antenatal care in two Hospitals of Addis Ababa, Ethiopia // *Int. J. Infect. Dis.* 2015. Vol. 34. P. 41–45. DOI: 10.1016/j.ijid.2015.03.005.
10. Kota A. S., Shabbir N. Congenital Toxoplasmosis. 2023 // StatPearls. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2023. PMID: 31424812.
11. Detection of toxoplasmosis in aborted women in Alexandria, Egypt using ELISA and PCR / M. H. El-Sayad [et al.] // *J. Parasit. Dis.* 2021. Vol. 45, no. 2. P. 539–545. DOI: 10.1007/s12639-020-01327-0.
12. Recent and past toxoplasmosis infections, associated factors, and awareness among pregnant women in Nigeria / N. P. Onyinye [et al.] // *SAGE Open Med.* 2023. Vol. 11. P. 1–8. DOI: 10.1177/20503121231202230.
13. Toxoplasmosis: a timeless challenge for pregnancy / T. Damar Çakırca [et al.] // *Trop. Med. Infect. Dis.* 2023. Vol. 8, no. 1. P. 1–10. DOI: 10.3390/tropicalmed8010063.
14. Molecular and serological diagnosis of toxoplasmosis: a systematic review and meta-analysis / I. M. F. N. B. Souza [et al.] // *Rev. Inst. Med. Trop. Sao Paulo.* 2023. Vol. 65. P. 1–8. DOI: 10.1590/S1678-9946202365019.

15. Holec-Gąsior L., Sołowińska K. Detection of *Toxoplasma gondii* infection in small ruminants: old problems, and current solutions // *Animals (Basel)*. 2023. Vol. 13, no. 17. P. 1–20. DOI: 10.3390/ani13172696.
16. Piergili Fioretti D. Problematiche e limiti dei metodi convenzionali ed innovativi nella diagnosi di Toxoplasmosi nell'uomo e negli animali // *Parassitologia*. 2004. Vol. 46, no. 1–2. P. 177–181.
17. Serological diagnosis of toxoplasmosis and standardization / K. Zhang [et al.] // *Clin. Chim. Acta*. 2016. Vol. 461. P. 83–89. DOI: 10.1016/j.cca.2016.07.018.
18. Diagnosis of Toxoplasmosis Using Surface Antigen Grade 1 Detection by ELISA, Nano-Gold ELISA, and PCR in Pregnant Women / N. S. M. Aly [et al.] // *Int. J. Nanomedicine*. 2023. Vol. 18. P. 1335–1345. DOI: 10.2147/IJN.S401876.
19. Rapid and sensitive quantification of capsaicinoids for edible oil adulteration by immunomagnetic solid-phase extraction coupled with time-resolved fluorescent immunochromatographic assay / D. Yuan [et al.] // *Food Chem*. 2023. Vol. 404, part A. Art. 134552. DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.134552.
20. A europium nanosphere-based time-resolved fluorescent immunochromatographic assay for the rapid screening of 4,4'-dinitrocarbanilide: aiming at improving strip method performance / M. Zou [et al.] // *Biosensors (Basel)*. 2023. Vol. 13, no. 5. P. 1–12. DOI: 10.3390/bios13050518.

Information about the authors

Li Laiqing – bachelor, engineer, chairman. Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (3, Juquan Road, Huangpu District, 510663, Guangzhou, People's Republic of China). E-mail: lilaiqing191@163.com

Liang Huankun – bachelor, assistant engineer, quality manager. Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (3, Juquan Road, Huangpu District, 510663, Guangzhou, People's Republic of China). E-mail: 605712026@qq.com

Zhong Shuhai – bachelor, assistant engineer, R&D supervisor. Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (3, Juquan Road, Huangpu District, 510663, Guangzhou, People's Republic of China). E-mail: 1627840617@qq.com

Chen Cuicui – master, engineer, project manager. Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (3, Juquan Road, Huangpu District, 510663, Guangzhou, People's Republic of China). E-mail: 285020003@qq.com

Leont'yev Viktor Nikolayevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leontiev@belstu.by

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: voitov100@mail.ru

Информация об авторах

Ли Лайцин – бакалавр, инженер, председатель. Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (510663, Гуанчжоу, р-н Хуанпу, ул. Цзюцюань-роуд, 3, Китайская Народная Республика). E-mail: lilaiqing191@163.com

Лян Хуанькунь – бакалавр, помощник инженера, менеджер по качеству. Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (510663, Гуанчжоу, р-н Хуанпу, ул. Цзюцюань-роуд, 3, Китайская Народная Республика). E-mail: 605712026@qq.com

Чжун Шухай – бакалавр, помощник инженера, руководитель исследований и разработок. Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (510663, Гуанчжоу, р-н Хуанпу, ул. Цзюцюань-роуд, 3, Китайская Народная Республика). E-mail: 1627840617@qq.com

Чен Цыкуй – мастер, инженер, руководитель проекта. Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (510663, Гуанчжоу, р-н Хуанпу, ул. Цзюцюань-роуд, 3, Китайская Народная Республика). E-mail: 285020003@qq.com

Леонтьев Виктор Николаевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: leontiev@belstu.by

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: voitov100@mail.ru

Поступила 09.11.2023

УДК 619:578:636.4

L. Li^{1,2}, H. Liang^{1,2}, S. Zhong^{1,2}, C. Chen², V. N. Leont'yev¹, I. V. Voitau¹¹Belarusian State Technological University²Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (People's Republic of China)**DEVELOPMENT OF A PORCINE REPRODUCTIVE AND RESPIRATORY SYNDROME VIRUS COLLOIDAL GOLD DETECTION STRIP**

Porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) is one of the most important causative agents to the worldwide swine industry, caused significant economic losses annually. Here, we aims to prepare a colloidal gold cards for PRRSV early screening.

A double-antibody sandwich colloidal gold cards were optimized and prepared using recombinant PRRSV antigen and its paired monoclonal antibody. The test performance of the colloidal gold cards were evaluated using positive and negative samples.

We successfully prepared the colloidal gold cards for fast screening of PRRSV. The colloidal gold cards has no cross reaction with various serum samples, showed high specificity. The detection sensitivity reached 1:800. The colloidal gold cards can be stably stored at 37°C for 7 days without any decrease in sensitivity. At 1:800 dilution, the repeatability was still good.

The prepared colloidal gold cards has high specificity, sensitivity, stability and repeatability, it provided an effective monitoring of PRRSV infection.

Keywords: porcine reproductive and respiratory syndrome virus, colloidal gold, card, nucleocapsid N protein.

For citation: Li L., Liang H., Zhong S., Chen C., Leont'yev V. N., Voitau I. V. Development of a porcine reproductive and respiratory syndrome virus colloidal gold detection strip. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 111–117.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-15.

Л. Ли^{1,2}, Х. Лян^{1,2}, Ш. Чжун^{1,2}, Ц. Чен², В. Н. Леонтьев¹, И. В. Войтов¹¹Белорусский государственный технологический университет²Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (Китайская Народная Республика)**РАЗРАБОТКА ТЕСТ-ПОЛОСКИ С КОЛЛОИДНЫМ ЗОЛОТОМ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ВИРУСА РЕПРОДУКТИВНО-РЕСПИРАТОРНОГО СИНДРОМА СВИНЕЙ**

Цель исследования – разработка тест-полоски с коллоидным золотом для обнаружения вируса репродуктивно-респираторного синдрома свиней (PRRSV), являющегося одним из важнейших возбудителей, наносящих значительный экономический ущерб мировому свиноводству.

Тест-полоски с коллоидным золотом, содержащие двойные антитела, были оптимизированы и приготовлены с использованием рекомбинантного антигена вируса PRRSV и его парных моноклональных антител. Тестовые характеристики полосок оценивали путем применения положительных и отрицательных образцов.

В результате разработаны тест-полоски с коллоидным золотом для скрининга вируса PRRSV. Они не имели перекрестной реакции с различными образцами сыворотки и показали высокую специфичность. Даже при разведении сыворотки 1:800 наблюдалась чувствительность обнаружения. Тест-полоски в течение 7 сут при температуре 37°C сохраняли стабильность без снижения чувствительности, и повторяемость анализов была хорошей при разведении 1:800.

