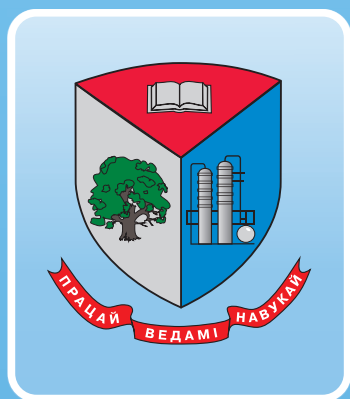


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 2 (295) 2025 год

Рубрики номера:

Химические технологии. Биотехнологии

Геоэкология



Минск 2025

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 2 (295) 2025 год

Выходит два раза в год

Минск 2025

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

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

Редакционная коллегия журнала:

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

Редакционная коллегия серии:

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

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

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

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

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

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

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

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGIES,
GEOECOLOGY**

No. 2 (295) 2025

Published biannually

Minsk 2025

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

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

Editorial (Journal):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;

Shchekin A. K., Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, DSc (Physics and Mathematics), Professor, Russian Federation;

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

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

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

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

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

Maes Wouter, DSc, Professor, Kingdom of Belgium.

Editorial (Issue):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ

CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGY

УДК 678.046

Е. В. Грабко¹, С. Н. Каюшников¹, Ж. С. Шашок², Е. П. Усс²

¹ОАО «Белшина»

²Белорусский государственный технологический университет

ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ КАУЧУКОВ

Исследованы вулканизационные свойства резиновых смесей на основе галогенированных бутадиеновых каучуков. В качестве объектов изучения выступали эластомерные композиции на основе хлоробутадиенового каучука марки ХБК-139 и бромобутадиенового каучука марки ББК-232. Композиции различались содержанием антикорчинга, в качестве которого использовался оксид магния, вводимый в резиновые смеси в дозировках 0,15; 0,30 и 0,50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Исследование кинетических параметров вулканизации проводилось при трех температурах: 143, 153 и 163°C. Определено, что реологические свойства резиновых смесей на основе галогенированных каучуков имеют незначительные различия. Установлено, что при температурах вулканизации 143 и 153°C смеси на основе ХБК-139 по сравнению со смесями на основе ББК-232 имеют более высокие значения показателя максимального крутящего момента, меньшие значения оптимального времени вулканизации и большие показатели разности максимального и минимального крутящих моментов, т. е. при указанных температурах процесс формирования пространственной сетки протекает быстрее в композициях на основе ХБК-139. Выявлено, что с повышением дозировки антикорчинга для композиций на основе ХБК-139 оптимальное время вулканизации увеличивается на 12,7–51,2%, а для композиций на основе ББК-232 увеличение составило 22,4–35,9%. Отмечено замедление процесса вулканизации при более высокой температуре для резиновых смесей на основе ХБК-139, в то время как для композиций на основе ББК-232 определено увеличение индекса скорости вулканизации.

Ключевые слова: хлоробутадиеновый каучук, бромобутадиеновый каучук, антикорчинг, резиновая смесь, вулканизация, индекс скорости вулканизации.

Для цитирования: Грабко Е. В., Каюшников С. Н., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Вулканизационные свойства эластомерных композиций на основе галогенированных каучуков // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 5–11.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-1.

E. V. Grabko¹, S. N. Kayushnikov¹, Zh. S. Shashok², E. P. Uss²

¹JSC “Belshina”

²Belarusian State Technological University

VULCANIZATION PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS BASED ON HALOGENATED RUBBERS

The vulcanization properties of rubber compounds based on halogenated butyl rubbers were investigated. The objects of study were elastomer compositions based on chlorobutyl rubber of the HBK-139 brand and bromobutyl rubber of the BBK-232 brand. The compositions differed in the content of anticorcking agent, which was magnesium oxide, introduced into the rubber compounds in dosages of 0.15; 0.30 and 0.50 phr. The study of the kinetic parameters of vulcanization was carried out at three temperatures: 143, 153 and 163°C. It was determined that the rheological properties of rubber compounds based on halogenated rubbers have insignificant differences. It was found that at vulcanization temperatures of 143 and 153°C, the mixtures based on HBK-139, compared to the mixtures based on BBK-232, have higher values of the maximum torque indicator, lower values of the optimal vulcanization time and larger values of the difference between the maximum and minimum torques, i.e. at the specified temperatures, the process of formation of the spatial network occurs faster in the compositions based on HBK-139. It was found that

with an increase in the antiscorching dosage for the compositions based on HBK-139, the optimal vulcanization time increases by 12.7–51.2%, and for the compositions based on BBK-232, the increase was 22.4–35.9%. A slowdown in the vulcanization process at higher temperatures was revealed for rubber compounds based on HBK-139, while for compounds based on BBK-232 an increase in the vulcanization rate index was determined.

Keywords: chlorobutyl rubber, bromobutyl rubber, antiscorching, rubber compound, vulcanization, vulcanization speed index.

For citation: Grabko E. V., Kayushnikov S. N., Shashok Zh. S., Uss E. P. Vulcanization properties of elastomer compositions based on halogenated rubbers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 5–11 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-1.

Введение. Бутилкаучук (БК) и полученные на его основе галобутилкаучуки (ГБК) – хлорбутилкаучук (ХБК) и бромбутилкаучук (ББК) – обладают уникальными свойствами и в настоящее время весьма востребованы на мировом рынке синтетических каучуков. Благодаря молекулярной структуре они имеют хорошую стойкость к воздействию температуры, также им присуща повышенная стойкость к влаге и воздуху. БК применяют в производстве автомобильных камер, камер форматоров-вулканизаторов, которые являются оборудованием шинного производства и не могут быть изготовлены из другого материала, теплоустойчивых конвейерных лент, кровельных материалов, в том числе безбитумных мастик [1].

Основным потребителем галогенированных бутилкаучуков выступает шинная промышленность. Их используют для изготовления внутреннего слоя бескамерных шин (гермослоя), камер для большегрузных автомобилей, боковин шин [2].

Недостатком ГБК являются неудовлетворительные технологические свойства смесей на их основе из-за склонности данных смесей к подвулканизации вследствие повышенной реакционной способности каучуков.

С повышением температуры смешения свойства смесей на основе ГБК ухудшаются, в результате термомеханического воздействия увеличивается вязкость, снижается пластичность смесей, что обуславливает их повышенную усадку. Смесей на основе ГБК имеют более высокую адгезию к холодным валкам, поэтому при переработке на вальцах смесь часто переходит на задний валок [3].

Главное отличие ГБК от других каучуков, применяемых в производстве шин, состоит в том, что основным вулканизующим агентом их выступает оксид цинка. В процессе вулканизации происходит дегидрогалогенирование каучука с выделением галогенида цинка и образуются связи С–С, вследствие чего вещества с кислой реакцией ускоряют вулканизацию, а со щелочной – замедляют, и поэтому каждый ингредиент должен быть рассмотрен с этой точки зрения. Вследствие большей реакционной способности ББК требования к выбору ингредиентов резиновых смесей на его основе более жесткие по сравнению с ХБК.

Рекомендуют исключить бензойную и салициловую кислоту, фталевый ангидрид и др. В качестве антискорчинга наиболее эффективным для ББК является высокодисперсный оксид магния, служащий акцептором кислоты [4].

Основная часть. Цель работы – определить влияние дозировки антискорчинга на вулканизационные свойства резиновых смесей на основе галогенированных каучуков.

В качестве объектов исследования использовались резиновые смеси на основе хлорбутилкаучука ХБК-139 [5] и бромбутилкаучука ББК-232 [6].

Эластомерные композиции различались содержанием антискорчинга, которым являлся оксид магния в дозировке 0,15; 0,30 и 0,50 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Вулканизация смесей проводилась при температурах 143, 153 и 163°C.

Исследование кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций осуществлялось на реометре ODR 2000 по ГОСТ 12535–84 [7].

Вулканизационные характеристики резиновых смесей, получаемые на реометре, могут применяться для определения индекса скорости вулканизации, что позволит оценить влияние состава эластомерной композиции на процесс формирования пространственной структуры [8–10]. Величина индекса скорости вулканизации рассчитывается по формуле

$$CRI = 100 / (t_{(c90)} - t_{s2}),$$

где $t_{(c90)}$ – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; t_{s2} – время, необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед., мин.

Вулканизация эластомерных композиций представляет собой процесс взаимодействия каучука с вулканизующим агентом, в результате чего образуется пространственная сетчатая структура. При вулканизации происходит снижение пластических свойств и увеличение высокоэластических и прочностных показателей. На начальной стадии вулканизации резиновая смесь теряет свою способность к текучести (подвулканизация), затем происходит резкий рост прочностных свойств (главный период) и в оптимуме вулканизации

резина достигает наилучшего сочетания физико-механических показателей, которые сохраняет в течение некоторого времени (плато вулканизации). При дальнейшем временном увеличении процесса вулканизации происходит реверсия, или перевулканизация, сопровождающаяся ухудшением свойств вулканизатов. Определение кинетических параметров вулканизации резиновых смесей с помощью реометров позволяет получать информацию обо всех основных стадиях формирования вулканизационной структуры [11, 12].

В таблице приведены результаты определения кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей на основе галогенированных каучуков.

Из таблицы видно, что при температуре 143°C резиновые смеси на основе различных галогенированных каучуков незначительно отличаются по реологическим свойствам, поскольку значение минимального крутящего момента для композиций на основе ХБК-139 составляет 5,1–5,5 дН·м, а для композиций на основе ББК – 5,3–5,4 дН·м. В данном случае не выявлено заметного влияния дозировки оксида магния на значения минимального крутящего момента.

Определено, что значения максимального крутящего момента для резиновых смесей на основе ХБК-139 выше на 10,2–11,1% по сравнению с композициями из ББК-232. Повышение содержания оксида магния в составе эластомерных композиций на основе ХБК-139 приводит к увеличению

времени начала структурирования в 1,8 раза, а для композиций на основе ББК-232 – всего в 1,25 раза. Следует отметить, что значения показателя t_{s2} для резиновых смесей на основе ББК-232 несколько выше, чем для смесей из ХБК-139 при всех исследуемых дозировках антискоринга. Так, при дозировке 0,15 мас. ч. оксида магния время начала структурирования для композиции на основе ХБК-139 составляет 7,1 мин, а для композиции на основе ББК-232 указанный показатель равен 11,5 мин.

Повышение дозировки оксида магния приводит не только к росту периода начала структурирования, но и увеличивает время достижения оптимальной степени вулканизации для композиций на основе исследуемых галогенированных бутилкаучуков. Установлено, что с повышением содержания замедлителя подвулканизации для композиций на основе ХБК-139 показатель $t_{c(90)}$ увеличивается на 12,7–51,2%, а для композиций на основе ББК-232 – на 22,4–35,9%. Такой характер изменения свойств может быть связан как с различной реакционной способностью эластомера при вулканизации, так и с влиянием оксида магния на стадии формирования пространственной сетки при различных температурах вулканизации. Следует отметить, что значение ΔM , косвенно характеризующее плотность поперечного сшивания, для композиций на основе ББК-232 меньше на 14,2–15,4% по сравнению с композициями на основе ХБК-139.

Кинетические параметры процесса вулканизации резиновых смесей на основе галогенированных каучуков с различным содержанием замедлителя подвулканизации

Наименование каучука	Содержание оксида магния, мас. ч.	M_L , дН·м	M_H , дН·м	t_{s2} , мин	$t_{c(50)}$, мин	$t_{c(90)}$, мин	R_v , дН·м/мин	ΔM , дН·м
143°C·60 мин								
ХБК-139	0,15	5,5	18,4	7,1	12,9	21,2	1,2	12,9
	0,30	5,2	18,4	8,2	14,9	23,9	1,0	13,3
	0,50	5,5	19,0	12,8	21,3	32,2	0,8	13,5
ББК-232	0,15	5,3	16,6	11,5	19,2	34,3	0,6	11,3
	0,30	5,3	16,7	13,6	23,2	42,0	0,5	11,4
	0,50	5,4	17,1	14,4	26,0	46,6	0,6	11,7
153°C·60 мин								
ХБК-139	0,15	5,1	18,1	3,9	6,7	12,1	2,0	13,0
	0,30	4,9	18,0	4,6	7,6	13,0	2,0	13,1
	0,50	5,1	18,9	6,4	10,6	16,9	1,5	13,8
ББК-232	0,15	5,0	16,7	5,9	9,8	18,2	1,2	11,7
	0,30	5,4	17,6	7,0	11,9	22,4	1,1	12,2
	0,50	5,6	18,1	7,8	13,6	25,4	0,9	12,5
163°C·60 мин								
ХБК-139	0,15	5,0	17,9	2,5	3,9	12,5	3,7	12,9
	0,30	5,0	18,2	2,7	4,2	13,9	3,6	13,3
	0,50	5,2	20,7	3,8	6,0	19,3	3,0	15,5
ББК-232	0,15	4,8	16,0	3,8	5,6	9,4	2,3	11,2
	0,30	4,7	16,9	4,5	7,0	12,7	1,8	12,2
	0,50	4,7	17,3	4,7	7,8	13,5	1,6	12,6

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{s2} – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН·м, мин; $t_{c(50)}$ – время достижения заданной степени вулканизации (50%) при заданной температуре, мин; $t_{c(90)}$ – оптимальное время вулканизации, мин; R_v – показатель скорости вулканизации, дН·м/мин; ΔM – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН·м.

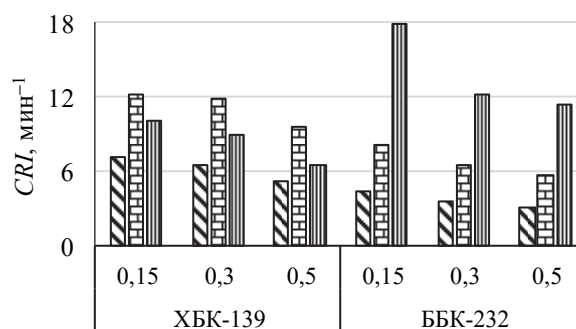
При росте температуры вулканизации до 153°C определено, что для композиций на основе ХБК повышение содержания замедлителя подвулканизации оказывает неоднозначное влияние на показатель минимального крутящего момента. В то же время для композиций на основе ББК повышение содержания оксида магния несколько увеличивает значение показателя M_L . Аналогичная зависимость выявлена и для показателя максимального крутящего момента. Сравнительный анализ результатов определения времени начала вулканизации показал, что композиции на основе ББК-232 имеют более длительный индукционный период по сравнению с композициями на основе ХБК-139. Так, значение t_{s2} для смесей на основе ХБК находится в пределах 3,9–6,4 мин, а для смесей на основе ББК t_{s2} составляет 5,9–7,8 мин. Показатель оптимального времени вулканизации также имеет большие значения для композиций на основе ББК. В данном случае значение $t_{c(90)}$ выше на 50,3–72,3% для смесей на основе бромбутилкаучука, чем для смесей хлорбутилкаучука. При этом с повышением содержания замедлителя подвулканизации оптимальное время вулканизации увеличивается в 1,40 раза как для смесей на основе ХБК, так и для смесей на основе ББК. Значение разности между минимальным и максимальным крутящими моментами меньше на 10,4–11,1% для композиций на основе ББК-232 по сравнению с композициями на основе ХБК-139.

Определение кинетических параметров исследуемых резиновых смесей при температуре 163°C показало, что композиции на основе бромбутилкаучука характеризуются несколько меньшими показателями реологических свойств по сравнению с композициями на основе хлорбутилкаучука. Значения минимального крутящего момента для смесей на основе ХБК-139 находятся в пределах 5,0–5,2 дН·м, а для композиций на основе ББК-232 данный показатель составляет 4,7–4,8 дН·м. В представленном случае не выявлено заметного влияния дозировки оксида магния на значения минимального крутящего момента. При этом показатели максимального крутящего момента также имеют более высокие значения (на 11,9–19,7%) для композиций на основе ХБК, чем композиции из ББК. Установлено, что при исследуемой температуре вулканизации время начала вулканизации меньше для резиновых смесей на основе ХБК в 1,30–1,67 раза по сравнению с резиновыми смесями на основе ББК. Однако оптимальное время вулканизации в 1,09–1,43 раза меньше для композиций на основе бромбутилкаучука по сравнению с композициями на основе хлорбутилкаучука, т. е. процесс структурирования для композиций на основе ББК начинается позже, а оптимальная степень вулканизации достигается быстрее по сравнению со смесями на основе ХБК.

При этом скорость вулканизации композиций на основе ББК при всех исследуемых температурах вулканизации меньше, чем для композиций на основе ХБК. Такое отличие в протекании процесса вулканизации резиновых смесей на основе галогенированных каучуков будет приводить к различиям в структуре вулканизационной сетки и, как следствие, к возможным различиям физико-механических и упруго-динамических свойств. Данное предположение косвенно подтверждается сведениями о разности между минимальным и максимальным крутящими моментами [13], показатель которых различается для композиций на основе ББК-232 и ХБК-139. Следует отметить, что дозировка замедлителя подвулканизации в составе резиновых смесей оказывает влияние не только на величину индукционного периода, но и на процесс формирования пространственной сетки вулканизата.

Индекс скорости вулканизации позволяет судить о влиянии различных компонентов резиновой смеси на скорость формирования поперечных связей между макромолекулами эластомера [14, 15].

На рисунке приведены результаты определения индекса вулканизации резиновых смесей на основе галогенированных бутилкаучуков при различных температурах.



Дозировка оксида магния, мас. ч.

▨ 143°C □ 153°C ■ 163°C

Изменение индекса вулканизации резиновых смесей на основе галогенированных каучуков в зависимости от содержания оксида магния

Из представленных данных видно, что для композиций на основе ХБК-139 индекс скорости вулканизации возрастает при температуре от 143 до 153°C, причем наибольшее значение индекса скорости вулканизации выявлено при минимальном содержании замедлителя подвулканизации. Так, при температуре 143°C значение CRI для композиций с различными дозировками антискоринга находится в пределах 5,2–7,1 мин⁻¹, а при 153°C – 9,5–12,2 мин⁻¹. В то же время при температуре 163°C установлено замедление процесса структурирования, поскольку индекс скорости вулканизации меньше для резиновых смесей, чем

при температуре 153°C. Выявленный характер изменения скорости протекания реакций формирования пространственной сетки вулканизатов может быть связан с увеличением скорости протекания побочных и нежелательных реакций при вулканизации, что будет оказывать влияние на вулканизационную структуру резины и, как следствие, на физико-механические и упруго-динамические свойства.

Установлено, что для композиций на основе ББК-232 индекс скорости вулканизации с увеличением ее температуры повышается при всех исследуемых температурах вулканизации. При этом также выявлены наибольшие значения указанного показателя при минимальной дозировке антискорчинга. Следует отметить, что в данном случае активность протекания процесса формирования пространственной сетки вулканизатов в композициях на основе ББК-232 при наибольшей температуре (163°C) выше, чем у композиций на основе ХБК-139. Такой характер изменения свойств может быть обусловлен влиянием компонентов эластомерной композиции на скорость образования действительного агента вулканизации и его способности в образовании поперечных связей при различных температурах вулканизации [12].

Заключение. Таким образом, на основании проведенных исследований определено, что при изучаемых температурах вулканизации резиновые смеси на основе галогенированных каучуков незначительно отличаются по реологическим свойствам, поскольку значения минимального крутя-

щего момента для композиций не имеют существенных различий. В то же время установлено, что при температурах вулканизации 143 и 153°C резиновые смеси на основе ХБК-139 имеют более высокие значения показателя максимального крутящего момента, меньшие значения оптимального времени вулканизации и большие показатели разности максимального и минимального крутящих моментов, т. е. при указанных температурах процесс формирования пространственной сетки протекает быстрее в композициях на основе ХБК-139. При температуре 163°C выявлено замедление процесса вулканизации резиновых смесей на основе ХБК-139, в то время как для композиций на основе ББК-232 определен аналогичный характер изменения кинетических параметров вулканизации, как и при температуре 153°C (значения индекса скорости вулканизации увеличиваются). Следует отметить, что при названной температуре показатель разности максимального и минимального крутящих моментов, косвенно характеризующий плотность поперечного сшивания, для композиций на основе ХБК-139 несколько выше, чем для композиций на основе ББК-232.

Определено, что увеличение дозировки антискорчинга приводит к повышению оптимального времени вулканизации для композиций на основе ХБК-139 на 12,7–51,2%, а для композиций на основе ББК-232 – на 22,4–35,9%, что обусловлено влиянием оксида магния на начальную стадию формирования пространственной сетки при различных температурах вулканизации.

Список литературы

1. Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И. М., Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука. М.: КолосС, 2008. 357 с.
2. Имамутдинов И. В., Галимзянова Р. Ю., Хакимуллин Ю. Н. Тенденции развития мирового рынка бутилкаучуков // Промышленное производство и использование эластомеров. 2011. № 1. С. 10–11.
3. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: НОТ, 2010. 620 с.
4. Занавескин Л. Н. Химия и технология промышленного синтеза галогенированных бутилкаучуков. Ч. 2. Бромированный бутилкаучук // Каучук и резина. 2011. № 1. С. 26–34.
5. Хлорбутилкаучук (ХБК-139). URL: <https://proton-v.ru/catalog/kauchuki/khlorbutilkauchuk-khbk-139> (дата обращения: 23.04.2025).
6. Бромбутилкаучук ББК-232. Нижнекамскнефтехим. URL: <https://metatorg.ru/shop/polimernoe-syre/kauchuk-sinteticheskij/brombutilkauchuk-bbk-232-nizhnekamskneftekhim> (дата обращения: 23.04.2025).
7. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканметре: ГОСТ 12535–84. М.: Стандартинформ, 1985. 33 с.
8. Vulcanization characteristics and dynamic mechanical behavior of natural rubber reinforced with silane modified silica / W. Chonkaew [et al.] // Journal of Nanoscience and Nano-technology. 2010. Vol. 10. P. 2018–2024.
9. Facilitating high-temperature curing of natural rubber with a conventional accelerated-sulfur system using a synergistic combination of bismaleimides / S. G. Sathi [et al.] // eXPRESS Polymer Letters. 2021. Vol. 15, no. 1. P. 16–27.
10. Rheometer evidences for the co-curing effect of a bismaleimide in conjunction with the accelerated sulfur on natural rubber/chloroprene rubber blends / M. Pöschl [et al.] // Polymers. 2021. Vol. 13, no. 1510. P. 1–11. DOI: 10.3390/polym13091510.
11. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: ВГТА, 2003. 871 с.

12. Шутилин Ю. Ф. Физикохимия полимеров. Воронеж: ГУП ВО «Воронежская областная типография», 2012. 838 с.
13. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: Санкт-ТМ, 2001. 400 с.
14. Wang K., Lv H., Liu Z. Vulcanization Characteristics and Static/Dynamic Mechanical Properties of Chlorinated Butyl Rubber Matrix Materials // *Polymers*. 2025. Vol. 17. P. 708. DOI: 10.3390/polym17060708.
15. Enhancing the efficiency of zinc oxide vulcanization in brominated poly (isobutylene-co-isoprene) rubber using structurally different bismaleimides / G. S. Shibulal [et al.] // *Journal of Polymer Research*. 2018. Vol. 25. P. 1–14.

References

1. Averko-Antonovich Yu. O., Davletbaeva I. M., Kirpichnikov P. A. *Khimiya i tekhnologiya sinteticheskogo kauchuka* [Chemistry and technology of synthetic rubber]. Moscow, KolosS Publ., 2008. 357 p. (In Russian).
2. Imamutdinov I. V., Galimzyanova R. Yu., Khakimullin Yu. N. Development trends of the world market of butyl rubbers. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov* [Industrial production and use of elastomers], 2011, no. 1, pp. 10–11 (In Russian).
3. Dik Dzh. S. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroyeniye i ispytaniya* [Rubber technology: formulation development and testing]. St. Petersburg, NOT Publ., 2010. 620 p. (In Russian).
4. Zhanavskiy L. N. Chemistry and technology of industrial synthesis of halogenated butyl rubbers. Part 2. Brominated butyl rubber. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2011, no. 1, pp. 26–34 (In Russian).
5. Chlorobutyl rubber (HBK-139). Available at: <https://proton-v.ru/catalog/kauchuki/khlorbutilkauchuk-khbk-139> (accessed 23/04/2025) (In Russian).
6. Bromobutyl rubber BBK-232. Nizhnekamskneftekhim. Available at: <https://metatorg.ru/shop/polimernoe-syre/kauchuk-sinteticheskii/brombutilkauchuk-bbk-232-nizhnekamskneftekhim> (accessed 23/04/2025) (In Russian).
7. GOST 12535–84. Rubber compounds. Method for determining vulcanization characteristics using a vulcanometer. Moscow, Standartinform Publ., 1985. 33 p. (In Russian).
8. Chonkaew W., Mingvanish W., Kunglian U., Rochanawipart N., Brostow W. Vulcanization characteristics and dynamic mechanical behavior of natural rubber reinforced with silane modified silica. *Journal of Nanoscience and Nano-technology*, 2010, vol. 10, pp. 2018–2024.
9. Sathi S. G., Harea E., Machů A., Stoček R. Facilitating high-temperature curing of natural rubber with a conventional accelerated-sulfur system using a synergistic combination of bismaleimides. *EXPRESS Polymer Letters*, 2021, vol. 15, no. 1, pp. 16–27.
10. Pöschl M., Sathi S. G., Stoček R., Kratina O. Rheometer evidences for the co-curing effect of a bismaleimide in conjunction with the accelerated sulfur on natural rubber/chloroprene rubber blends. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 1510, pp. 1–11. DOI: 10.3390/polym13091510.
11. Shutilin Yu. F. *Spravochnoye posobiye po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [Handbook of Properties and Applications of Elastomers]. Voronezh, VGTA Publ., 2003. 871 p. (In Russian).
12. Shutilin Yu. F. *Fizikokhimiya polimerov* [Physicochemistry of polymers]. Voronezh, GUP VO “Voronezhskaya oblastnaya tipografiya” Publ., 2012. 838 p. (In Russian).
13. 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).
14. Wang K., Lv H., Liu Z. Vulcanization Characteristics and Static/Dynamic Mechanical Properties of Chlorinated Butyl Rubber Matrix Materials. *Polymers*, 2025, vol. 17, pp. 708. DOI: 10.3390/polym17060708.
15. Shibulal G. S., Jinseok J., Joohye W., Changwoon N. Enhancing the efficiency of zinc oxide vulcanization in brominated poly (isobutylene-co-isoprene) rubber using structurally different bismaleimides. *Journal of Polymer Research*, 2018, vol. 25, pp. 1–14.

Информация об авторах

Грабко Юлия Владимировна – начальник исследовательского сектора центральной заводской лаборатории инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (ул. Минское шоссе, 213824, г. Бобруйск, Республика Беларусь). E-mail: yuliya.kalinovskaya.86@mail.ru

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

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

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

Information about the authors

Grabko Yulia Vladimirovna – Head of the Research Sector of the Central Laboratory of Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: yuliya.kalinovskaya.86@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

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

Поступила 30.04.2025

УДК 678.046

А. Ю. Люштык¹, Ж. С. Шашок², Е. П. Усс², О. А. Кротова², А. В. Лешкевич²¹ОАО «Белшина»²Белорусский государственный технологический университет**СВОЙСТВА ШИННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
С КРЕМНЕКИСЛОТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ И КАПЛИНГ-АГЕНТОМ**

Исследованы свойства эластомерных композиций на основе комбинации растворного бутадиен-стирольного (ДССК-2560М-27) и стереорегулярного бутадиенового (СКД-Н) каучуков, содержащие кремнекислотный наполнитель и каплинг-агент в различной дозировке. В работе использовался кремнезем Экстрасил 150ВД в дозировках 70, 75 и 80 мас. ч. В качестве каплинг-агента применяли силан марки X 50-S. Определено, что повышение дозировки наполнителя увеличивает вязкость по Муни резиновых смесей на 8,9–15,9%, практически не оказывает влияние на конфекционную клейкость и способствует увеличению когезионной прочности на 17,9–21,6%. Повышение дозировки каплинг-агента приводит к некоторому уменьшению (на 3–4 усл. ед. Муни) вязкости по Муни резиновых смесей, что связано с улучшением диспергирования наполнителя в объеме эластомерной матрицы.