Разработанные тест-полоски с коллоидным золотом обладают высокой специфичностью, чувствительностью, стабильностью и повторяемостью, обеспечивают эффективный мониторинг инфекции PRRSV.

Ключевые слова: вирус репродуктивно-респираторного синдрома свиней, коллоидное золото, тест-полоска, белок нуклеокапсида N.

Для цитирования: Ли Л., Лян Х., Чжун Ш., Чен Ц., Леонтьев В. Н., Войтов И. В. Разработка тест-полоски с коллоидным золотом для обнаружения вируса репродуктивно-респираторного синдрома свиней // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 111–117 (На англ.).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-15.

Introduction. Porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) is a positive-stranded RNA virus belonging to the family Arteriviridae Synthesis, which is one of the most important animal pathogens of whole world [1]. PRRSV has caused huge economic losses in the global swine industry, and some natural outbreaks in wild pigs, but its control is still unsatisfactory, no adequate control measures are yet available to eliminate their infection [2, 3]. Molecular methods are still the main methods for PRRSV detection [4]. Currently, some rapid detection methods are being developed, e.g. a method that combines reverse transcription recombinase polymerase amplification with a lateral flow dipstick for detecting North American PRRSV (PRRSV-2), has high specificity and accuracy [5]. In a word, the rapid and sensitive detection method for PRRSV is critically important for diagnosing of PRRS.

The common strains of PRRSV are the European and North American strains, which have distinct antigenic types. Since 1996, the North American type PRRSV has spread throughout in China. From the viewpoint of diagnostics and control, it is crucial to determine the conserved proteins of multiple PRRSV strains with different genetic backgrounds in the swine. PRRSV has 9 open reading frames (ORFs), the ORF7 encodes the nucleocapsid protein (N), the major structural protein and the most abundant viral protein in virus-infected cells and the most immunodominant antigen in the pig immune response to PRRSV [6–8]. 20 years ago, ORF7 has been used for ELISA assay of PRRSV antibodies [9, 10]. Recently, it has been confirmed again that ORF7 is a promising tool for diagnostics and epidemiological survey of PRRSV [11]. Therefore, ORF7 is a highly valuable PRRSV structural protein for serological detection and diagnosis. In this study, we prepared a colloidal gold cards for PRRSV early screening using recombinant nucleocapsid N protein antigen and its paired monoclonal antibody, which is important for developing a successful strategy for the prevention and control of PRRS.

Main part. Recombinant nucleocapsid N protein antigen and its paired monoclonal antibody (mAb, capture and detection mAb) were obtained from Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (Guangzhou, China). Chloroauric acid (HAuCl_4), polyvinyl chloride (PVC) soleplate, nitrocellulose (NC) membrane, absorbent paper, binding pad and sample pad were purchased from Goldbio (Shanghai, China). 110 negative samples and 24 positive samples if PRRSV, the positive serum sample of swine acute diarrra syndrome coronavirus (SADS CoV, 5 cases), transmissible gastroenteritis virus (TGEV, 4 cases), porcine respiratory coronavirus (PRCV, 3 cases), porcine hemagglutinating encephalomyelitis virus (PHEV, 6 cases), porcine delta

coronavirus (PDCoV, 1 case) (positive samples confirmed by nucleic acid method) were obtained from South China Agricultural University.

Added 1.0 mL of 1% HAuCl_4 solution to 100 mL of double distilled water to obtain a concentration of 0.01% chloroauric acid solution. After boiling, added 2 mL of 1% trisodium citrate solution, continued heating until the solution turns wine colored. After cooling, stored in a brown bottle at 2–8°C for later use.

A total of 10 μL 0.1 mol/L of K_2CO_3 solution was added into 1 mL of colloidal gold solution, mixed fully and added 10 μL mAb, gently shak and incubated for 15 min. After that, added 50 μL 10% BSA solution for 10 min (blocking). Centrifuged at 4°C at 10,000 rpm for 30 min, dissolved the precipitate in reconstitution buffer to the original volume, and obtained the AuNPs-mAb complex. Stored it at 2–8°C for later use. The reconstitution buffer contained 0.02 mol/L Tris, 0.1% Casein, 0.3% PVP40, and 3% trehalose, pH 8.2.

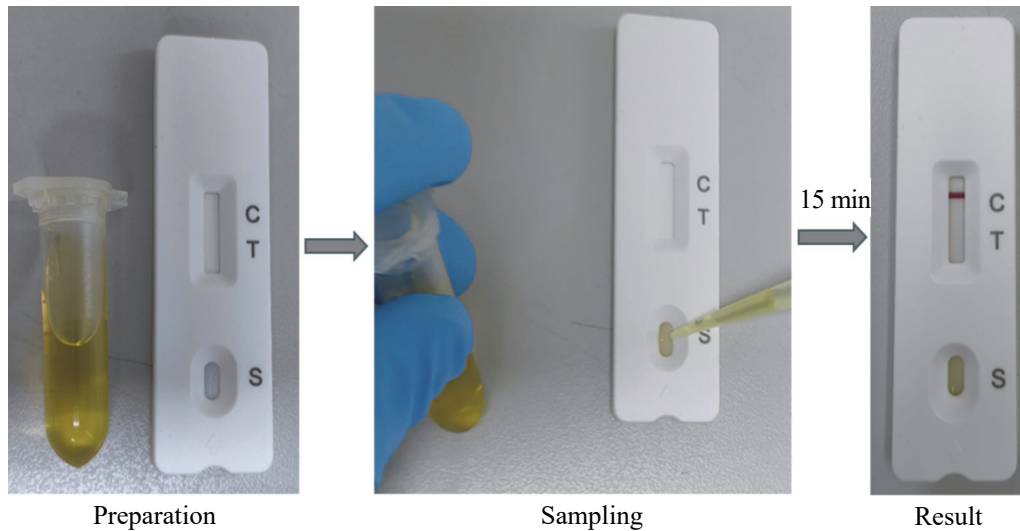
Sprayed the AuNPs-mAb complex onto the binding pad using a XYZ3060 3D spraying platform, with a spray volume of 2–4 $\mu\text{L}/\text{cm}$. Placed the sprayed binding pad in a drying room (humidity < 30%) for 12 h, then sealed it for later use.

Soaked the sample pads into the sample pad pre-treatment solution for 30 min, drain and placed them in a drying room (humidity < 30%) for 12 h. Then, sealed it for later use. The sample pad pre-treatment solution contained 0.02 mol/L Tris, 0.5% Tween 20, 0.1% trehalose, pH 7.0.

Diluted recombinant N antigen with 0.01 mol/L PBS (pH 7.4) to 1.0 mg/mL for C line coating; Diluted the capture mAb with PBS to 1.0 mg/mL for T line coating and sprayed the above solution onto the NC membrane to obtain the C line and T line, respectively. The interval between C line and T line was 8 mm, with a spray volume of 2.0 $\mu\text{L}/\text{cm}$, using a XYZ3060 3D spraying platform. After drying the NC membrane in a drying chamber (humidity < 30%) for 12 h, then sealed it for later use.

The sample pad, binding pad, NC membrane and absorbent paper are sequentially fixed on the PVC board. After fixing, the PVC board was cut into 3 mm wide strips and loaded into a plastic cards. Then, the cards were sealed and stored in a dry place.

Sample was added into sample diluent buffer, mixed well. 80 μL of the above liquid was dropped into the detection well of colloidal gold card. After 10–15 min of horizontal placement, observed the color development of the T line and C to determine the negative (N) or positive (P) (Figure). When red band appears on the C line and the T line, regardless of the color intensity, it is judged as positive; when red band appears on the C line but not on the T line, it is judged as negative; when no red band appears on the C line, regardless of whether a red band appears on the T line, the test is considered invalid and should be repeated



Schematic diagram of test procedure

The positive serum of PRRSV, SADS CoV, TGEV, PRCV, PHEV, PDCoV, and the negative serum of PRRSV were detected using these colloidal gold cards. Repeated the test three times for each sample, and recorded analyzed test results.