Установлено, что увеличение дозировки наполнителя вызывает повышение (на 19,4–25,3%) условного напряжения при 300%-м удлинении и сопротивление раздиру (на 6,3–20,8%) до теплового старения, но снижает (на 5,5–12,2%) относительное удлинение при разрыве. Увеличение содержания каплинг-агента приводит к наиболее существенному изменению эластических свойств резин (уменьшение показателя относительно удлинения при разрыве на 9,3–15,7). Характер изменения технических свойств шинных резин обусловлен структурой пространственной сетки, так как в процессе вулканизации, помимо образования поперечных связей между макромолекулами каучука, происходит образование химической связи между кремнеземом и эластомером с помощью каплинг-агента, что и приводит к различиям вулканизационной структуры вулканизатов.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, резина, кремнекислотный наполнитель, каплинг-агент, дозировка, эластомерная композиция.

Для цитирования: Люштык А. Ю., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В. Свойства шинных эластомерных композиций с кремнекислотным наполнителем и каплинг-агентом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 12–19. DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-2.

A. Yu. Lyushtyk¹, Zh. S. Shashok², E. P. Uss², O. A. Krotova², A. V. Leshkevich²¹JSC “Belshina”²Belarusian State Technological University**TECHNICAL PROPERTIES OF TYRE RUBBERS
WITH VARIOUS DOSAGES OF COPING AGENT**

The properties of elastomer compositions based on a combination of solution butadiene-styrene (DSSK-2560M-27) and stereoregular butadiene (SKD-N) rubbers containing silica filler and a coupling agent in different dosages were investigated. In the work, Extrasil 150VD silica was used in dosages of 70, 75 and 80 mass parts. Silane grade X 50-S was used as a coupling agent. It was determined that an increase in the filler dosage increases the Mooney viscosity of rubber compounds by 8.9–15.9%, has virtually no effect on confection tackiness and promotes an increase in cohesive strength by 17.9–21.6%. Increasing the dosage of the coupling agent leads to a slight decrease (by 3–4 conventional Mooney units) in the Mooney viscosity of rubber compounds, which is associated with improved dispersion of the filler in the volume of the elastomer matrix.

It was found that increasing the dosage of the filler leads to an increase (by 19.4–25.3%) in the conventional stress at 300% elongation and tear resistance (by 6.3–20.8%) before heat aging, but reduces (by 5.5–12.2%) the relative elongation at break. An increase in the content of the coupling agent leads to the most significant change in the elastic properties of rubbers (a decrease in the index relative to elongation at break by 9.3–15.7). The nature of the change in the technical properties of tire rubbers is determined by the structure of the spatial network, since during the vulcanization process, in addition to the formation of cross-links between the rubber macromolecules, a chemical bond is formed between silica and the elastomer with the help of the coupling agent, which leads to differences in the vulcanization structure of the vulcanizates.

Keywords: styrene-butadiene rubber, natural rubber, rubber, silica filler, coupling agent, strength, tear resistance.

For citation: Lyushtyk A. Yu., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V. Technical properties of tyre rubbers with various dosages of coping agent. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 12–19 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-2.

Введение. Растущий спрос на энергоэффективные и экологически чистые продукты привел к разработке «зеленых» шин с низким сопротивлением качению и высокой устойчивостью к заносам на мокрой дороге [1]. Кремнекислотный наполнитель (ККН), или кремнезем, широко используется в качестве наполнителя для улучшения механических свойств «зеленых» шин благодаря своей активности, связанной с поверхностными гидроксильными группами, которые придают ему сильную полярность [2]. Однако плохая совместимость и взаимодействие между полярным кремнеземом и неполярной эластомерной матрицей препятствуют достижению желаемой эффективности усиления [3]. Наличие силанольных групп на поверхности кремнезема вызывает сильное взаимодействие между частицами, что приводит к высокой склонности наполнителя к агломерации в резиновой матрице [4, 5]. По этой причине кремнекислотный наполнитель сложнее диспергировать в эластомерную матрицу и обрабатывать резиновые смеси с ним по сравнению с другими наполнителями [5].

Для улучшения технологических свойств резиновых смесей с кремнеземом в них вводят силановые связующие агенты или каплинг-агенты.

Как правило, кремнекислотный наполнитель в процессе смешения модифицируется с помощью силанового связующего агента посредством реакции между гидроксильными группами на поверхности кремнезема и гидролизуемыми группами каплинг-агента, а затем модифицированный наполнитель взаимодействует с эластомерной матрицей посредством реакции между органofункциональными группами силанового связующего агента и двойными углерод-углеродными связями каучука в процессе вулканизации [6, 7]. Таким образом, диспергирование наполнителя и межфазное взаимодействие между кремнеземом и каучуком значительно улучшаются.

Основная часть. Цель работы – определить влияние дозировок кремнекислотного наполнителя и каплинг-агента на технические свойства шинных резин на основе комбинации бутадиен-стирольного и бутадиенового каучуков.

Объектом исследования являлись эластомерные композиции на основе комбинации растворного бутадиен-стирольного каучука марки ДССК-2560М-27 и бутадиенового каучука СКД-Н (в соотношении 75 : 25).

ДССК-2560М-27 – продукт сополимеризации 1,3-бутадиена со стиролом в углеводородном рас-

творителе с повышенным содержанием 1,2-звеньев и 1,4-транс-звеньев, наполнен маслом [8, 9]. В работе использовался синтетический бутадиеновый каучук СКД-Н, который характеризуется высокими содержанием цис-1,4-звеньев (96–98%) и линейностью полимерных цепей, что обеспечивает его отличные физико-механические показатели при статическом и динамическом нагружении, теплообразование в вулканизатах как при переменной нагрузке, так и при переменной деформации, а также усталостную выносливость, сопротивление разрастанию трещин и порезов [9, 10].

В эластомерные композиции вводился высокодисперсный кремнекислотный наполнитель марки Экстрасил 150ВД в дозировках 70, 75 и 80 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Данный наполнитель характеризуется удельной поверхностью по адсорбции ЦТАБ – 140–165 м²/г и массовой долей диоксида кремния – 97%.

Каплинг-агентом являлся органосилан марки Х50-S, который представляет собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана бис(триэтоксисилилпропил)тетрасульфид (наиболее известного под торговой маркой Si 69 (TESPT)) и технического углерода типа N 330 в соотношении 1 : 1 по массе.

Дозировка связующего агента, применяемого в рецептах, была рассчитана на основе показателей удельной поверхности по адсорбции цетилтриметиламмоний бромиду (ЦТАБ) в соответствии с уравнением [11]:

$$C_{\text{силана}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \cdot S_{\text{ЦТАБ}} \cdot C_{\text{ККН}},$$

где $C_{\text{силана}}$ – дозировка каплинг-агента, мас. ч.; $S_{\text{ЦТАБ}}$ – удельная поверхность по адсорбции ЦТАБ, м²/г; $C_{\text{ККН}}$ – дозировка кремнекислотного наполнителя, мас. ч.

Содержание каплинг-агента варьировалась в диапазоне $\pm 2,0$ мас. ч. в зависимости от рассчитанной дозировки.

Определение вязкости по Муни резиновых смесей проводилось на роторном вискозиметре MV 2000 в соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [12]. Клейкость резиновых смесей определялась на приборе Tel-Tak клейкометр, разработанном фирмой Monsanto в 1969 г. [13]. Сущность испытания по оценке когезионной прочности резиновых смесей заключалась в растяжении испытываемого образца смеси с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы в момент разрыва [14]. Упруго-прочностные свойства резин определялись в соответствии с ГОСТ 270–75 [15],

сопротивление раздиру – по ГОСТ 262–93 [16], а стойкость резин к тепловому старению оценивалась по ГОСТ 9.024–74 [17] (температура 120°C, продолжительность 12 ч). Динамический механический анализ (ДМА) свойств резин оценивался при различных температурах на приборе DMA GABO Eplexor 500N фирмы Netzsch. Образцы подвергали циклическому сжатию при статической нагрузке 0,56 МПа, динамической нагрузке 0,50 МПа, при постоянной частоте 11 Гц. Температурный интервал, в котором происходили испытания, составлял от 55 до 74°C при скорости нагрева образцов 2 К/мин.

Изготавливаемые в промышленности резиновые смеси должны обеспечивать заданные эксплуатационные свойства резин и при этом быть технологичными при переработке [18]. Для оценки перерабатываемости смесей используется ряд показателей, которые позволяют прогнозировать поведение смесей при их формовании и сборке в изделие. В табл. 1 приведены некоторые технологические характеристики исследуемых эластомерных композиций.

Таблица 1
Технологические свойства резиновых смесей с кремнекислотным наполнителем и каплинг-агентом

Дозировка наполнителя, мас. ч.	Дозировка силана X50-S, мас. ч.	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	Клейкость, фунт/дюйм ²	Когезионная прочность, МПа
70	9,0	67	14	0,39
	11,0	65	13	0,37
	13,0	63	12	0,38
75	10,7	71	12	0,41
	12,7	68	13	0,42
	14,7	68	12	0,40
80	11,5	76	13	0,46
	13,5	75	13	0,45
	15,5	73	13	0,46

Из таблицы видно, что с повышением дозировки кремнекислотного наполнителя вязкость по Муни резиновых смесей увеличивается на 8,9–15,9%, что связано с повышением влияния гидродинамического фактора наполнителя ввиду роста его взаимодействия с эластомером и частиц наполнителя друг с другом [5]. При этом с увеличением дозировки каплинг-агента вязкость резиновых смесей незначительно уменьшается (на 3–4 усл. ед. Муни), что может быть обусловлено большей степенью уменьшения взаимодействия частиц наполнителя друг с другом при гидрофобизировании поверхности кремнекислотного наполнителя в условиях смешения [19].

Использование в составе эластомерных композиций различных дозировок кремнезема и сила-

нового связующего агента оказывает незначительное влияние на конфекционную клейкость резиновых смесей. В данном случае значение клейкости для всех исследуемых смесей находится в пределах 12–14 фунт/дюйм². В то же время повышение содержания кремнекислотного наполнителя приводит к увеличению когезионной прочности смесей, причем дозировка каплинг-агента оказывает незначительное влияние на данный показатель. Так, при повышении содержания кремнекислотного наполнителя с 70 мас. ч. до 80 мас. ч. когезионная прочность увеличивается на 17,9–21,6%. При этом показатель когезионной прочности резиновых смесей с 70 мас. ч. ККН при различных дозировках силанового связующего агента находится в пределах 0,37–0,39 МПа, а при 80 мас. ч. ККН составляет 0,45–0,46 МПа. Выявленный характер изменения когезионной прочности смесей может быть обусловлен тем, что из-за полярной поверхности кремнезем обладает сильным взаимодействием в системе кремний – кремний посредством образования водородной связи, которая вызывает возникновение прочной пространственной решетки [19]. Наличие решетки наполнителя в резиновой смеси, вероятно, и обуславливает большую когезионную прочность резиновых смесей при большей дозировке кремнезема.

В табл. 2 приведены результаты определения некоторых технических свойств резин на основе ДССК-2560М-27 до и после воздействия повышенной температуры и кислорода воздуха.

Из таблицы видно, что показатель условного напряжения при 300%-м удлинении с увеличением дозировки кремнекислотного наполнителя в эластомерных композициях на основе маслонаполненного растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560М-27 несколько повышается. В данном случае изменение названного показателя составляет 16,9–22,1% с увеличением содержания ККН в составе резин. После теплового старения показатель условного напряжения при 300%-м удлинении увеличивается для всех исследуемых резин, что может быть связано с распадом и перегруппировкой полисульфидных связей, образующихся при вулканизации и как следствие уменьшением прочности резин, но повышением ее жесткости [18]. При этом установлен аналогичный характер изменения данного показателя с увеличением дозировки наполнителя.

Выявлено, что с повышением содержания в составе эластомерных композиций каплинг-агента значение условного напряжения при 300%-м удлинении увеличивается на 19,4–25,3%. Продемонстрировано, что после теплового старения такой показатель увеличивается для всех исследуемых резин.

Таблица 2

Технические свойства шинных резин с кремнекислотным наполнителем и каплинг-агентом

Дозировка наполнителя, мас. ч.	Дозировка силана X50-S, мас. ч.	Условное напряжение при 300%-м удлинении, МПа		Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %		Сопротивление раздиру, кН/м	
		до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
70	9,0	6,4	9,0	12,9	11,3	540	380	48	45
	11,0	7,1	9,8	12,8	11,8	520	380	47	46
	13,0	7,7	9,8	12,7	11,2	490	360	47	42
75	10,7	7,2	10,0	12,8	12,1	520	360	51	43
	12,7	8,0	11,0	12,8	12,5	470	350	51	45
	14,7	8,6	11,2	13,1	12,1	460	330	51	41
80	11,5	7,5	10,8	13,0	12,4	510	360	53	40
	13,5	8,3	11,4	13,3	12,6	450	340	58	41
	15,5	9,4	12,1	13,4	12,1	430	300	51	41

Дозировка кремнекислотного наполнителя в составе эластомерных композиций оказывает незначительное влияние на показатель условной прочности при растяжении резин. В данном случае наибольшее изменение отмеченного показателя вулканизатов составляет 5,5%. В то же время для резин после теплового старения определено, что резины с 75 и 80 мас. ч. ККН характеризуются несколько большими показателями условной прочности при растяжении, чем резины с 70 мас. ч. Так, для композиций с 75 мас. ч. кремнезема условная прочность при растяжении составляет 12,1–12,5 МПа, а для резин с 70 мас. ч. – 11,2–11,8 МПа. При этом дозировка каплинг-агента оказывает неоднозначное влияние на прочностные свойства резин, поскольку не выявлено четкой зависимости изменения прочности резины от дозировки силанового связующего агента до и после теплового старения.

В случае показателя относительного удлинения при разрыве установлено, что увеличение дозировки кремнекислотного наполнителя и каплинг-агента приводит к уменьшению эластических свойств резин как до, так и после воздействия повышенной температуры и кислорода воздуха. Для композиций с 70 мас. ч. ККН показатель относительного удлинения при разрыве резин находится в пределах 540–490%, а для композиций с 80 мас. ч. – 510–430%. При этом для резин с 75 мас. ч. кремнекислотного наполнителя увеличение содержания связующего агента X50-S вызывает уменьшение показателя относительного удлинения при разрыве с 520 до 460%. Аналогичный характер изменения эластических свойств от дозировки каплинг-агента выявлен и при других исследуемых дозировках наполнителя.

Результаты определения сопротивления раздиру резин с ККН и каплинг-агентом выявили, что повышение содержания наполнителя приводит к некоторому увеличению данного показателя. Так, для композиций с 70 мас. ч. кремнезема

сопротивление раздиру составляет 47–48 кН/м, а для композиций с 80 мас. ч. наполнителя – 50–58 кН/м. Однако определение стойкости резин разрушению в условиях наличия концентрации напряжения после теплового старения выявило, что вулканизаты с меньшей дозировкой ККН характеризуются большими показателями сопротивления раздиру. При этом влияние дозировки каплинг-агента при увеличении содержания кремнекислотного наполнителя несколько нивелируется. В данном случае резина с 80 мас. ч. ККН и различной дозировкой связующего агента после теплового старения имеет практически одинаковое значение сопротивления раздиру (40–41 кН/м). Для других исследуемых композиций наибольшие показатели сопротивления раздиру резин после теплового старения установлены для композиций с рассчитанной дозировкой каплинг-агента, учитывающей удельную поверхность наполнителя по адсорбции ЦТАБ. Характер изменения показателя сопротивления раздиру может зависеть от плотности сшивания резины и степени вулканизации, а также от количества наполнителя [13].

Таким образом, анализ результатов определения технических свойств резин с кремнекислотным наполнителем и каплинг-агентом показал, что увеличение дозировки кремнезема приводит к повышению условного напряжения при 300%-м удлинении и сопротивления раздиру до теплового старения, оказывает незначительное влияние на прочность резин до теплового старения и снижает эластические показатели вулканизатов. Наиболее существенное изменение свойств вулканизатов в зависимости от дозировки каплинг-агента выявлено только для показателя относительного удлинения при разрыве (увеличение содержания связующего агента приводит к уменьшению эластических характеристик). Установленный характер изменения основных упруго-прочностных свойств резин обусловлен

структурой пространственной сетки, поскольку применяемый связующий агент X50-S в процессе вулканизации может распадаться по сульфидной связи, что приводит к образованию элементарной серы [20]. Увеличение дозировки силана способствует повышению содержания элементарной серы [21] и тем самым обуславливает повышение взаимодействия с макромолекулами каучуками. В результате в резине резко возрастает доля связанного каучука, что приводит к улучшению комплекса свойств резин [22–26].

В табл. 3 приведены результаты определения упруго-гистерезисных свойств шинных резин с различной дозировкой кремнекислотного наполнителя и каплинг-агента.

Таблица 3
Упруго-гистерезисные свойства шинных резин с кремнекислотным наполнителем и каплинг-агентом

Дозировка наполнителя, мас. ч.	Дозировка силана X50-S, мас. ч.	Модуль упругости E' , МПа	Модуль потерь E'' , МПа	Тангенс угла механических потерь $\tan \delta$
70	9,0	9,544	0,997	0,10446
	11,0	9,857	1,039	0,10541
	13,0	10,055	1,061	0,10552
75	10,7	11,645	1,247	0,10708
	12,7	13,005	1,388	0,10672
	14,7	12,480	1,369	0,10970
80	11,5	12,820	1,389	0,10835
	13,5	14,340	1,613	0,11248
	15,5	15,595	1,757	0,11266

Из таблицы видно, что с повышением содержания в составе эластомерных композиций кремнекислотного наполнителя и каплинг-агента увеличиваются гистерезисные потери резин. При этом происходит повышение всех определяемых характеристик вулканизатов (модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь).

Установленный характер изменения упруго-гистерезисных свойств резин на основе маслонеполненного каучука ДДСК-2560М-27 обусловлен структурой вулканизационной сетки, формируемых в процессе вулканизации плотностью поперечного сшивания и равномерностью рас-

пределения связей в объеме эластомерной матрицы [27].

Закключение. Таким образом, на основании проведенных исследований определено, что повышение дозировки кремнекислотного наполнителя Экстрасил 150ВД в составе эластомерных композиций на основе маслонеполненного растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560М-27 наполнителя увеличивает вязкость по Муни резиновых смесей на 8,9–15,9%, практически не оказывает влияние на конфекционную клейкость и способствует повышению когезионной прочности на 17,9–21,6%. При этом дозировка каплинг-агента марки X50-S оказывает неоднозначное влияние на клейкость и когезионную прочность эластомерных композиций, но приводит к некоторому уменьшению (на 3–4 усл. ед. Муни) вязкости по Муни резиновых смесей, что связано с улучшением диспергирования наполнителя в объеме эластомерной матрицы.

Результаты определения технических свойств резин с кремнекислотным наполнителем и каплинг-агентом показали, что увеличение дозировки наполнителя приводит к повышению (на 19,4–25,3%) условного напряжения при 300%-м удлинении и сопротивления раздиру (на 6,3–20,8%) до теплового старения, незначительно влияет на прочность резин до теплового старения и снижает (на 5,5–12,2%) эластические показатели вулканизатов. Увеличение содержания связующего агента X50-S в составе эластомерных композиций вызывает наиболее существенное изменение эластических свойств резин (уменьшение показателя относительно удлинения при разрыве на 9,3–15,7%). Упруго-гистерезисные свойства исследуемых вулканизатов выявили, что дозировка ККН оказывает определяющее влияние на теплообразование резин.

Установленный характер изменения основных технических свойств резин обусловлен структурой пространственной сетки, поскольку в процессе вулканизации, помимо образования поперечных связей между макромолекулами каучука, происходит образование химической связи между кремнеземом и эластомером с помощью каплинг-агента [21], что приводит к образованию поперечных связей различной сульфидности, различиям в их распределении в объеме эластомерной матрицы и плотности поперечного сшивания.

Список литературы

1. Synthesis of mesoporous silica with superior properties suitable for green tire / H. Askwar [et al.] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2012. Vol. 18, no. 5. P. 1841–1844.
2. Effect of nanosilica surface-capped by bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide on the mechanical properties of styrene-butadiene rubber/butadiene rubber nanocomposites / T. Qingfeng [et al.] // Composites Communications. 2018. Vol. 10. P. 190–193.
3. Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber / C. Gauthier [et al.] // Polymer. 2004. Vol. 45, no. 8. P. 2761–2771.

4. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system / P. Sae-oui [et al.] // *Polymer Testing*. 2005. Vol. 24, no. 4. P. 439–446.
5. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
6. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent / Q. He [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. 2017. Vol. 114. P. 356–364.
7. Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites / Ya. Li [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014. Vol. 62. P. 52–59.
8. ДССК-2163-ПФ/SSBR-2163 PF в пластиковой упаковке 0,45 ТТ 00148889-016-2015. URL: https://shop.sibur.ru/catalog/kauchuki/dssk_2163_pf_ssbr_2163_pf_v_plastikovoy_upakovke_0_45_tt_00148889_016_2015_142977/ (дата обращения: 17.03.2025).
9. Куперман Ф. Е. Новые каучуки для шин. Натуральный каучук. Синтетические стереорегулярные изопреновые и бутадиеновые каучуки. Структура, свойства, применение. М.: НИИШП, 2009. 607 с.
10. Резниченко С. В., Морозова Ю. Л. Большой справочник резинщика: в 2 ч. М.: Техинформ, 2012. Ч. 1: Каучуки и ингредиенты. 744 с.
11. Mihara S. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction. Netherlands: University of Twente, Enschede, 2009. 170 p.
12. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. М.: Стандартиформ, 2013. 22 с.
13. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: HOT, 2010. 620 с.
14. Raw rubber or unvulcanized compounds – Determination of green strength: ISO 9026:2007. Geneva: ISO copyright office, 2007. 14 p.
15. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Стандартиформ, 1975. 29 с.
16. Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы): ГОСТ 262–93. М.: Стандартиформ, 2002. 11 с.
17. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. М.: Стандартиформ, 1974. 12 с.
18. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Эксим, 2000. 287 с.
19. Limper A. Mixing of rubber compounds. Munich: Hanser Publishers, 2012. 251 p.
20. White J., De S. K., Naskar K. Rubber technologist's handbook. UK: Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2009. 450 p.
21. Choi S.-S., Kim I.-S., Chang S. Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 106. P. 2753–2758.
22. Song S. H. Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber // *Polym. Polym. Compos.* 2021. Vol. 29, no. 9. P. 1422–1429.
23. Силанизация протекторной резиновой смеси легкой шины. Сообщение 1. Кинетические особенности процесса силанизации / В. П. Дорожкин [и др.] // *Каучук и резина*. 2018. Т. 77, № 3. С. 158–165.
24. Силанизация протекторной резиновой смеси легкой шины. Сообщение 2. Кинетические особенности процесса силанизации / В. П. Дорожкин [и др.] // *Каучук и резина*. 2018. Т. 77, № 3. С. 166–172.
25. 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.
26. Технические свойства эластомерных композиций, содержащих комбинации наполнителей / Ж. С. Шашок [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2024. № 1 (277). С. 55–60.
27. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

References

1. Askwar H., Jong-Kil K., Pradip B. S., Dang V. Q., Godlisten N. Sh., Gideon E., Hee T. K. Synthesis of mesoporous silica with superior properties suitable for green tire. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, vol. 18, no. 5, pp. 1841–1844.

2. Qingfeng T., Yuan T., Tao D., Xiaohong Li, Zhijun Zh. Effect of nanosilica surface-capped by bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide on the mechanical properties of styrene-butadiene rubber/butadiene rubber nanocomposites. *Composites Communications*, 2018, vol. 10, pp. 190–193.
3. Gauthier C., Reynaud E., Vassoille R., Ladouce-Stelandre L. Analysis of the non-linear viscoelastic behaviour of silica filled styrene butadiene rubber. *Polymer*, 2004, vol. 45, no. 8, pp. 2761–2771.
4. Sae-oui P., Sirisinha Ch., Thepsuwan U., Hathapanit K. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system. *Polymer Testing*, 2005, vol. 24, no. 4, pp. 439–446.
5. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of strengthening elastomers. State and directions of development]. Kazan, Izdatel'stvo KNITU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).
6. He Q., Mingyuan Ch., David H., Jun L., Junchi Zh., Weiwei L., Xinxin Zh., Runguo W., Liquan Zh. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent. *Composites Part B: Engineering*, 2017, vol. 114, pp. 356–364.
7. Li Ya., Han B., Wen Sh., Lu Yo., Yang H., Zhang L., Liu L. Effect of the temperature on surface modification of silica and properties of modified silica filled rubber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, vol. 62, pp. 52–59.
8. DSSC-2163-PF/SSBR-2163 PF in plastic packaging 0.45 TT 00148889-016-2015. Available at: https://shop.sibur.ru/catalog/kauchuki/dssk_2163_pf_ssbr_2163_pf_v_plastikovoy_upakovke_0_45_tt_00148889_016_2015_142977/ (accessed 17.03.2025) (In Russian).
9. Kuperman F. E. *Novyye kauchuki dlya shin. Natural'nyy kauchuk. Sinteticheskiye stereoregulyarnyye izoprenovyye i butadienovyye kauchuki. Struktura, svoystva, primeneniye* [New rubbers for tires. Natural rubber. Synthetic stereoregular isoprene and butadiene rubbers. Structure, properties, application]. Moscow, NIISHP Publ., 2009. 607 p. (In Russian).
10. Reznichenko S. V., Morozova Yu. L. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika* [Great reference book for rubber workers], part 1: Rubbers and ingredients. Moscow, Tekhninform Publ., 2012. 744 p. (In Russian).
11. Mihara S. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction. Netherlands, University of Twente, Enschede, 2009. 170 p.
12. 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).
13. Dik Dzh. S. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroyeniye i ispytaniya* [Rubber technology: formulation development and testing]. St. Petersburg, NOT Publ., 2010. 620 p. (In Russian).
14. ISO 9026:2007. Raw rubber or unvulcanized compounds – Determination of green strength. Geneva, ISO copyright office Publ., 2007. 14 p.
15. GOST 270–75. Rubber. Method for determining tensile elastic strength properties. Moscow, Standartinform Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
16. GOST 262–93. Rubber. Determination of tear resistance (split, corner and crescent samples). Moscow, Standartinform Publ., 2002. 11 p. (In Russian).
17. GOST 9.024–74. Rubbers. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Standartinform Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
18. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Elastomeric Materials Technology]. Moscow, Eksim Publ., 2000. 287 p. (In Russian).
19. Limper A. Mixing of rubber compounds. Munich, Hanser Publishers, 2012. 251 p.
20. White J., De S. K., Naskar K. Rubber technologist's handbook. UK, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2009. 450 p.
21. Choi S.-S., Kim I.-S., Chang S. Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 106, pp. 2753–2758.
22. Song S. H. Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber. *Polym. Polym. Compos*, 2021, vol. 29, no. 9, pp. 1422–1429.
23. Dorozhkin V. P., Salaev M. V., Mokhnatkin A. M., Mokhnatkina E. G., Makhotin A. A., Prinada A. L. Silanization of the tread rubber compound of a passenger tire. Message 1. Kinetic features of the silanization process. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2018, vol. 77, no. 3, pp. 158–165 (In Russian).
24. Dorozhkin V. P., Salaev M. V., Mokhnatkin A. M., Mokhnatkina E. G., Makhotin A. A., Prinada A. L. Silanization of the tread rubber compound of a passenger tire. Message 2. Kinetic features of the silanization process. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2018, vol. 77, no. 3, pp. 166–172 (In Russian).
25. 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.

26. Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Kayushnikov S. N., Lyushtyk A. Yu. Technical properties of elastomer compositions containing combinations of fillers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnology, Geoecology, 2024, no. 1 (277), pp. 55–60 (In Russian).

27. 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).