Diluted 10 positive serum samples of PRRSV at 1:100, 1:200, 1:400, 1:800 and 1:1600, as the samples, performed these colloidal gold cards test to evaluate the sensitivity.

The colloidal gold cards were stored in dark for 7 days at 37°C. Utilizing the high, medium and low concentration positive serum sample (1:100, 1:200, 1:800 dilution) for daily testing, recorded and analyzed test results.

5 positive serum samples were diluted at 1:800, as the samples were tested using one batch and three different batches colloidal gold cards. Repeated the test three times for each sample, recorded and analyzed test results.

Table 1 showed that 10 PRRSV positive serums were all positive, 108 out of 110 negative samples were negative, and 2 were false positive. 5 SADS CoV samples, 4 TGEV samples, 3 PRCV samples, 6 PHEV samples, 1 PDCoV sample were all negative, indicating the colloidal gold cards has high specificity to PRRSV.

Table 1

Specificity results

Samples	n	Results
Positive PRRSV	24	All P
Negative PRRSV	110	108 N
SADS-CoV	5	All N
TGEV	4	All N
PRCV	3	All N
PHEV	6	All N
PDCoV	1	All N

Tested 10 positive serum samples at the dilution of 1:100, 1:200, 1:400, 1:800 and 1:1600, respectively.

Results showed that when the serum dilution reached 1:800, the test result still showed positive, when the serum dilution reached 1:1600, some test results showed negative (Table 2), indicating the colloidal gold cards has high sensitivity.

Table 2

Sensitivity results

No.	Serum dilution				
	1:100	1:200	1:400	1:800	1:1600
1	P	P	P	P	N
2	P	P	P	P	N
3	P	P	P	P	P
4	P	P	P	P	N
5	P	P	P	P	N
6	P	P	P	P	N
7	P	P	P	P	P
8	P	P	P	P	P
9	P	P	P	P	N
10	P	P	P	P	N

After 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 days of 37°C storage, the positive samples at the 1:100, 1:200, 1:800 dilution were all positive (Table 3), indicating that the stability of the colloidal gold cards was good.

Table 3

Stability results

Dilution	1 day	2 days	3 days	4 days	5 days	6 days	7 days
1:100	P	P	P	P	P	P	P
1:200	P	P	P	P	P	P	P
1:800	P	P	P	P	P	P	P

The results showed that the 5 positive serum samples with 1:800 dilution, the results were all positive in intra-batch. And, the 5 positive serum samples with 1:800 dilution, the results were all positive in inter-batches (Table 4). The results indicated the repeatability of colloidal gold cards was good.

Table 4

Repeatability results

No.	Intra-batch	Inter-batches
1	All P	All P
2	All P	All P
3	All P	All P
4	All P	All P
5	All P	All P

Since it first emerged in 1987, PRRSV has spread widely throughout the world, imposing a considerable economic burden on the swine industry [12]. Screening and control of PRRSV is a challenging task. Although the PCR method is the gold standard for various virus, more diagnostic method is also necessary for the fast diagnosis of PRRSV [13, 14]. In this study, we developed a rapid and convenient colloidal gold detection method for the diagnosing of North American type PRRSV popularly in China using recombinant nucleocapsid N protein antigen and its paired monoclonal antibody, its test procedure is simple and fast, without the need for professional technician, truly achieving self inspection at home.

When designing molecular or serological detection methods for PRRSV diagnosis, the high genetic

variability of PRRSV should be taken into consideration. ORF7 is a conserved gene due to its sequence stability relative to other structural genes, there was a common linear epitope conserved among different isolates of European and North American origin in the amino acid segment 50–66 of ORF7, and several antigenic domains mapped onto N [15, 16]. PCR is a widely used method for detecting the PRRSV, with the primers and TaqMan probes usually targeting ORF7 gene [17, 18]. More study has conformed ORF7 gene and its encoded N protein are good targets for PRRS screening and diagnosis [9–11]. Therefore, we established a colloidal gold method for PRRS diagnosis using recombinant nucleocapsid N protein antigen and its paired monoclonal antibody. The prepared colloidal gold cards has high specificity, sensitivity, stability and repeatability. There was no cross reaction with various serum samples, the detection sensitivity reached 1:800, can be stably stored at 37°C for 7 days, the repeatability was good at 1:800 dilution. We believe that the method can be readily adapted by routine diagnostic laboratories and will be very useful during PRRS control. Inadequately, we do not have the positive samples of European strain, so we cannot predict the detection ability of these cards for European strain.

Conclusion. A rapid and convenient detection method for the diagnosing of PRRSV has been developed, and the prepared colloidal gold cards has high specificity, sensitivity, stability and repeatability. The colloidal gold cards provides a new alternative for simple and reliable detection of PRRSV with great potential for application in swine industry.

Reference

1. Guo J., Liu Z., Tong X., Wang Z., Xu S., Chen Q., Zhou J., Fang L., Wang D., Xiao S. Evolutionary dynamics of type 2 porcine reproductive and respiratory syndrome virus by whole-genome analysis. *Viruses*, 2021, vol. 13, no. 12, pp. 1–13. DOI: 10.3390/v13122469.
2. Shin G. E., Park J. Y., Lee K. K., Ko M. K., Ku B. K., Park C. K., Jeoung H. Y. Genetic diversity of porcine reproductive and respiratory syndrome virus and evaluation of three one-step real-time RT-PCR assays in Korea. *BMC Vet. Res.*, 2022, vol. 18, no. 1, pp. 1–13. DOI: 10.1186/s12917-022-03407-0.
3. Fukunaga W., Hayakawa-Sugaya Y., Koike F., Van Diep N., Kojima I., Yoshida Y., Suda Y., Masatani T., Ozawa M. Newly-designed primer pairs for the detection of type 2 porcine reproductive and respiratory syndrome virus genes. *J. Virol. Methods*, 2021, vol. 291, art. 114071. DOI: 10.1016/j.jviro.2021.114071.
4. Peng Z., Zhao T., Liang W., Song W., Gao Z., Tang X., Chen H., Wu B. RT-PCR detection of porcine reproductive and respiratory syndrome virus based on the ORF5 gene in mainland China, 2012–2015. *Acta Virol.*, 2017, vol. 61, no. 3, pp. 336–340. DOI: 10.4149/av_2017_312.
5. Tian X. X., Wang T., Cui X. Y., Huang X. Y., Sun Y., Xia D. S., Yang Y. B., Cai X. H., An T. Q. Rapid visual detection of porcine reproductive and respiratory syndrome virus via recombinase polymerase amplification combined with a lateral flow dipstick. *Arch. Virol.*, 2022, vol. 167, no. 2, pp. 493–499. DOI: 10.1007/s00705-021-05349-8.
6. Music N., Gagnon C. A. The role of porcine reproductive and respiratory syndrome (PRRS) virus structural and non-structural proteins in virus pathogenesis. *Anim. Health Res. Rev.*, 2010, vol. 11, no. 2, pp. 135–163. DOI: 10.1017/S1466252310000034.

7. Hao X., Lu Z., Kuang W., Sun P., Fu Y., Wu L., Zhao Q., Bao H., Fu Y., Cao Y., Li P., Bai X., Li D., Liu Z. Polymorphic genetic characterization of the ORF7 gene of porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) in China. *Virol. J.*, 2011, vol. 8, pp. 1–9. DOI: 10.1186/1743-422X-8-73.
8. Murtaugh M. P., Xiao Z., Zuckermann F. Immunological responses of swine to porcine reproductive and respiratory syndrome virus infection. *Viral. Immunol.*, 2002, vol. 15, no. 4, pp. 533–547. DOI: 10.1089/088282402320914485.
9. Seuberlich T., Tratschin J. D., Thür B., Hofmann M. A. Nucleocapsid protein-based enzyme-linked immunosorbent assay for detection and differentiation of antibodies against European and North American porcine reproductive and respiratory syndrome virus. *Clin. Diagn. Lab. Immunol.*, 2002, vol. 9, no. 6, pp. 1183–1191. DOI: 10.1128/cdli.9.6.1183-1191.2002.
10. Witte S. B., Chard-Bergstrom C., Loughin T. A., Kapil S. Development of a recombinant nucleoprotein-based enzyme-linked immunosorbent assay for quantification of antibodies against porcine reproductive and respiratory syndrome virus. *Clin. Diagn. Lab. Immunol.*, 2000, vol. 7, no. 4, pp. 700–702. DOI: 10.1128/CDLI.7.4.700-702.2000.
11. Jakab S., Bali K., Freytag C., Pataki A., Fehér E., Halas M., Jerzsele Á., Szabó I., Szarka K., Bálint Á., Bányai K. Deep sequencing of porcine reproductive and respiratory syndrome virus ORF7: a promising tool for diagnostics and epidemiologic surveillance. *Animals (Basel)*, 2023, vol. 13, no. 20, pp. 1–14. DOI: 10.3390/ani13203223.
12. Morgan S. B., Graham S. P., Salguero F. J., Sánchez Córdón P. J., Mokhtar H., Rebel J. M., Weesendorp E., Bodman-Smith K. B., Steinbach F., Frossard J. P. Increased pathogenicity of European porcine reproductive and respiratory syndrome virus is associated with enhanced adaptive responses and viral clearance. *Vet. Microbiol.*, 2013, vol. 163, no. 1–2, pp. 13–22. DOI: 10.1016/j.vetmic.2012.11.024.
13. Huang B., Xiao X., Xue B., Zhou E. M. Clover-tagged porcine reproductive and respiratory syndrome virus infectious clones for rapid detection of virus neutralizing antibodies. *J. Virol. Methods*, 2018, vol. 259, pp. 100–105. DOI: 10.1016/j.jviromet.2018.06.013.
14. Li Q., Zhou Q. F., Xue C. Y., Ma J. Y., Zhu D. Z., Cao Y. C. Rapid detection of porcine reproductive and respiratory syndrome virus by reverse transcription loop-mediated isothermal amplification assay. *J. Virol. Methods*, 2009, vol. 155, no. 1, pp. 55–60. DOI: 10.1016/j.jviromet.2008.09.012.
15. Rodriguez M. J., Sarraseca J., Garcia J., Sanz A., Plana-Durán J., Ignacio Casal J. Epitope mapping of the nucleocapsid protein of European and North American isolates of porcine reproductive and respiratory syndrome virus. *J. Gen. Virol.*, 1997, vol. 78, part 9, pp. 2269–2278. DOI: 10.1099/0022-1317-78-9-2269.
16. Stadejek T., Oleksiewicz M. B., Scherbakov A. V., Timina A. M., Krabbe J. S., Chabros K., Potapchuk D. Definition of subtypes in the European genotype of porcine reproductive and respiratory syndrome virus: nucleocapsid characteristics and geographical distribution in Europe. *Arch. Virol.*, 2008, vol. 153, no. 8, pp. 1479–1488. DOI: 10.1007/s00705-008-0146-2.
17. Chen Y., Shi K., Liu H., Yin Y., Zhao J., Long F., Lu W., Si H. Development of a multiplex qRT-PCR assay for detection of African swine fever virus, classical swine fever virus and porcine reproductive and respiratory syndrome virus. *J. Vet. Sci.*, 2021, vol. 22, no. 6, pp. 1–12. DOI: 10.4142/jvs.2021.22.e87.
18. Lurchachaiwong W., Payungporn S., Srisatidnarakul U., Mungkundar C., Theamboonlers A., Poovorawan Y. Rapid detection and strain identification of porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) by real-time RT-PCR. *Lett. Appl. Microbiol.*, 2008, vol. 46, no. 1, pp. 55–60. DOI: 10.1111/j.1472-765X.2007.02259.x.

Список литературы

1. Evolutionary dynamics of type 2 porcine reproductive and respiratory syndrome virus by whole-genome analysis / J. Guo [et al.] // *Viruses*. 2021. Vol. 13, no. 12. P. 1–13. DOI: 10.3390/v13122469.
2. Genetic diversity of porcine reproductive and respiratory syndrome virus and evaluation of three one-step real-time RT-PCR assays in Korea / G. E. Shin [et al.] // *BMC Vet. Res.* 2022. Vol. 18, no. 1. P. 1–13. DOI: 10.1186/s12917-022-03407-0.
3. Newly-designed primer pairs for the detection of type 2 porcine reproductive and respiratory syndrome virus genes / W. Fukunaga [et al.] // *J. Virol. Methods*. 2021. Vol. 291. Art. 114071. DOI: 10.1016/j.jviromet.2021.114071.
4. RT-PCR detection of porcine reproductive and respiratory syndrome virus based on the ORF5 gene in mainland China, 2012–2015 / Z. Peng [et al.] // *Acta Virol.* 2017. Vol. 61, no. 3. P. 336–340. DOI: 10.4149/av_2017_312.

5. Rapid visual detection of porcine reproductive and respiratory syndrome virus via recombinase polymerase amplification combined with a lateral flow dipstick / X. X. Tian [et al.] // Arch. Virol. 2022. Vol. 167, no. 2. P. 493–499. DOI: 10.1007/s00705-021-05349-8.
6. Music N., Gagnon C. A. The role of porcine reproductive and respiratory syndrome (PRRS) virus structural and non-structural proteins in virus pathogenesis // Anim. Health Res. Rev. 2010. Vol. 11, no. 2. P. 135–163. DOI: 10.1017/S1466252310000034.
7. Polymorphic genetic characterization of the ORF7 gene of porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) in China / X. Hao [et al.] // Virol. J. 2011. Vol. 8. P. 1–9. DOI: 10.1186/1743-422X-8-73.
8. Murtaugh M. P., Xiao Z., Zuckermann F. Immunological responses of swine to porcine reproductive and respiratory syndrome virus infection // Viral. Immunol. 2002. Vol. 15, no. 4. P. 533–547. DOI: 10.1089/088282402320914485.
9. Nucleocapsid protein-based enzyme-linked immunosorbent assay for detection and differentiation of antibodies against European and North American porcine reproductive and respiratory syndrome virus / T. Seuberlich [et al.] // Clin. Diagn. Lab. Immunol. 2002. Vol. 9, no. 6. P. 1183–1191. DOI: 10.1128/cdli.9.6.1183-1191.2002.
10. Development of a recombinant nucleoprotein-based enzyme-linked immunosorbent assay for quantification of antibodies against porcine reproductive and respiratory syndrome virus / S. B. Witte [et al.] // Clin. Diagn. Lab. Immunol. 2000. Vol. 7, no. 4. P. 700–702. DOI: 10.1128/CDLI.7.4.700-702.2000.
11. Deep sequencing of porcine reproductive and respiratory syndrome virus ORF7: a promising tool for diagnostics and epidemiologic surveillance / S. Jakab [et al.] // Animals (Basel). 2023. Vol. 13, no. 20. P. 1–14. DOI: 10.3390/ani13203223.
12. Increased pathogenicity of European porcine reproductive and respiratory syndrome virus is associated with enhanced adaptive responses and viral clearance / S. B. Morgan [et al.] // Vet. Microbiol. 2013. Vol. 163, no. 1–2. P. 13–22. DOI: 10.1016/j.vetmic.2012.11.024.
13. Clover-tagged porcine reproductive and respiratory syndrome virus infectious clones for rapid detection of virus neutralizing antibodies / B. Huang [et al.] // J. Virol. Methods. 2018. Vol. 259. P. 100–105. DOI: 10.1016/j.jviromet.2018.06.013.
14. Rapid detection of porcine reproductive and respiratory syndrome virus by reverse transcription loop-mediated isothermal amplification assay / Q. Li [et al.] // J. Virol. Methods. 2009. Vol. 155, no. 1. P. 55–60. DOI: 10.1016/j.jviromet.2008.09.012.
15. Epitope mapping of the nucleocapsid protein of European and North American isolates of porcine reproductive and respiratory syndrome virus / M. J. Rodriguez [et al.] // J. Gen. Virol. 1997. Vol. 78, part 9. P. 2269–2278. DOI: 10.1099/0022-1317-78-9-2269.
16. Definition of subtypes in the European genotype of porcine reproductive and respiratory syndrome virus: nucleocapsid characteristics and geographical distribution in Europe / T. Stadejek [et al.] // Arch. Virol. 2008. Vol. 153, no. 8. P. 1479–1488. DOI: 10.1007/s00705-008-0146-2.
17. Development of a multiplex qRT-PCR assay for detection of African swine fever virus, classical swine fever virus and porcine reproductive and respiratory syndrome virus / Y. Chen [et al.] // J. Vet. Sci. 2021. Vol. 22, no. 6. P. 1–12. DOI: 10.4142/jvs.2021.22.e87.
18. Rapid detection and strain identification of porcine reproductive and respiratory syndrome virus (PRRSV) by real-time RT-PCR / W. Lurchachaiwong [et al.] // Lett. Appl. Microbiol. 2008. Vol. 46, no. 1. P. 55–60. DOI: 10.1111/j.1472-765X.2007.02259.x.