Информация об авторах

Люштык Андрей Юрьевич – главный химик – начальник лаборатории. ОАО «Белшина» (ул. Минское шоссе, 213824, г. Бобруйск, Республика Беларусь). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

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

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

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

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

Information about the authors

Lyushtyk Andrey Yur'yevich – Chief Chemist – Head of the Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

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), Associate Professor, 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

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: leshkevich@belstu.by

Поступила 25.04.2025

УДК 678.046

Е. В. Федулова¹, Ж. С. Шашок², Е. П. Усс²¹ОАО «Белшина»²Белорусский государственный технологический университет**СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
С РАЗЛИЧНЫМИ КАПЛИНГ-АГЕНТАМИ**

Исследованы технологические свойства резиновых смесей на основе комбинации каучуков с кремнекислотным наполнителем и каплинг-агентами. В качестве объектов были использованы эластомерные композиции на основе каучуков марок ДССК-621В и TSR-20. В работе применялся кремнекислотный наполнитель марки LKHD165MP в дозировке 75,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве каплинг-агентов использовали силаны марок Crosile-69, Crosile-75, Crosile-966, Crosile-966 в дозировках 5,36; 6,36 и 7,36 мас. ч. Определено, что каплинг-агенты различного строения и в исследуемых дозировках оказывают незначительное влияние на вязкость по Муни резиновых смесей (изменение вязкости составляет до 4 усл. ед. Муни). Наибольшие значения пластичности смесей при различных дозировках каплинг-агентов установлены для композиций, содержащих органосиланы марок Crosile-75 и Crosile-966. При этом когезионная прочность смесей имеет наибольшие показатели для композиций с силанами марок Crosile-69 и Crosile-75. Характер изменения основных пластоэластических свойств резиновых смесей с каплинг-агентами обусловлен в основном скоростью и полнотой протекания реакции гидрофобизирования поверхности кремнекислотного наполнителя в процессе смешения. Установлено, что природа каплинг-агента оказывает значительное влияние на стойкость к подвулканизации резиновых смесей, причем чем больше фрагментов серы содержится в составе связующего силанового агента, тем быстрее начинается процесс подвулканизации и вулканизации. Выявленный характер изменения стойкости резиновых смесей к подвулканизации может быть обусловлен возможностью каплинг-агента выполнять функцию ускорителя вулканизации или донора серы при повышенной температуре.

Ключевые слова: каплинг-агент, кремнекислотный наполнитель, бутадиен-стирольный каучук, резиновая смесь, вязкость, пластичность.

Для цитирования: Федулова Е. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Свойства модельных эластомерных композиций с различными каплинг-агентами // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 20–25.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-3.

E. V. Fedulova¹, Zh. S. Shashok², E. P. Uss²¹JSC “Belshina”²Belarusian State Technological University**PROPERTIES OF MODEL ELASTOMER COMPOSITIONS
WITH VARIOUS COUPLING AGENTS**

The technological properties of rubber mixtures based on a combination of rubbers with silica filler and coupling agents were investigated. Elastomeric compositions based on DSSK-621V and TSR-20 rubbers were used as objects of study. In the work, highly dispersed silica filler of the LKHD165MP brand was used in a dosage of 75.0 phr. Silanes of the Crosile-69, Crosile-75, Crosile-966, Crosile-966 brands were used as coupling agents in dosages of 5.36; 6.36 and 7.36 phr. It was determined that coupling agents of different structures and in the studied dosages exerted an insignificant effect on the Mooney viscosity of rubber compounds (the viscosity change was up to 4 conventional Mooney units). The highest values of the plasticity of the compounds at different dosages of coupling agents were established for the compounds containing organosilanes of the Crosile-75 and Crosile-966 grades. At the same time, the cohesive strength of the rubber compounds had the highest values for the compounds with silanes of the Crosile-69 and Crosile-75 grades. The nature of the change in the main plastoelastic properties of the rubber compounds with coupling agents of different structures is mainly determined by the rate and completeness of the hydrophobizing reaction of the silica filler surface during the mixing process. It has been established that the nature of the coupling agent has a significant effect on the resistance to scorch of rubber compounds, and the more sulfur fragments are contained in the composition of the binding silane agent, the faster the process of scorch and vulcanization begins. The revealed nature of the change in the resistance of rubber compounds to scorch may be due to the ability of the coupling agent to perform the function of a vulcanization accelerator or sulfur donor at elevated temperatures.

Keywords: coupling agent, silica filler, styrene-butadiene rubber, rubber compound, viscosity, plasticity.

For citation: Fedulova E. V., Shashok Zh. S., Uss E. P. Properties of model elastomer compositions with various coupling agents. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 20–25 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-3.

Введение. Коллоидный кремнекислотный наполнитель (кремнезем, диоксид кремния) – один из важнейших армирующих наполнителей, используемых в основном при производстве цветных и белых резиновых изделий. По сравнению с техническим углеродом, имеющим аналогичную удельную площадь поверхности, кремнезем обеспечивает меньшую степень усиления, поскольку содержит большое количество силанольных групп (–ОН) на поверхности, что делает его высокополярным и менее совместимым со многими неполярными каучуками, такими как натуральный каучук или бутадиен-стирольный каучук [1, 2].

Кроме того, наличие силанольных групп приводит к слабому взаимодействию между наполнителем и каучуком, что повышает склонность к агломерации наполнителя в эластомерной матрице и, следовательно, ухудшает обработку [3–6]. Указанные проблемы затрудняли использование кремнекислотного наполнителя (ККН) до появления специальных модифицирующих добавок – органических силановых связующих веществ (каплинг-агентов).

Как правило, кремнезем в процессе смешения модифицируется с помощью силанового связующего агента посредством реакции между гидроксильными группами на поверхности наполнителя и гидролизующимися группами каплинг-агента (обычно при температуре около 150°C), а затем модифицированный кремнезем ковалентно связывается с эластомерной матрицей посредством реакции между органофункциональными группами силанового связующего агента и двойными углерод-углеродными связями каучука в процессе вулканизации [7, 8]. Таким образом, диспергирование кремнекислотного наполнителя и межфазное взаимодействие между наполнителем и каучуком значительно улучшаются [9].

Растущий спрос на энергоэффективные и экологически чистые продукты привел к разработке «зеленых» шин [10]. Замена технического углерода кремнеземом в составе протектора шин, согласно патенту компании Michelin [11], позволяет получить шины с более низким сопротивлением качению и более высоким сцеплением с мокрой дорогой [12].

Основная часть. Цель работы – определить влияние каплинг-агентов различного строения на основные технологические свойства резиновых смесей.

Объектом исследования выступали модельные эластомерные композиции на основе комбинации растворного бутадиен-стирольного каучука марки ДССК-621В и натурального каучука TSR-20 (в соотношении 75 : 25).

ДССК-621В – это продукт сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола в растворе в присутствии литийорганических катализаторов, массовая доля связанного стирола – 18–24%, массовая доля 1,2-звеньев – 57–67% [13].

В работе использовался технически специфицированный НК марки TSR-20, который в соответствии с требованиями стандарта на каучук характеризуется строго регламентируемыми значениями содержания и предельного размера загрязнений, показателями химического состава, пластичности (вязкости) и др. [14].

В состав резиновой смеси вводился высокоусиливающий кремнекислотный наполнитель марки LKND165MP с удельной поверхностью по адсорбции цетилтриметиламмоний брамида (ЦТАБ) 160 м²/г в дозировке 75,0 мас. ч.

Каплинг-агентами являлись силаны марок:

Crosile-69 – бис-(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфидсилан;

Crosile-75 – бис-(3-триэтоксисилилпропил)-дисульфидсилан;

Crosile-963 – 3-меркаптопропил-ди-(тридекан-1-окси-13-пента(этиленоксид))этоксисилан;

Crosile-966 – 3-октаноил-тио-1-пропил-триэтоксисилан.

Дозировка каплинг-агента составляла 5,36; 6,36 и 7,36 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Выбор дозировки силанового связующего вещества осуществлялся исходя из учета удельной поверхности кремнекислотного наполнителя по ЦТАБ [15] и варьировался в пределах ±1 мас. ч.

Определение вязкости и способности к преждевременной вулканизации резиновых смесей проводилось на вискозиметре MV 2000 в соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [16]. Оценка когезионной прочности резиновых смесей заключалась в растяжении испытываемого образца смеси с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы в момент разрыва [17]. Установление пластичности и эластического восстановления проводилось согласно ГОСТ 415–75 [18] с применением пластометра ПСМ-3.

В табл. 1 приведены результаты определения технологических свойств резиновых смесей с различными каплинг-агентами.

Таблица 1

Технологические свойства модельных резиновых смесей с каплинг-агентами

Наименование показателя	Марка каплинг-агента / дозировка каплинг-агента, мас. ч.											
	Crosile-69			Crosile-75			Crosile-963			Crosile-966		
	5,36	6,36	7,36	5,36	6,36	7,36	5,36	6,36	7,36	5,36	6,36	7,36
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	60	59	58	56	56	55	57	56	56	57	56	56
Пластичность	0,28	0,31	0,35	0,36	0,36	0,37	0,29	0,32	0,32	0,36	0,35	0,35
Эластическое восстановление, мм	1,1	1,0	0,8	0,9	0,9	0,9	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0
Когезионная прочность, МПа	0,65	0,63	0,63	0,61	0,63	0,63	0,60	0,61	0,61	0,60	0,59	0,60

Результаты исследований выявили, что наибольшими показателями вязкости по Муни характеризуются резиновые смеси, содержащие каплинг-агент марки Crosile-69. В данном случае значения вязкости составляют 58–60 усл. ед. Муни, а для резиновых смесей с другими исследуемыми силанами показатель вязкости находится в пределах 55–57 усл. ед. Муни. Следует отметить, что исследуемые дозировки связующих агентов оказывают незначительное влияние на вязкость по Муни резиновых смесей (изменение вязкости смеси при изменении дозировки каплинг-агента составляет до 2 усл. ед. Муни). Добавление силанового связующего агента снижает взаимодействие наполнитель – наполнитель и усиливает взаимодействие каучук – наполнитель. Это приводит к лучшему диспергированию наполнителя в объеме эластомерной матрицы и снижению вязкости резиновой смеси [3]. Характер изменения показателей вязкости исследуемых композиций может быть обусловлен различиями скорости взаимодействия каплинг-агента с силанольными группами кремнезема и, как следствие, эффективностью снижения полярной составляющей поверхностной энергии наполнителя.

Определение пластичности и эластического восстановления резиновых смесей позволяет прогнозировать их перерабатываемость на технологическом оборудовании [19].

Из представленных данных видно, что наибольшие значения пластичности при различных дозировках каплинг-агентов выявлены для композиций, содержащих органосиланы марок Crosile-75 и Crosile-966 (0,35–0,37). При этом эластическое восстановление, которое определяет усадку смесей и полуфабрикатов [20], для указанных композиций не имеет существенных различий с изменением количественного содержания каплинг-агента в составе резиновой смеси. Так, для смесей с силаном Crosile-75 при всех исследуемых дози-

ровках показатель эластического восстановления составляет 0,9 мм, а для композиций с Crosile-966 – 1,0–1,1 мм. В случае композиции с каплинг-агентом марки Crosile-69 установлено, что с увеличением дозировки указанного компонента пластичность повышается с 0,28 до 0,35, а эластическое восстановление уменьшается с 1,1 мм до 0,8 мм. Схожий характер изменения пластозластических свойств определен и для композиций с силаном Crosile-963: с увеличением содержания силана пластичность повышается с 0,29 до 0,32, а эластическое восстановление снижается с 1,3 до 1,1 мм.

Когезионная прочность, или прочность невулканизированных резиновых смесей, – это прочность при растяжении и/или модуль растяжения невулканизированной резиновой смеси [21]. На основании полученных результатов определения когезионной прочности исследуемых резиновых смесей выявлено, что наибольшие показатели прочности невулканизированной смеси имеют композиции с силанами марок Crosile-69 и Crosile-75. В данном случае значение когезионной прочности находится в пределах 0,61–0,65 МПа. Для композиций с силанами Crosile-966 и Crosile-963 когезионная прочность смесей практически не изменяется с увеличением дозировки каплинг-агента и составляет 0,59–0,61 МПа.

Установленный характер изменения пластозластических свойств и когезионной прочности резиновых смесей может быть обусловлен влиянием природы каплинг-агента и его особенностями взаимодействия с кремнекислотным наполнителем в процессе смешения, что обуславливает уровень взаимодействия частиц наполнителя друг с другом, степень диспергирования кремнезема в эластомерной матрице и величину образования связанного каучука.

В табл. 2 приведены результаты определения характеристик подвулканизации резиновых смесей с различными каплинг-агентами.

Таблица 2

Характеристики подвулканизации модельных резиновых смесей с каплинг-агентами

Наименование показателя	Марка каплинг-агента / дозировка каплинг-агента, мас. ч.											
	Crosile-69			Crosile-75			Crosile-963			Crosile-966		
	5,36	6,36	7,36	5,36	6,36	7,36	5,36	6,36	7,36	5,36	6,36	7,36
t_5 – время до начала подвулканизации при $M_{\text{мин}} + 5$, мин	14	11	10	18	16	16	21	20	19	10	10	9
t_{35} – время до начала вулканизации при $M_{\text{мин}} + 35$, мин	19	15	15	22	21	20	25	24	23	14	12	11
Δt – индекс вулканизации	5	4	5	4	5	4	4	4	4	4	2	2

Из таблицы видно, что на время до начала подвулканизации существенное влияние оказывает природа каплинг-агента. В данном случае наибольшей стойкостью к подвулканизации (t_5 составляет 19–21 мин) характеризуются эластомерные композиции, содержащие в своем составе Crosile-963 – 3-меркаптопропил-ди-(тридекан-1-окси-13-пента (этиленоксид))этоксисилан. Далее по стойкости к подвулканизации следуют резиновые смеси с дисульфидсилианом (Crosile-75) и тетрасульфидсилианом (Crosile-69). Наибольшая склонность к подвулканизации установлена для смесей с Crosile-966 – 3-октаноил-тио-1-пропил-триэтоксисилан. Аналогичный характер выявлен и для показателя t_{35} (время до начала вулканизации). При этом с увеличением дозировки каплинг-агента в составе резиновых смесей их склонность к подвулканизации несколько повышается.