Information about the authors

Li Laiqing – bachelor, engineer, chairman. Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (3, Juquan Road, Huangpu District, 510663, Guangzhou, People’s Republic of China). E-mail: lilaiqing191@163.com

Liang Huankun – bachelor, assistant engineer, quality manager. Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (3, Juquan Road, Huangpu District, 510663, Guangzhou, People’s Republic of China). E-mail: 605712026@qq.com

Zhong Shuhai – bachelor, assistant engineer, R&D supervisor. Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (3, Juquan Road, Huangpu District, 510663, Guangzhou, People’s Republic of China). E-mail: 1627840617@qq.com

Chen Cuicui – master, engineer, project manager. Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (3, Juquan Road, Huangpu District, 510663, Guangzhou, People’s Republic of China). E-mail: 285020003@qq.com

Leont'yev Viktor Nikolayevich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leontiev@belstu.by

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: voitov100@mail.ru

Информация об авторах

Ли Лайцин – бакалавр, инженер, председатель. Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (510663, Гуанчжоу, р-н Хуанпу, ул. Цзюцюань-роуд, 3, Китайская Народная Республика). E-mail: lilaiqing191@163.com

Лян Хуанькунь – бакалавр, помощник инженера, менеджер по качеству. Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (510663, Гуанчжоу, р-н Хуанпу, ул. Цзюцюань-роуд, 3, Китайская Народная Республика). E-mail: 605712026@qq.com

Чжун Шухай – бакалавр, помощник инженера, руководитель исследований и разработок. Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (510663, Гуанчжоу, р-н Хуанпу, ул. Цзюцюань-роуд, 3, Китайская Народная Республика). E-mail: 1627840617@qq.com

Чен Цыкуй – мастер, инженер, руководитель проекта. Компания Guangzhou Youdi Bio-technology Co., Ltd. (510663, Гуанчжоу, р-н Хуанпу, ул. Цзюцюань-роуд, 3, Китайская Народная Республика). E-mail: 285020003@qq.com

Леонтьев Виктор Николаевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: leontiev@belstu.by

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: voitov100@mail.ru

Поступила 09.11.2023

ГЕОЭКОЛОГИЯ

GEOECOLOGY

УДК 628.161.2

И. В. Войтов¹, П. М. Гудинович¹, В. Л. Еловик²
¹Белорусский государственный технологический университет
²УП «Полимерконструкция»

ПРИМЕНЕНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ СЛОЖНЫХ ПО СОСТАВУ АРТЕЗИАНСКИХ ВОД ДЛЯ НУЖД ХИМИЧЕСКОГО И НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Выполнен анализ необходимости использования наиболее энергоэффективных технологий при обработке сложных по составу артезианских вод для нужд промышленных предприятий. Отмечены ключевые факторы при выборе технологии обезжелезивания и деманганации для подготовки к технологическим изысканиям. Описан ход и результаты технологических изысканий непосредственно у источника водоснабжения. Выявлены требуемые технологические режимы работы оборудования, которые необходимо учитывать при реализации станции водоподготовки.

На основании полученных результатов проведения технологических изысканий на пилотной установке установлена необходимость дальнейших теоретических исследований и более длительных испытаний для определения конечных возможностей биологического метода в заданных условиях.

Ключевые слова: энергоэффективность, эксплуатационные затраты, обезжелезивание, деманганация, биологический метод, технологические изыскания.

Для цитирования: Войтов И. В., Гудинович П. М., Еловик В. Л. Применение биохимических методов очистки сложных по составу артезианских вод для нужд химического и нефтехимического комплекса // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 118–123.

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-16.

I. V. Voitau¹, P. M. Hudzinovich¹, V. L. Yalovik²
¹Belarusian State Technological University
²UE “Polymerconstruction”

APPLICATION OF BIOCHEMICAL METHODS OF PURIFICATION OF COMPLEX ARTESIAN WATERS FOR THE NEEDS OF THE CHEMICAL AND PETROCHEMICAL COMPLEX

The analysis of the need to use the most energy-efficient technologies in the treatment of complex artesian waters for the needs of industrial enterprises is carried out. The key factors in choosing the technology of degreasing and demanganation for preparation for technological research are noted. The course and results of technological surveys directly at the water supply source are described. The required technological modes of operation of the equipment have been identified, which must be taken into account when implementing a water treatment plant.

Based on the obtained results of technological surveys at the pilot plant, the need for further theoretical studies and longer tests to determine the final capabilities of the biological method under specified conditions has been identified.

Keywords: energy efficiency, operating costs, degreasing, demanganation, biological method, technological research.

For citation: Voitau I. V., Hudzinovich P. M., Yalovik V. L. Application of biochemical methods of purification of complex artesian waters for the needs of the chemical and petrochemical complex. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2024, no. 1 (277), pp. 118–123 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2024-277-16.

Введение. Нефтегазохимическая отрасль является одним из наиболее развитых направлений тяжелой промышленности. Она охватывает изготовление синтетических материалов и изделий, которые основаны на переработке нефти и природных горючих газов. Продукция, выпускаемая в данной индустрии, востребована практически во всех сферах жизни любого государства. Благодаря ей обеспечивается полноценная работа сельского хозяйства, строительства, фармацевтики, электроники, отраслей пищевой, легкой и тяжелой промышленности. Нефтехимия, как и многие другие отрасли промышленности, в значительной степени зависима от снабжения водой в должном объеме и надлежащего качества.

Источником водоснабжения предприятий нефтехимического комплекса могут быть как поверхностные, так и подземные воды. Каждый из источников требует своего подхода к подготовке воды. Нередко в качестве источника водоснабжения применяются артезианские воды. Подземные воды хорошо защищены от загрязнений, в том числе и антропогенных. По сравнению с поверхностными, они мало подвержены сезонным колебаниям физико-химических показателей воды.

Наиболее распространенными показателями в артезианских водах, требующими снижения, являются растворенные формы железа и марганца. А в зависимости от назначения для того или иного технологического процесса может потребоваться вода с низким содержанием солей жесткости или и вовсе деионизированная. Для сокращения эксплуатационных затрат и повышения надежности и эффективности оборудования ионообменных или мембранных технологий для глубокой обработки воды рекомендуется предварительное удаление из воды сопутствующих элементов, в том числе железа и марганца.

В последнее время все чаще встречаются подземные воды, в которых, помимо высоких концентраций железа и марганца, могут быть высокие концентрации аммиака и органических соединений (показатель перманганатная окисляемость). Нередко такие воды характеризуются повышенной цветностью и мутностью. При высоких показателях концентраций аммиака, цветности и перманганатной окисляемости в значительной степени усложняется технологическая схема и состав оборудования, которые необходимы для обеспечения предприятий водой нужного качества. Это, в свою очередь, повышает капитальные и эксплуатационные затраты.