Без силанового связующего агента часть активатора вулканизации (комплекс с оксидом цинка) может взаимодействовать с реакционноспособными силанольными группами наполнителя, поэтому реакция вулканизации несколько замедляется. В присутствии силанового связующего агента поверхность кремнезема менее химически активна, и, таким образом, количество захваченного комплекса с оксидом цинка уменьшается, что приводит к более высокой скорости вулканизации [3]. Помимо этого, бис-(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфидсилиан (Crosile-69) может диспропорционировать при высоких температурах процесса, образуя смесь полисульфидов с длиной цепи серы от двух до восьми атомов, в зависимости от времени и температуры реакции. Возникновение такой реакции диспропорционирования во время смешения или последующей переработки приводит к тому, что в ходе вулканизации данный каплинг-агент может действовать как ускоритель или отдавать серу каучуку [22], тем самым уменьшая стойкость к преждевременной вулканизации [23]. На основании полученных данных установлено, что каплинг-агент, содержащий в своем составе меньшее количество фрагментов серы (Crosile-963 и Crosile-75), оказы-

вает менее значительное влияние на склонность резиновых смесей к подвулканизации. В то же время каплинг-агент Crosile-966 при воздействии повышенной температуры более активно вступает в реакцию с компонентами вулканизирующей группы и тем самым ускоряет процесс структурирования и, как следствие, уменьшает стойкость смеси к подвулканизации.

Заключение. Таким образом, определено, что использование каплинг-агентов различного строения и в исследуемых дозировках незначительно влияет на вязкость по Муни резиновых смесей (изменение вязкости составляет до 4 усл. ед. Муни). Установлено, что что наибольшие значения пластичности при различных дозировках каплинг-агентов характерны для композиций, содержащих органосиланы марок Crosile-75 и Crosile-966. При этом для всех резиновых смесей выявлено увеличение пластичности и некоторое снижение эластического восстановления при увеличении дозировки силанового связующего агента. Определение когезионной прочности резиновых смесей выявило, что наибольшие показатели прочности невулканизированной смеси имеют композиции с силанами марок Crosile-69 и Crosile-75. Установленный характер изменения основных пластоэластических свойств резиновых смесей с каплинг-агентами различного строения обусловлен прежде всего полнотой протекания реакции гидрофобизирования поверхности наполнителя в процессе смешения, что способствует уменьшению взаимодействия наполнитель – наполнитель и увеличению взаимодействия наполнитель – полимер. Наиболее существенное влияние природы каплинг-агента установлено на процесс формирования пространственной сетки вулканизата. Определено, что чем больше фрагментов серы содержится в составе силана, тем быстрее начинается процесс подвулканизации и вулканизации. Такой характер изменения кинетических параметров подвулканизации может быть связан с действием каплинг-агента как ускорителя вулканизации или донора серы, что и уменьшает стойкость смесей к преждевременной вулканизации.

Список литературы

1. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in a conventional vulcanization system / P. Sae-oui [et al.] // *Polymer Testing*. 2004. Vol. 23, no. 8. P. 871–879. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2004.05.008.
2. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
3. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system / P. Sae-oui [et al.] // *Polymer Testing*. 2005. Vol. 24, no. 4. P. 439–446.
4. Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene / P. Sae-oui [et al.] // *European Polymer Journal*. 2006. Vol. 42, no. 3. P. 479–486.
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. Силанизация протекторной резиновой смеси легковой шины. Сообщение 2. Кинетические особенности процесса силанизации / В. П. Дорожкин [и др.] // Каучук и резина. 2018. Т. 77, № 3. С. 166–172.
7. Bokobza L. The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2004. Vol. 289, no. 7. P. 607–621.
8. Novel percolation phenomena and mechanism of strengthening elastomers by nanofillers / Z. H. Wang [et al.] // *Physical Chemistry, Chemical Physics*. 2010. Vol. 12. P. 3014–3030.
9. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent / Q. He [et al.] // *Composites. Part B: Engineering*. 2017. Vol. 114. P. 356–364.
10. Effect of nanosilica surface-capped by bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide on the mechanical properties of styrene-butadiene rubber/butadiene rubber nanocomposites / T. Qingfeng [et al.] // *Composites Communications*. 2018. Vol. 10. P. 190–193.
11. Rubber compound and tires based on such a compound: pat. EP 0501227 / R. Roland. Publ. 02.09.1992.
12. Luginsland H. D., Niedermeier W. New reinforcing materials for rising tire performance demands // *Rubber World*. 2003. Vol. 228, no. 6. P. 34–45.
13. Каталог. Каучуки. Бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации. URL: https://shop.sibur.ru/catalog/kauchuki/butadien_stirolnyy_kauchuk_rastvornoj_polimerizatsii_dssk/kauchuk_butadien_stirolnyy_dssk_621b_1183816 (дата обращения: 15.04.2025).
14. Куперман Ф. Е. Новые каучуки для шин: приоритетные требования: методы оценки. М.: НИИШП, 2005. 329 с.
15. Mihara S. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction. Netherlands: University of Twente, Enschede, 2009. 170 p.
16. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. М.: Стандартинформ, 2013. 22 с.
17. Raw rubber or unvulcanized compounds – Determination of green strength: ISO 9026:2007. Geneva: ISO copyright office, 2007. 14 p.
18. Каучуки и резиновые смеси. Метод определения пластоэластических свойств на пластометре: ГОСТ 415–75. М.: Стандартинформ, 2002. 6 с.
19. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
20. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин: научное издание. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
21. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб.: HOT, 2010. 620 с.
22. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica–rubber composites / J. W. Brinke [et al.] // *Composites Science and Technology*. Vol. 63, no. 8. P. 1165–1174.
23. Functional rubber composites based on silica-silane reinforcement for green tire application: the state of the art / J. Neethirajan [et al.] // *Functional Composite Materials*. 2022. Vol. 3, art. 7. DOI: 10.1186/s42252-022-00035-7.

References

1. Sae-oui P., Sirisinha Ch., Thepsuwan U., Hatthapanit K. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in a conventional vulcanization system. *Polymer Testing*, 2004, vol. 23, no. 8, pp. 871–879. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2004.05.008.
2. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of strengthening elastomers. State and directions of development]. Kazan, Izdatel'stvo KNITU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).
3. Sae-oui P., Sirisinha Ch., Thepsuwan U., Hatthapanit K. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system. *Polymer Testing*, 2005, vol. 24, no. 4, pp. 439–446.
4. Sae-oui P., Sirisinha Ch., Thepsuwan U., Hatthapanit K. Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene. *European Polymer Journal*, 2006, vol. 42, no. 3, pp. 479–486.
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. Dorozhkin V. P., Salaev M. V., Mokhnatkin A. M., Mokhnatkina E. G., Makhotin A. A., Prinada A. L. Silanization of the tread rubber compound of a passenger tire. Message 2. Kinetic features of the silanization process. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2018, vol. 77, no. 3, pp. 166–172 (In Russian).
7. Bokobza L. The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, vol. 289, no. 7, pp. 607–621.

8. Wang Z. H., Liu J., Wu S. Z., Wang W. C., Zhang L. Q. Novel percolation phenomena and mechanism of strengthening elastomers by nanofillers. *Physical Chemistry, Chemical Physics*, 2010, vol. 12, pp. 3014–3030.
9. He Q., Mingyuan Ch., David H., Jun L., Junchi Zh., Weiwei L., Xinxin Zh., Runguo W., Liquan Zh. Enhanced interfacial interaction and excellent performance of silica/epoxy group-functionalized styrene-butadiene rubber (SBR) nanocomposites without any coupling agent. *Composites, Part B: Engineering*, 2017, vol. 114, pp. 356–364.
10. Qingfeng T., Yuan T., Tao D., Xiaohong Li, Zhijun Zh. Effect of nanosilica surface-capped by bis[3-(triethoxysilyl)propyl] tetrasulfide on the mechanical properties of styrene-butadiene rubber/butadiene rubber nanocomposites. *Composites Communications*, 2018, vol. 10, pp. 190–193.
11. Roland R. Rubber compound and tires based on such a compound. Patent. EP 0501227, 1992.
12. Luginsland H. D., Niedermeier W. New reinforcing materials for rising tire performance demands. *Rubber World*, 2003, vol. 228, no. 6, pp. 34–45.
13. Catalog. Rubbers. Butadiene-styrene rubber of solution polymerization. Available at: https://shop.sibur.ru/catalog/kauchuki/butadien_stirolnyy_kauchuk_rastvornoy_polimerizatsii_dssk/kauchuk_butadien_stirolnyy_dssk_621b_1183816 (accessed 15.04.2025) (In Russian).
14. Kuperman F. E. *Novyye kauchuki dlya shin: prioritetnyye trebovaniya: metody otsenki* [New rubbers for tyres: priority requirements: evaluation methods]. Moscow, NIISH Publ., 2005. 329 p. (In Russian).
15. Mihara S. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction. Netherlands, University of Twente, Enschede, 2009. 170 p.
16. 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).
17. ISO 9026:2007. Raw rubber or unvulcanized compounds – Determination of green strength. Geneva, ISO copyright office Publ., 2007. 14 p.
18. GOST 415–75. Rubbers and rubber compounds. Method for determining plastoelastic properties on a plastometer. Moscow, Standartinform Publ., 2002. 6 p. (In Russian).
19. 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).
20. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin: nauchnoye izdanie* [Materials Science Aspects of Tire Rubber Creation: Scientific Publication]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p. (In Russian).
21. Dik Dzh. S. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroyeniye i ispytaniya* [Rubber technology: formulation development and testing]. St. Petersburg, NOT Publ., 2010. 620 p. (In Russian).
22. Brinke J. W., Debnath S. C., Reuvekamp L. A. E. M., Noordermeer J. W. M. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica–rubber composites. *Composites Science and Technology*, 2003, vol. 63, no. 8, pp. 1165–1174.
23. Neethirajan J., Parathodika A. R., Guo-Hua H., Naskar K. Functional rubber composites based on silica-silane reinforcement for green tire application: the state of the art. *Functional Composite Materials*, 2022, vol. 3, art. 7. DOI: 10.1186/s42252-022-00035-7.

Информация об авторах

Федулова Елена Владимировна – ведущий инженер исследовательского сектора центральной заводской лаборатории инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (ул. Минское шоссе, 213824, г. Бобруйск, Республика Беларусь). E-mail: fedulovaev@belshina.by

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

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

Information about the authors

Fedulova Elena Vladimirovna – leading engineer of the research sector of the Central Laboratory of Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: fedulovaev@belshina.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

Поступила 25.04.2025

УДК 678.046

Н. С. Никулина¹, С. С. Никулин², Н. В. Черная³, Ж. С. Шашок³, Е. П. Усс³¹ Воронежский институт Федеральной службы исполнения наказаний (Российская Федерация)² Воронежский государственный университет инженерных технологий (Российская Федерация)³ Белорусский государственный технологический университет**ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ, СОДЕРЖАЩИХ СТИРОЛ, ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ**

Статья посвящена исследованию возможности применения олигомеров на основе димеров и тримеров бутадиена, образующихся в качестве побочных продуктов при производстве полибутадиена, в пропиточных составах для модификации свойств натуральной древесины. Получение олигомеров на основе побочных продуктов при производстве полибутадиена осуществляли в присутствии алюмосиликатного катализатора. В работе описан процесс получения олигомеров, а также установлено влияние содержания стирола в исходной смеси мономеров и природы катализатора на выход олигомеров. В данном исследовании были приготовлены два вида гибридных пропитывающих состава. Гибридный пропитывающий композит включал в свой состав олигомер, приготовленный из побочных продуктов производства полибутадиена с содержанием стирола 50%, а в качестве второго компонента использовали «Лак КОРС» и «Лак СТАМ» (олигомеры на основе отходов стирольных производств). Общее содержание стирола в пропитывающем гибридном составе выдерживали от 50 до 80%. Определено, что большее влияние на стойкость древесно-полимерного композита к действию воды и влаги оказывает содержание стирола в исходном олигомере. Установлено, что чем выше содержание стирола, тем меньше водопоглощение и разбухание образцов древесно-полимерного композита в воде. На основании результатов определения свойств модифицированной древесины выявлена возможность применения для защитной обработки гибридного пропитывающего состава на основе олигомера из побочных продуктов производства полибутадиена с «Лаком КОРС» и «Лаком СТАМ», обеспечивающего получаемому композиту эффективную защиту от действия воды и влаги.

Ключевые слова: олигомер, гибридный пропитывающий состав, модификация, водопоглощение, влагопоглощение.

Для цитирования: Никулина Н. С., Никулин С. С., Черная Н. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Приготовление олигомеров на основе отходов и побочных продуктов нефтехимии, содержащих стирол, для модификации древесины // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 26–33.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-4.

N. S. Nikulina¹, S. S. Nikulin², N. V. Chernaya³, Zh. S. Shashok³, E. P. Uss³¹ Voronezh Institute of the Federal Penitentiary Service (Russian Federation)² Voronezh State University of Engineering Technologies (Russian Federation)³ Belarusian State Technological University**PREPARATION OF OLIGOMERS BASED ON WASTE AND BY-PRODUCTS OF PETROCHEMISTRY CONTAINING STYRENE FOR MODIFICATION OF WOOD**

The article is devoted to the study of the possibility of using oligomers based on butadiene dimers and trimers formed as by-products in the production of polybutadiene in impregnating compositions for modifying the properties of natural wood. The production of oligomers based on by-products in the production of polybutadiene was carried out in the presence of an aluminosilicate catalyst. The work describes the process of obtaining oligomers, and also established the effect of the styrene content in the initial mixture of monomers and the nature of the catalyst on the yield of oligomers. In this study, two types of hybrid impregnating compositions were prepared. The hybrid impregnating composite included an oligomer prepared from by-products of polybutadiene production with a styrene content of 50%, and the second component was “KORS Varnish” and “STAM Varnish”, which are oligomers based on styrene production waste. The total styrene content in the impregnating hybrid composition was maintained from 50 to 80%. It was found that the styrene content in the original oligomer has a great influence on the resistance of the wood-polymer composite to water and moisture. It was determined that the higher the styrene content, the lower the water absorption and swelling of the wood-polymer composite samples in water. Based on the results of determining the properties of modified wood, the possibility of using a hybrid impregnating composition for protective treatment based on an oligomer of by-products of polybutadiene production

with “KORS Varnish” and “STAM Varnish” was established, providing effective protection for the resulting composite from the effects of water and moisture.

Keywords: oligomer, hybrid impregnating composition, modification, water absorption, moisture absorption.

For citation: Nikulina N. S., Nikulin S. S., Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P. Preparation of oligomers based on waste and by-products of petrochemistry containing styrene for modification of wood. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 26–33 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-4.