На сегодняшний день разработан и внедрен в эксплуатацию широкий спектр технологий очистки подземных вод [1, 2] от соединений железа и марганца. Далеко не все могут обеспечивать требуемую степень очистки в условиях попутного наличия высоких концентраций аммиака и перманганатной окисляемости, а также

низкие эксплуатационные затраты, высокую эффективность и надежность.

Одним из перспективных направлений по очистке сложных по составу вод являются биохимические технологии удаления железа и марганца [3]. Как показывает многолетний опыт разработки и запуска объектов водоподготовки, с применением технологий биохимической очистки подземных вод от железа и марганца обеспечиваются минимальные эксплуатационные затраты в сравнении с альтернативными методами. Происходит это за счет низкого удельного энергопотребления и малой потребности в воде на собственные нужды, отсутствия необходимости в химических реагентах.

Учитывая состав исходной воды, все возможные факторы и риски при реализации станций водоподготовки для обработки сложных по составу подземных вод, очень важно уделить должное внимание технологическим изысканиям непосредственно у источника водоснабжения, опробовать несколько вариантов технологических схем для сравнительного анализа эксплуатационных затрат.

Основная часть. Авторами проведены технологические изыскания на источнике водоснабжения со значительными превышениями по железу, марганцу, аммиаку, органическим соединениям и цветности (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав воды в источнике

Fe _{общ} , мг/дм ³	Mn _{общ} , мг/дм ³	pH	Цветность, град	Окисляемость перманганатная, мгО ₂ /дм ³	NH ₄ , мг/дм ³
15–17	0,2–0,4	6,1–6,6	19–40	5,4–9,6	1,7–2,2

Для проведения технологических изысканий выбран биологический метод обезжелезивания и деманганации.

Основные факторы для выбора данного метода [4–11]:

- железобактерии способны окислять и концентрировать железо и марганец при условиях, в которых их химическое окисление практически невозможно. Скорость биологических процессов окисления железа и особенно марганца во много раз превышает химическое окисление;
- развитие подавляющего большинства железобактерий не зависит от абсолютной концентрации растворенного кислорода и может интенсивно происходить в широком диапазоне его содержания;
- активная реакция воды не оказывает существенного влияния на развитие железобактерий в широком диапазоне pH (от слабодиссоциированной до слабощелочной);
- железобактерии способны окислять и концентрировать железо и марганец при условиях,

в которых их химическое окисление исключается. Скорость биологических процессов окисления железа и особенно марганца во много раз превышает химическое окисление;

- окисленное железо и марганец задерживаются в более компактной форме по сравнению с физико-химическими окислами, что более чем в 5 раз увеличивает грязеемкость фильтра;

- упрощенная обработка осадка от промывной воды. Высококонцентрированные воды хорошо сгущаются и обезвоживаются.

По совокупности приведенных факторов данный метод может обеспечить минимальные эксплуатационные затраты и расход воды на собственные нужды.

В связи с тем, что подавляющее количество железобактерий способно окислять не только закисное железо, но и марганец, а также ввиду большей устойчивости марганца к окислению, при их совместном присутствии происходит последовательное окисление этих металлов: марганец начинает окисляться только после практически полного окисления железа, т. е. в две стадии. Для проведения технологических изысканий была изготовлена пилотная установка с 2-ступенчатой схемой очистки с применением напорных фильтров (рисунок).

На напорном фильтре 1-й ступени применялся биологический метод обезжелезивания и деманганации, 2-я ступень рассчитывалась для доочистки от остаточных концентраций марганца, аммиака и окисляемости. Для фильтра 1-й ступени использовался кварцевый песок и для интенсификации процессов очистки досыпалась биологически активная загрузка (БАЗ). Аэрация обеспечивалась при помощи водовоздушного эжектора. Для фильтра 2-й ступени применялся активированный уголь марки АГ-3. Фильтрация на обеих ступенях очистки идет сверху вниз.

Первоначально запускался только фильтр 1-й ступени для выхода на минимально воз-

можные концентрации железа в очищенной воде и для значительного снижения нагрузки на фильтр 2-й ступени, а также для снижения требуемой дозы озона для окисления остаточных концентраций марганца и прочих веществ. Для начала эксперимента приняли скорость фильтрации 5 м/ч. В процессе работы фильтра ежедневно контролировались ключевые показатели исходной и очищенной воды, а также растворенный кислород и уровень рН. В первые пять дней наблюдалась устойчивая тенденция по снижению содержания железа в очищенной воде с показателей 15–16 мг/дм³ до концентраций 2,5–3,1 мг/дм³, однако далее снижение не происходило. При этом растворенный кислород на выходе из фильтра был всегда более 7,5 мг/дм³, а уровень рН снизился с 6,3 до 5,5 в очищенной. Далее снизили скорость фильтрации до 4 м/ч и через 1 ч вновь отобрали пробы: содержание железа в очищенной воде снизилось до значений 0,7–0,8 мг/дм³, а уровень рН до значений 5,4. При дальнейшем наблюдении за работой фильтра в течение 3 дней с заданной скоростью фильтрации динамики снижения содержания железа снова не происходило. Было принято решение еще раз снизить скорость фильтрации до значений 3,2 м/ч. Через 1 ч вновь были отобраны пробы очищенной воды, содержание железа в которой снизилось до значений менее 0,1 мг/дм³. При этом растворенный кислород находился в диапазоне 7,1–8,2 мг/дм³, а уровень рН в очищенной воде снизился до значений 5,1–5,3. После того как содержание железа в очищенной воде стало менее 0,1 мг/дм³, начало наблюдаться незначительное снижение растворенного марганца с концентраций 0,35 мг/дм³ до 0,25 мг/дм³. Также фильтр 1-й ступени обеспечил очистку и по всем остальным сопутствующим показателям, таким как цветность, перманганатная окисляемость, аммиак и мутность значительно ниже требований СанПиН 10-124 РБ 99 и СанПиН 1.2.3685-21.



Н1 – повысительный насос для подачи воды на доочистку

Э – эжектор

Ф1 – фильтр напорный 1-й ступени

Ф2 – фильтр напорный 1-й ступени

КК – контактная камера

ОЗ – озонатор

А – аэратор

НД – насос дозатор щелочи

В9 – подача исходной воды

В10 – отвод очищенной воды

К3 – сброс промывной воды

ВУ – водомерный узел

Технологическая схема пилотной установки

После выхода 1-й ступени очистки на показатели по железу менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$ запустили в работу фильтр 2-й ступени с угольной загрузкой. Производительность и скорость фильтрации 2-й ступени были аналогичны фильтру 1-й ступени. Изначально с учетом того, что уровень рН обрабатываемой воды для фильтра 2-й ступени составлял 5,1–5,3 процессы очистки воды от марганца не могли происходить вовсе. Так, при запуске фильтра 2-й ступени в работу снижения концентраций марганца не происходило. Согласно информации из открытых источников, окисление марганца кислородом воздуха чаще всего обеспечивается при уровне рН более 9,5, что значительно выше нормативов качества питьевой воды и параметров воды для технических нужд предприятий и требует корректировки кислотами. Однако, анализируя опыт реализации станций водоподготовки, нередко встречаются случаи, когда для окисления марганца требуются меньшие значения уровня рН.