Введение. В настоящее время поисковые исследования, направленные на создание безотходных технологических процессов, доминируют во всем мире. Однако, несмотря на внедрение новых технологий в некоторых промышленных отраслях, позволяющих снизить загрязнение окружающей среды, остаются нерешенными вопросы полной утилизации отходов и побочных продуктов действующих производств [1–3]. Анализируя компонентный состав ряда отходов химической, нефтехимической и других промышленных отраслей, можно сделать вывод о том, что в их составе присутствуют ценные и дорогостоящие продукты, которые в ряде случаев получают целенаправленными синтезами с использованием первичного и дорогостоящего углеводородного сырья [4, 5].

При полимеризации бутадиена на металлокомплексных катализаторах в качестве побочных продуктов образуются димеры, тримеры бутадиена и иные побочные продукты [4, 6]. Кроме того, они образуются и на других предприятиях с использованием бутадиена, а также в процессе эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом [7].

Димеры и тримеры бутадиена ((4-винилциклогексен (ВЦГ), циклододекатриен-1,5,9 (ЦДТ), н-додекатетраен-2,4,6,10 (НДТ)) содержат непереломные связи и могут служить ценным исходным сырьем как для органического синтеза, так и для получения олигомерных материалов, способных найти применение в качестве модификаторов при получении древеснополимерных композитов (ДПК). В опубликованном исследовании [7] было показано, что для проведения некоторых видов работ димеры и тримеры бутадиена получают целенаправленными синтезами. В работе [8] установлено, что полимеризация побочных продуктов производства полибутадиена (ПППБ) в присутствии радикальных инициаторов протекает с невысоким выходом олигомерных продуктов. Для увеличения выхода олигомеров в реакционную смесь вводится такой мономер, как стирол. Введение стирола позволяет увеличить не только общий выход по целевым продуктам, но и повысить ряд показателей изготовленных

олигомеров, что положительно отражается на свойствах получаемых ДПК. На основе данного олигомера в 80–90 г. XX в. был освоен выпуск лакокрасочных материалов, также он применялся в композиционных составах различного назначения, при изготовлении мастик, герметиков и др. [9].

Однако наличие опалесценции, высокая цветность и другие недостатки сдерживали широкое использование димеров и тримеров бутадиена. В то же время данные олигомеры могут с успехом применяться в деревообрабатывающей промышленности для модификации древесины и защитной обработки изделий на ее основе. В литературных источниках [10–12] описан ряд органических соединений, используемых для модификации натуральной древесины и материалов на ее основе. Применение в этом направлении олигомерных составов, приготовленных из отходов и побочных продуктов химической и нефтехимической промышленности, позволит более рационально использовать ценное углеводородное сырье и решить ряд экологических проблем.

Основная часть. Целью данной работы являлась модификация древесины олигомерными материалами, полученными из отходов и побочных продуктов нефтехимии, содержащих стирол.

Используемые для приготовления пропиточного состава побочные продукты производства полибутадиена имели следующий состав, мас. %: 4-винилциклогексен (ВЦГ) – 38,2; толуол – 43,4; тяжелый остаток (тримеры бутадиена: 1,5,9-циклододекатриен (ЦДТ), н-додекатетраен-2,4,6,10 (НДТ) и другие продукты) – 18,4.

В литературных источниках [7, 13] были описаны способы получения олигомерных материалов на основе отходов и побочных продуктов нефтехимии, которые рекомендовалось использовать в производстве лакокрасочных материалов, композиционных составах различного назначения, в том числе и для защитной обработки древесных материалов, и других направлениях.

Получение олигомеров на основе ПППБ осуществляли в присутствии алюмосиликатного катализатора (АСК), который готовили с применением глин Латненского месторождения Воронежской области. Состав их представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав глин Латненского месторождения

Глины	Содержание основных компонентов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
АСК-1	37,2	49,3	1,4	1,7	0,8	0,2	0,4	0,4
АСК-2	33,4	51,7	1,2	1,8	1,0	0,3	0,4	0,5
АСК-3	29,5	54,5	1,5	1,6	0,7	0,3	0,5	0,4

Глины смешивались с водой до получения тестообразной массы. Из нее формировали гранулы диаметром 3–5 мм и длиной 5–10 мм. Приготовленные гранулы подсушивали в сушильном шкафу при 90–100°C в течение 2–3 ч, после чего подвергали термообработке при 450–500°C в течение 3–5 ч. Полученный таким образом катализатор хранили в эксикаторе без доступа воздуха. (Данный катализатор был использован в реальных промышленных масштабах при производстве полидиеновой олифы.)

Процесс олигомеризации осуществляли в герметично закрытом стальном автоклаве объемом 1 дм³, снабженном рубашкой для подачи теплоносителя для поддержания заданного температурного режима. В автоклав загружали 500–600 г полимеризуемой мономерной смеси и в сетчатом стакане 100 г активированного АСК. Содержание полимеризуемой части (мономеров) поддерживали на уровне 50 ± 2%. Через заданные промежутки времени из реактора проводили отборы проб, в которых определяли сухие остатки путем удаления легколетучих фракций (толуол, незаполимеризовавшиеся мономеры и др.). Состав исходной мономерной смеси изменялся в следующих пределах, мас. % – непереломные ППППБ: стирол от 80 : 20 до 20 : 80. Процесс проводили при температуре 160–165°C в течение 24 ч. Наилучшие результаты были получены с использованием алюмосиликатного катализатора АСК-3 (табл. 2).

Одна из возможных схем процесса сополимеризации непереломных соединений, содержащихся в ППППБ со стиролом, может быть представлена на рисунке.

Синтезированные олигомеры обладают невысокой молекулярной массой, малыми размерами макромолекул и должны относительно легко проникать в поры и капилляры древесины с последующим их структурированием. Данные олигомеры

по своим показателям приближаются к связующим, пропитывающим составам, лакам и маслам, широко используемым в деревообрабатывающей промышленности. Не исключается также возможность взаимодействия между компонентами древесины (в особенности лигнина), содержащими в своей структуре двойные связи и функциональные группы, с олигомерным модификатором.

Таблица 2

Влияние содержания стирола в исходной смеси мономеров и природы катализатора на выход олигомеров

Содержание стирола в исходной смеси мономеров, %	Выход олигомеров, %		
Катализатор	АСК-1	АСК-2	АСК-3
Содержание, %: SiO ₂ / Al ₂ O ₃	37,2 / 49,3	33,4 / 51,7	29,5 / 54,5
20	65–67	70–72	73–76
40	80–82	84–86	87–90
60	90–93	92–94	93–95
80	94–96	95–97	96–98

Показатели олигомеров на основе ППППБ представлены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели олигомерных материалов на основе побочных продуктов производства полибутадиена

Показатель	Содержание стирола, %		
	0	40	80
Бромное число, мг Br ₂ /100 г	163,2	112,1	69,7
Плотность, кг/м ³	1060	1062	1066
Температура каплепадения, К	–	–	323

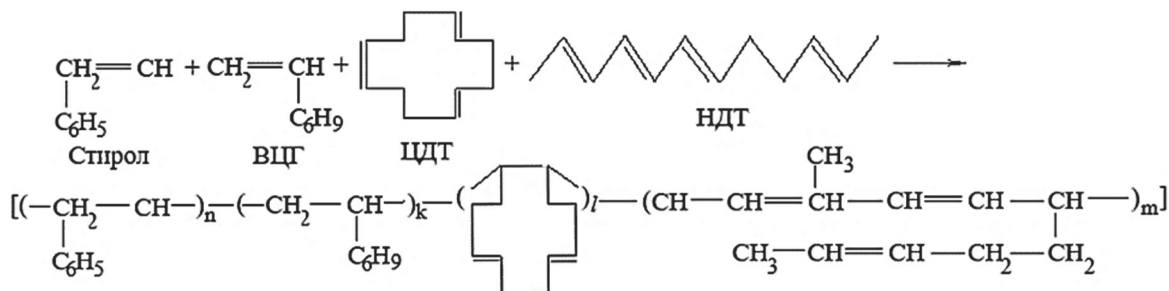


Схема процесса сополимеризации непереломных соединений, содержащихся в ППППБ со стиролом

При низком содержании стирола (до 40 мас. %) получаемый продукт представляет собой вязкую, маслообразную массу темно-коричневого цвета в обычных условиях (20–25°C). Повышение содержания стирола до 80 мас. % приводит к возрастанию вязкости системы, и при обычных условиях система теряет маслообразную консистенцию и переходит в твердое состояние с температурой размягчения 35–50°C.

Молекулярная масса продуктов, полученных при невысоком содержании стирола в исходной мономерной смеси (до 40 мас. %), составляла 700–900 ед. При повышении содержания стирола до 80 мас. % молекулярная масса олигомера увеличивалась до 1400–1700 ед.

В приготовленный олигомерный продукт вводили 5,0 мас. % сиккатива НФ-1 (ТУ 6-24-68-93) в расчете на олигомер.

Показатели приготовленных олигомеров определяли по общепринятым методикам для лакокрасочных материалов (ГОСТ Р 51694–2000 (ИСО 2808-97)).

В качестве второго компонента для приготовления пропитывающего состава использовали кубовые остатки ректификации стирола (КОРС) [12]. Содержащий стирол олигомер был приготовлен из двух видов кубовых остатков его производства: кубовые остатки от производства стирола из этилбензола («Лак КОРС» (ТУ 38.103279)) и совместного производства стирола и оксида пропилен («Лак СТАМ» (ТУ 38.402.3)) [12]. В исследовании были использованы два вида данных олигомеров для приготовления пропитывающих составов.

Краткая характеристика применяемых олигомеров:

- «Лак КОРС» – содержание малеинового ангидрида ~ 5,0%; молекулярная масса ~ 6000 ед.;
- «Лак СТАМ» – содержание малеиновой кислоты ~ 5,0%; молекулярная масса ~ 5000 ед.

В процессе синтеза олигомера примерно 50% малеиновой кислоты превращается в малеиновый ангидрид (температура 160–180°C) [14].

Применение олигомеров на основе стирола и ПППБ позволяет комплексно решить вопросы использования побочных продуктов нефтехимии и снизить потери ценного углеводородного сырья. Для приготовления пропитывающего состава использовали олигомер на основе ПППБ с содержанием стирола 40–60 мас. %. Олигомер на основе стирольного производства вводили в продукт на основе ПППБ исходя из общего содержания стирола в олигомерной смеси в количестве ~80%.

Экспериментальные результаты представлены в табл. 4.

Анализ результатов, представленных в таблице, свидетельствует о том, что на стойкость ДПК к действию воды и влаги большое влияние оказы-

вает содержание стирола в исходном олигомере. Чем выше содержание стирола, тем меньше водопоглощение и разбухание образцов ДПК в воде. Так, с увеличением содержания стирола в олигомере ПППБ водопоглощение уменьшается в 1,5 раза после суток испытания и в 1,4 раза – после 30 сут испытания. Аналогичный характер изменения свойств выявлен и для показателей разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях.

Таблица 4

Показатели модифицированной древесины, содержащей олигомер с различной дозировкой стирола

Содержание стирола в олигомере на основе ПППБ, %	Показатель		
	водопоглощение, %	разбухание в радиальном направлении, %	разбухание в тангенциальном направлении, %
0	28,0 / 81,9	5,5 / 7,8	8,4 / 9,8
20	25,9 / 74,4	4,9 / 7,0	7,6 / 8,8
40	24,1 / 68,6	4,5 / 6,6	6,9 / 8,0
60	20,2 / 65,3	3,9 / 6,0	6,1 / 7,4
80	18,1 / 60,2	3,1 / 5,4	5,4 / 7,0

Примечание. Числитель и знаменатель – при продолжительности испытания 1 и 30 сут соответственно; температура пропитки 95–100°C; продолжительность пропитки 10 ч; растворитель – толуол.

Установленная зависимость является важной с практической точки зрения. Однако стирол как исходный мономер, используемый для получения пропитывающего состава на основе ПППБ, является дорогим и дефицитным продуктом и активно иприменяется в производстве разноплановых полимеров (полистирола, сополимеров с бутадиеном и др.) [6, 15]. С экономической точки зрения целесообразно если не полностью, то хотя бы частично заменить стирол на другие содержащие его продукты. Такими отходами являются побочные продукты стирольных производств. Использование их позволит достичь удачного решения не только экономических, но и экологических вопросов. В 70–80-х гг. прошлого столетия на основе побочных продуктов стирольного производства были разработаны технологии получения лакокрасочных материалов [4, 7].

Побочные продукты стирольных производств обладают темно-коричневым цветом. Изготовленные на их основе лакокрасочные материалы приобретают тот же цвет, что снижает области их применения. В то же время для защитной обработки древесных материалов цвет пропитывающего состава не имеет доминирующего значения.

Дальнейшие исследования в данном направлении были направлены на приготовление гибридного пропитывающего композита, включающего в свой состав олигомер, приготовленный из ПППБ

с содержанием стирола 50%, и его смешение с олигомерами на основе отходов стирольных производств. Общее содержание стирола в пропитывающем гибридном составе варьировалось от 50 до 80%.

В табл. 5 представлены экспериментальные результаты определения свойств древесины, модифицированной гибридным пропиточным составом, включающим «Лак КОРС».

Таблица 5
Показатели древесины березы, модифицированной олигомерами на основе ПППБ, включающим в свой состав «Лак КОРС»

Характеристика олигомера		Показатель		
содержание стирола в исходном олигомере на основе ПППБ, %	содержание «Лака КОРС» в гибридном составе для пропитки, %	водопоглощение, %	разбухание в радиальном направлении, %	разбухание в тангенциальном направлении, %
50	0	$\frac{22,8}{67,7}$	$\frac{4,0}{5,6}$	$\frac{6,1}{7,8}$
50	10	$\frac{13,9}{46,3}$	$\frac{2,8}{4,4}$	$\frac{4,5}{6,0}$
50	20	$\frac{10,4}{39,8}$	$\frac{2,5}{3,9}$	$\frac{4,2}{5,4}$
50	30	$\frac{9,6}{35,7}$	$\frac{2,4}{3,5}$	$\frac{4,0}{5,1}$

Примечание. Числитель и знаменатель – при продолжительности испытания 1 и 30 сут соответственно, температура пропитки 95–100°C; продолжительность пропитки 10 ч; растворитель – толуол.