Далее для окисления марганца применили озонирование. Расчетная доза озона составляет $0,87 \text{ мг}$ на 1 мг двухвалентного марганца. На практике для проведения успешной очистки воды доза должна быть в 1,5–5 раз выше. Практическая скорость очистки и доза озона могут быть определены только экспериментально. Принята доза озона $1,5 \text{ мг/дм}^3$ и разное время контакта (от 10 до 30 мин), при этом в диапазоне рН 5,1–5,3 значимого эффекта не наблюдалось. Далее для обеспечения условий окисления марганца при помощи раствора кальцинированной соды постепенно начали повышать уровень рН и при достижении значений 6,5 и времени контакта с обрабатываемой водой 20 мин получилось снизить содержание марганца в очищенной воде до значений менее $0,05 \text{ мг/дм}^3$. Дальнейшие опыты с повышением рН и временем контакта озона с обрабатываемой водой не влияли на эффективность очистки по такому показателю, как марганец, и были избыточны. Для определения необходимости и целесообразности применения озона в качестве окислителя в данной технологической схеме были выполнены опыты только

с подщелачиванием обрабатываемой воды без использования озона. Технологические режимы и производительность фильтра 2-й ступени не менялись, скорость фильтрации была $3,2 \text{ м/ч}$. Производилось постепенное пошаговое повышение уровня рН, каждый раз после повышения дозы щелочного реагента через 1ч отбирались пробы на остаточные концентрации марганца. Таким образом, эффективное удаление остаточных концентраций марганца в очищенной воде после 1-й ступени с показателем $0,15\text{--}0,25 \text{ мг/дм}^3$ до значений менее $0,1 \text{ мг/дм}^3$ в очищенной воде после 2-й ступени началось уже при уровне рН 7,3–7,6, и дальнейшее подщелачивание до более высоких значений уровня рН практически не влияло на степень очистки. Обобщенные результаты технологических испытаний приведены в табл. 2.

В процессе работы фильтров, помимо лабораторных анализов, регулярно проводился контроль за потерями напора на фильтрующих загрузках. Первоначально в первые 10 дней промывки проводились по показанию качества очищенной воды, т. е. они выполнялись при ухудшении параметров очищенной воды по железу на фильтре 1-й ступени. В среднем длительность фильтроцикла составляла 72 ч. Далее снижение эффективности фильтра 1-й ступени не наблюдалось и промывки производили при достижении потерь напора в диапазоне $0,06\text{--}0,08 \text{ МПа}$ и в среднем фильтроцикл составлял 120 ч. На фильтре 2-й ступени потерь напора не наблюдалось в связи с очень низкой нагрузкой по загрязнению, ухудшения параметров очистки также не было и промывки проводились при исключении озонирования из технологической схемы для чистоты эксперимента или каждые 168 ч для исключения процессов слеживания фильтрующего материала. Также проведены лабораторные опыты по обработке промывной воды, в ходе которых были определены марки и дозы применяемых реагентов по ступению и обработке осадков, и требования к технологическим режимам технологического оборудования.

Таблица 2

Химический состав очищенной воды

Точка отбора проб	Fe _{общ} , мг/ дм ³	Mn _{общ} , мг/ дм ³	рН	Цветность, град	Окисляемость перманганатная, мгО ₂ / дм ³	NH ₄ , мг/ дм ³
После фильтров 1-й ступени очистки	< 0,1	0,15–0,25	5,1	7–10	2,0–2,2	0,5
После 2-й ступени очистки с применением озона и щелочи	< 0,1	< 0,1	6,5–7,0	5–6	1,6–2,0	–
После 2-й ступени очистки с применением только щелочи	< 0,1	< 0,1	7,3–7,6	5–8	1,6–2,0	–

Заключение. В результате исследований биохимический метод удаления железа и марганца из подземных вод продемонстрировал высокую эффективность и стабильность очистки по показателям железа, аммиак, перманганатная окисляемость. Эффективность очистки по марганцу достигла 40% и постоянно росла в процессе наработки фильтра. Вероятно, при более длительной работе фильтра результат может быть значительно выше. Данный вопрос требует дополнительных теоретических и экспериментальных исследований технологических режимов при обработке сложных по составу вод с одновременным удалением железа и марганца из подземных источников.

Для доочистки от марганца применялась 2-я ступень с угольной загрузкой. Первоначально использовался озон в качестве окислителя, который показал высокую эффективность доочистки от остаточных концентраций марганца (показатель менее 0,05 мг/дм³). Далее в качестве альтернативного варианта проводились испытания с подщелачиванием воды после 1-й ступени без озонирования для интенсификации процессов окисления марганца кислородом воздуха. Данный вариант также выявил высокую эффективности доочистки при достижении значений рН 7,3–7,6 ед, концентрация марганца снижалась до значений менее 0,05 мг/дм³. В связи с ограничениями, связанными с работой фильтра 1-й ступени, не проводились опыты по увеличению скоростей фильтрации и определения иных технологических режимов. Возможно рассмотреть иные фильтрующие материалы для фильтров 2-й ступени, что также требует дополнительных исследований в будущем.

Несмотря на то, что оба варианта доочистки воды показали высокую эффективность, все же наиболее низкие эксплуатационные затраты будут при применении щелочного реагента. Использование озона имеет ряд существенных недостатков, таких, как высокая стоимость генератора озона, высокие энергозатраты, необходимость применения материалов в оборудовании, стойких к озону.

Технологическая схема с использованием биохимического метода обезжелезивания и деманганации обеспечила фильтроцикл 1-й ступени до 5 сут, фильтроцикл 2-й ступени очистки составляет не менее 7 сут. Расход воды на собственные нужды составляет не более 1% от производительности установки.

Практически во всех нефтехимических производствах используется вода для различных технологических целей. Подача воды на отдельные предприятия может сравниться даже с водопотреблением крупного города. Вода применяется в качестве сырья для изготовления продукции, в системах охлаждения и конденсации, приготовления различных растворов и эмульсий, в теплосиловых установках для получения пара и т. д. Качество воды, поступающей на технологические нужды в нефтехимии, оказывает существенное влияние на надежность и срок службы технологического оборудования и качество получаемой продукции. По этой причине применение биохимических технологий подготовки артезианских вод может значительно снизить себестоимость водоснабжения промышленного предприятия и положительно сказаться на конечной стоимости выпускаемой продукции.

Список литературы

1. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи, 2004. 328 с.
2. Михневич Э. И. Пропольский Д. Э. Анализ методов обезжелезивания воды и условия их применения // Мелиорация. 2017. № 2. С. 59–65.
3. Седлухо Ю. П., Иванов С. А., Еловик В. Л. Биологическая очистка подземных вод от железа, марганца и сероводорода – опыт Беларуси // Вода. 2016. № 7 (107). С. 10–15.
4. Седлухо С. П., Софинская О. С. Биологический метод очистки подземных вод от железа // Вода и экология: проблемы и решения. 2001. № 1. С. 13–21.
5. Degremont. Технический справочник по обработке воды: в 2 т. СПб.: Новый журнал. 2007. 2 т.
6. Седлухо Ю. П. Влияние аэрационно-дегазационных процессов на свойства подземных вод и технологии их биологического обезжелезивания и деманганации // Вода. 2012. № 7–8 (181). С. 2–6.
7. Терентьев В. И., Павловец Н. М. Биотехнология очистки воды: в 2 ч. СПб.: Гумманистика, 2003. Ч. 1. 272 с.
8. Биохимическое обезжелезивание и деманганация подземных вод / М. Г. Журба [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2006. № 9. С. 17–23.
9. Виноградский С. Н. Микробиология почвы: проблемы и методы. Пятьдесят лет исследований. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 792 с.
10. Холодный Н. Г. Железобактерии. М.: Изд-во АН СССР, 1953. 224 с.
11. Биологические процессы в технологиях обезжелезивания подземных вод [Электронный ресурс] / УП «Полимерконструкция». Режим доступа: <https://polymercon.com/press-centr/publications/115-biologicheskie-processy-v-technologiyax-obezzhelezivaniya-podzemnyx-vod/>. Дата доступа: 20.01.2024.

References

1. Ryabchikov B. E. *Sovremennyye metody podgotovki vody dlya promyshlennogo i bytovogo ispol'zovaniya* [Modern methods of water preparation for industrial and domestic use]. Moscow, DeLi Publ., 2004. 328 p. (In Russian).
2. Mikhnevich E. I., Propol'skiy D. E. Analysis of water deferrization methods and conditions of their application. *Melioratsiya* [Melioration], 2017, no. 2, pp. 59–65 (In Russian).
3. Sedlukho Yu. P., Ivanov S. A., Yelovik V. L. Biological purification of groundwater from iron, manganese and hydrogen sulfide – the experience of Belarus. *Voda* [Water], 2016, no. 7 (107), pp. 10–15 (In Russian).
4. Sedlukho S. P., Sofinskaya O. S. Biological method of purification of underground waters from iron. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya* [Water and ecology: problems and solutions], 2001, no. 1, pp. 13–21 (In Russian).
5. *Degremont. Tekhnicheskiy spravochnik po obrabotke vody* [Degremont. Technical reference for water treatment]. St. Petersburg, Novyy zhurnal Publ., 2007 (In Russian).
6. Sedlukho Yu. P. Influence of aeration and degassing processes on the properties of groundwater and the technology of their biological deferrization and demanganation. *Voda* [Water], 2012, no. 7–8 (181), pp. 2–6 (In Russian).
7. Terent'yev V. I., Pavlovets N. M. *Biotekhnologiya ochistki vody* [Biotechnology of water purification]. St. Petersburg, Gummanistika Publ., 2003. 272 p. (In Russian).
8. Zhurba M. G., Govorova Zh. M., Kvartenko A. N., Govorov O. B. Biochemical deferrization and demanganation of groundwater. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2006, no. 9, pp. 17–23 (In Russian).
9. Vinogradskiy S. N. *Mikrobiologiya pochvy: problemy i metody* [Soil microbiology: problems and methods]. Moscow, Izdatel'stvo ANSSSR Publ., 1952. 792 p. (In Russian).
10. Kholodnyy N. G. *Zhelezobakterii* [Iron bacteria]. Moscow, Izdatel'stvo ANSSSR Publ., 1953. 224 p. (In Russian).
11. Biological processes in groundwater deferrization technologies. Available at: <https://polymer-con.com/press-centr/publications/115-biologicheskie-processy-v-tekhnologiyax-obezzhelezivaniya-podzemnykh-vod/> (accessed: 20.01.2024) (In Russian).

Информация об авторах

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: voitov@belstu.by

Гудинович Павел Михайлович – аспирант кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: g.pavel@tut.by

Еловик Валерий Леонидович – главный технолог УП «Полимерконструкция» (210017, г. Витебск, ул. Гагарина, 11, Республика Беларусь). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Information about the authors

Voitau Ihar Vital'evich – DSC (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republik of Belarus). E-mail: voitov@belstu.by

Hudzinovich Pavel Mikhaylovich – PhD student, the Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republik of Belarus). E-mail: g.pavel@tut.by

Yalovik Valery Leonidovich – Chief technologist of the UE “Polymerconstruction” (11, Gagarina str., 210017, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: valery.yalovik@outlook.com

Поступила 23.11.2023

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ	5
Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мазало Н. А. Биоцидные составы на основе скипидара и его производных (сообщение 2).....	5
Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мазало Н. А., Николайчик И. В. Биоцидные составы на основе талловых масел и пека (сообщение 3).....	12
Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Данишевский В. Н., Скаковский Е. Д. Получение и исследование свойств составов модельных для точного литья с использованием диспропорционированной канифоли.....	21
Черная Н. В., Гордейко С. А., Герман Н. А., Чернышева Т. В., Дашкевич С. А., Мисюров О. А. Ресурсосберегающая технология высококачественных видов бумаги и картона из вторичных волоконистых полуфабрикатов.....	36
Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Лаптик И. О. Повышение устойчивости к механическим воздействиям и агрессивным средам эпоксидных покрытий наночастицами разной природы.....	43
Прокопчук Н. Р., Клюев Н. Р., Лаптик И. О. Снижение усадки и повышение теплоустойчивости модельного состава наночастицами TiO ₂ и ZnO.....	50
Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В., Каюшников С. Н., Люштык А. Ю. Технические свойства эластомерных композиций, содержащих комбинации наполнителей.....	55
Лешкевич А. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Карманова О. В., Голякевич А. А. Технологические свойства эластомерных композиций с комплексным активатором вулканизации.....	61
Гришин П. Ф., Ермак А. А. Изменение свойств активной глины при адсорбционной доочистке гидрокрекинг-масла и окислительной регенерации отработанной глины....	68
Кротова О. А., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Богданович Д. А., Жолнеркевич В. И. Исследование влияния пластифицирующих компонентов на свойства эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения.....	75
Михальченко А. А., Невзорова А. Б. Анализ факторов, влияющих на размерную точность углов изделий при обработке технологии 3D-печати.....	82
Антонов А. С., Ключко П. В., Прокопчук Н. Р., Струк В. А., Вишневский К. В. Композиционные материалы для функциональных изделий специального назначения.....	87
Новосад Ю. А., Логис М. В., Ещенко Л. С., Алексева А. В. Исследование методов очистки водных растворов карбамид-аммонийной смеси от нефтепродуктов.....	96
БИОТЕХНОЛОГИЯ	103
Li L., Liang H., Zhong S., Chen C., Leont'yev V. N., Voitau I. V. Establishment of time-resolved fluorescence immunochromatographic method for <i>Toxoplasma gondii</i> detection.....	103
Li L., Liang H., Zhong S., Chen C., Leont'yev V. N., Voitau I. V. Development of a porcine reproductive and respiratory syndrome virus colloidal gold detection strip.....	111
ГЕОЭКОЛОГИЯ	118
Войтов И. В., Гудинович П. М., Еловик В. Л. Применение биохимических методов очистки сложных по составу артезианских вод для нужд химического и нефтегазохимического комплекса.....	118

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING	5
Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mazalo N. A. Biocidal compositions based on turpentine and its derivatives (message 2)	5
Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mazalo N. A., Nikolaychik I. V. Biocidal compositions based on tall oils and pitch (message 3)	12
Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Danishevskiy V. N., Skakovskiy Ye. D. Obtaining and studying the properties of model compositions for precision casting using disproportioned rosin	21
Chernaya N. V., Gordeyko S. A., Herman N. A., Chernysheva T. V., Dashkevich S. A., Misyurov O. A. Resource-saving technology of high-quality types of paper and cardboard from secondary fibrous semi-finished products	36
Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Increasing the resistance to mechanical influences and aggressive environments of epoxy coatings with nanoparticles of different nature	43
Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Reduction of shrinkage and increase of heat resistance of the model composition by TiO ₂ and ZnO nanoparticles	50
Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Kayushnikov S. N., Lyushchyk A. Yu. Investigation of the properties of elastomer compositions containing filler combinations	55
Leshkevich A. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Karmanova O. V., Golyakevich A. A. Technological properties of elastomer compositions with complex vulcanization activator	61
Grishin P. F., Yermak A. A. Changes in the properties and distribution of pores in active clay during purification of hydrocracking oil and oxidative regeneration of spent clay	68
Krotova O. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Bogdanovich D. A., Zholnerkevich V. I. Study of the influence of plasticizing components on properties of elastomer compositions based on general purpose rubbers	75
Mikhailchenko A. A., Neuzorava A. B. Analysis of factors affecting dimensional accuracy of product corners during the development of 3D-printing technology	82
Antonov A. S., Klochko P. V., Prokopchuk N. R., Struk V. A., Vishnevskiy K. V. Composite materials for functional special purposes products	87
Novosad Yu. A., Logis M. V., Eshchenko L. S., Alekseeva A. V. Study of purification methods of aqueous solutions of urea-ammonium mixture from oil products	96
BIOTECHNOLOGY	103
Li L., Liang H., Zhong S., Chen C., Leont'yev V. N., Voitau I. V. Establishment of time-resolved fluorescence immunochromatographic method for <i>Toxoplasma gondii</i> detection.....	103
Li L., Liang H., Zhong S., Chen C., Leont'yev V. N., Voitau I. V. Development of a porcine reproductive and respiratory syndrome virus colloidal gold detection strip.....	111
GEOECOLOGY	118
Voitau I. V., Gudinovich P. M., Yalovik V. L. Application of biochemical methods of purification of complex artesian waters for the needs of the chemical and petrochemical complex	117

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко, Е. А. Матейко*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 16.02.2024. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 14,6. Уч.-изд. л. 16,0.
Тираж 36 экз. Заказ 34.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 38200000001984
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.