Из таблицы видно, что с включением в гибридный пропитывающий состав «Лака КОРС» и увеличением его содержания значительно уменьшается водопоглощение при различной продолжительности испытания (в 1,5–1,6 раза при содержании 10% и в 1,9–2,4 раза – при содержании 30%). Следует отметить, что количественное содержание «Лака КОРС» оказывает менее существенное влияние на показатели разбухания в радиальном и тангенциальном направлениях. В данном случае после суток испытания значение показателя разбухания в радиальном направлении для образца без «Лака КОРС» составляет 4,0%, а для образцов с указанным компонентом находится в пределах 2,8–2,4%. Аналогичные зависимости выявлены и для показателя разбухания в тангенциальном направлении. В то же время при увеличении продолжительности испытания до 30 сут влияние содержания «Лака КОРС» проявляется в большей мере, поскольку показатель разбухания в радиальном направлении для образца без указанного компонента составляет 5,6%, а для образца с содержанием 10% «Лака КОРС» – 4,4 и 3,5% при содержании 30%.

В табл. 6 представлены экспериментальные результаты определения свойств древесины, модифицированной гибридным пропиточным составом, включающим «Лак СТАМ».

Таблица 6
Показатели древесины березы, модифицированной олигомерами на основе ПППБ, включающим в свой состав «Лак СТАМ»

Характеристика олигомера		Показатель		
содержание стирола в исходном олигомере на основе ПППБ, %	содержание «Лака СТАМ» в гибридном составе для пропитки, %	водопоглощение, %	разбухание в радиальном направлении, %	разбухание в тангенциальном направлении, %
50	0	$\frac{22,8}{67,7}$	$\frac{4,0}{5,6}$	$\frac{6,1}{7,8}$
50	10	$\frac{14,4}{47,6}$	$\frac{2,9}{4,6}$	$\frac{4,6}{6,3}$
50	20	$\frac{12,5}{40,1}$	$\frac{2,7}{4,3}$	$\frac{4,8}{5,7}$
50	30	$\frac{10,3}{37,2}$	$\frac{2,6}{3,7}$	$\frac{4,4}{5,5}$

Примечание. Числитель и знаменатель – при продолжительности испытания 1 и 30 сут соответственно; температура пропитки 95–100°C; продолжительность пропитки 10 ч; растворитель – толуол.

Результаты исследования выявили, что, как и в случае с «Лаком КОРС», с увеличением содержания «Лака СТАМ» значительно уменьшается водопоглощение при различной продолжительности испытания (в 1,4–1,6 раза при содержании 10% и в 1,8–2,2 раза – при содержании 30%).

Сопоставительный анализ экспериментальных результатов установил, что присутствие малеиновых групп в олигомере, приготовленном из кубовых остатков от производства стирола дегидрированием этилбензола в пропитывающем составе, повышают его защитные свойства. Однако древесно-полимерный композит, полученный с использованием данного гибридного пропитывающего состава, обладает улучшенными защитными свойствами по сравнению с композитом, пропитанным составом на основе ПППБ со стиролом (табл. 4). Такой положительный эффект можно объяснить присутствием малеинового ангидрида, способного усиливать защитные свойства пропитывающего состава за счет дополнительного блокирования отрицательно заряженных активных центров (гидроксильных групп) целлюлозных волокон и лигнина.

Частичное химическое взаимодействие смоляных кислот (в особенности левопимаровой и абиетиновой) с малеиновым ангидридом способствует дополнительному образованию гидрофобных

соединений за счет конъюгированных двойных связей, поэтому образовавшиеся гидрофобные эфирные связи усиливают защитное действие гибридного пропитывающего состава на древесину. Присутствие в древесине модифицированных гидроксильных групп и образовавшихся на их основе гидрофобных эфирных связей совместно с компонентами пропитывающего состава создают прочный древесно-полимерный каркас, способный эффективно противостоять действию воды и влаги.

Замена в составе гибридного пропитывающего состава «Лака КОРС» на «Лак СТАМ» показала (табл. 6), что данная защитная обработка древесины березы позволяет получить ДПК, по своим показателям превосходящий композит, приготовленный на основе олигомера из ППППБ и стирола. Однако изготовленный ДПК с применением гибридного состава на основе ППППБ и «Лака СТАМ» приближается по своим показателям к ДПК, приготовленному из ППППБ и «Лака КОРС». Учитывая тот факт, что в «Лаке СТАМ» присутствуют группы не только малеинового ангидрида,

но и малеиновой кислоты, можно предположить, что при повышенных температурах она может выполнять функцию катализатора и ускорять процесс образования эфирных связей между малеиновой компонентой и гидроксильными группами присутствующих волокон. Возникающий древесно-полимерный каркас обеспечивает композиту повышенную водо- и влагостойкость.

Закключение. Таким образом, на основании полученных данных определено, что для защитной обработки древесины и ДПК могут быть использованы олигомерные материалы, приготовленные из ППППБ и стирола.

Установлена возможность применения для защитной обработки древесины гибридного пропитывающего состава на основе олигомера из ППППБ с «Лаком КОРС» и «Лаком СТАМ», обеспечивающим получаемому композиту эффективную защиту от действия воды и влаги.

Использование олигомеров на основе стирольного производства позволяет частично заменить первичный стирол, применяемый при изготовлении олигомера из ППППБ.

Список литературы

1. Филимонова О. Н. Модификация эластомерных покрытий сополимером на основе отходов стирола и малеиновой кислоты // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, № 12. С. 82–86.
2. Неклюдов А. Д., Иванкин А. Н. Переработка органических отходов. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. 380 с.
3. Утилизация промтоходов нефтеперерабатывающих предприятий / В. П. Малкин [и др.]. М.: Редакция журнала ХНГМ, 2001. 118 с.
4. Кроль В. А., Ривин Э. М., Щербань Г. Т. Свойства и применение диеновых олигомеров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. 41 с.
5. Фельдблюм В. Ш., Москвичев Ю. А. Непредельные углеводороды и их производные: новые возможности синтеза, катализа, технологии. М.: Мир, 2003. 174 с.
6. Химия и технология синтетического каучука / Л. А. Аверко-Антонович [и др.]. М.: Химия: КолосС, 2008. 357 с.
7. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза / С. С. Никулин [и др.]. М.: Химия, 1989. 240 с.
8. Радиальная полимеризация олигомеров бутадиена / С. С. Никулин [и др.] // Промышленность СК, шин и РТИ. 1985. № 6. С. 11–12.
9. Свойства пленкообразователей на основе отходов производства синтетического каучука / С. С. Никулин [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1988. № 4. С. 26–28.
10. Шамаев В. А., Никулина Н. С., Медведев И. Н. Модифицирование древесины. Воронеж: ВГЛТА, 2012. 511 с.
11. Мельникова Л. В. Технология композиционных материалов из древесины. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. 235 с.
12. Филимонова О. Н. Переработка и применение кубовых остатков ректификации стирола. М.: Академия Естествознания, 2009. 76 с.
13. Петыхин Ю. М., Концова Л. В. Отходы нефтехимических производств – сырье для синтетических продуктов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. 72 с.
14. Филимонова О. Н., Никулин С. С. Исследование процесса переработки ацетофенонового кубового остатка ректификации стирола // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. Вып. 8. С. 1315–1319.
15. Жагфаров Ф. Г., Григорьева Н. А., Краюшкин Ф. А. Современные тенденции развития рынка и технологии производства полистирола // НефтеГазоХимия. 2023. № 1. С. 27–32.

References

1. Filimonova O. N. Modification of elastomer coatings with a copolymer based on styrene and maleic acid waste. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of universities. Chemistry and chemical technology], 2007, vol. 50, no. 12, pp. 82–86 (In Russian).

2. Neklyudov A. D., Ivankin A. N. *Pererabotka organicheskikh otkhodov* [Processing of organic waste]. Moscow, GOU VPO MGUL Publ., 2006. 380 p. (In Russian).
3. Malkin V. P., Burba A. A., Zelenina T. V., Yagudin N. G. *Utilizatsiya promotkhodov neftepererabatyvayushchikh predpriyatiy* [Disposal of industrial waste from oil refineries]. Moscow, Redaktsiya zhurnalа KHNGM Publ., 2001. 118 p. (In Russian).
4. Krol V. A., Rivin E. M., Shcherban G. T. *Svoystva i primeneniye diyenovykh oligomerov* [Properties and application of diene oligomers]. Moscow, TsNIITeneftkhim Publ., 1984. 41 p. (In Russian).
5. Feldblyum V. Sh., Moskvichev Yu. A. *Nepredel'nyye uglevodorody i ikh proizvodnyye: novyye vozmozhnosti sinteza, kataliza, tekhnologii* [Unsaturated hydrocarbons and their derivatives: new possibilities of synthesis, catalysis, technology]. Moscow, Mir Publ., 2003. 174 p. (In Russian).
6. Averko-Antonovich L. A., Averko-Antonovich Yu. O., Davletbaeva I. M., Kirpichnikov P. A. *Khimiya i tekhnologiya sinteticheskogo kauchuka* [Chemistry and technology of synthetic rubber]. Moscow, Khimiya Publ., KolosS Publ., 2008. 357 p. (In Russian).
7. Nikulin S. S., Shein V. S., Zlotskiy S. S., Cherkashin M. I., Rahmankulov D. L. *Otkhody i pobochnyye produkty neftekhimicheskikh proizvodstv – syr'ye dlya organicheskogo sinteza* [Waste and by-products of petrochemical production – raw materials for organic synthesis]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 240 p. (In Russian).
8. Nikulin S. S., Shein V. S., Misin V. M., Cherkashin M. I. Radical polymerization of butadiene oligomers. *Promyshlennost' SK, shin i RTI* [Industry of rubber, tires and rubber products], 1985, no. 6, pp. 11–12 (In Russian).
9. Nikulin S. S., Sergeev Yu. A., Tertyshnik G. V., Strukova I. Yu., Shapovalova N. N. Properties of film-forming agents based on synthetic rubber production waste. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1988, no. 4, pp. 26–28 (In Russian).
10. Shamaev V. A., Nikulina N. S., Medvedev I. N. *Modifitsirovaniye drevesiny* [Wood modification]. Voronezh, VGLTA Publ., 2012. 511 p. (In Russian).
11. Melnikova L. V. *Tekhnologiya kompozitsionnykh materialov iz drevesiny* [Technology of composite materials from wood]. Moscow, GOU VPO MGUL Publ., 2007. 235 p. (In Russian).
12. Filimonova O. N. *Pererabotka i primeneniye kubovykh ostatkov rektifikatsii stirola* [Processing and application of still residues from styrene rectification]. Moscow, Akademiya Yestestvoznaniya Publ., 2009. 76 p. (In Russian).
13. Petykhin Yu. M., Kontsova L. V. *Otkhody neftekhimicheskikh proizvodstv – syr'ye dlya sinteticheskikh produktov* [Waste from petrochemical production – raw material for synthetic products]. Moscow, TsNIITeneftkhim Publ., 1991. 72 p. (In Russian).
14. Filimonova O. N., Nikulin S. S. Study of the process of processing acetophenone still residue from styrene rectification. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2002, vol. 75, issue 8, pp. 1315–1319 (In Russian).
15. Zhagfarov F. G., Grigorieva N. A., Krayushkin F. A. Modern trends in the development of the market and technology for the production of polystyrene. *NefteGazoKhimiya* [Oil and Gas Chemistry], 2023, no. 1, pp. 27–32 (In Russian).

Информация об авторах

Никулина Надежда Сергеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры технических комплексов охраны и связи. Воронежский институт Федеральной службы исполнения наказаний (ул. Иркутская, 1а, 394072, г. Воронеж, Российская Федерация). E-mail: Nikylin_sergey48@mail.ru

Никулин Сергей Саввович – член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности. Воронежский государственный университет инженерных технологий (пр-т Революции, 19, 394036, г. Воронеж, Российская Федерация). E-mail: Nikylin_sergey48@mail.ru

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

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

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

Information about the authors

Nikulina Nadezhda Sergeyevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Technical Complexes for Security and Communications. Voronezh Institute of the Federal Penitentiary Service (1a Irkutskaya str., 394072, Voronezh, Russian Federation). E-mail: Nikylin_sergey48@mail.ru

Nikulin Sergey Savvovich – Corresponding Member of the RAE, DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Technology of Organic Compounds, Polymer Processing and Techno-sphere Safety. Voronezh State University of Engineering Technologies (19 Revolyutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: Nikylin_sergey48@mail.ru

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

Shashok Zhanna Stanislavovna – DSc (Engineering), 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

Поступила 11.04.2025

УДК 678.046.3

С. С. Масейков¹, А. В. Касперович², В. В. Боброва², Р. С. Колосовский,²
С. Г. Тихомиров², О. В. Карманова³

¹ЗАО «Амкодор-Эластомер»

²Белорусский государственный технологический университет

³Воронежский государственный университет инженерных технологий (Российская Федерация)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ДОБАВКИ ИЗ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА МОДЕЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследованы реологические, кинетические, физико-механические свойства и структурные характеристики пространственной сетки вулканизатов, содержащих технологически активную добавку из вторичных материалов. В качестве объектов исследования применяли модельные эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного (БНКС-18АМН) и изопренового каучуков (СКИ-3). В данной работе использовалась технологически активная добавка (ТАД-ЖК), представляющая собой органо-минеральный комплекс на основе смеси жирных кислот и природного бентонита, полученный модификацией сопутствующих продуктов рафинации масла подсолнечника при введении сернокислого алюминия и ферментного препарата производства ООО «Совтех». Данная добавка применялась в модельных эластомерных композициях различного назначения в качестве частичной и/или полной замены вулканизирующей системы. Анализ технологических свойств исследуемых резиновых смесей показал, что замена вулканизирующей группы на ТАД-ЖК приводит к росту показателя вязкости по Муни с увеличением дозировки добавки, а также способствует повышению стойкости к преждевременной подвулканизации и снижению времени достижения оптимума вулканизации при замене 60% ингредиентов вулканизирующей системы. Определено, что показатель условной прочности при растяжении резин на основе СКИ-3, содержащих ТАД-ЖК в качестве замены 30% вулканизирующей группы, выше, чем у модельного образца, а для вулканизатов на основе БНКС-18АМН – находится на его уровне. Исследования эластических свойств резин различного назначения продемонстрировали увеличение показателя относительного удлинения при разрыве с повышением дозировки ТАД-ЖК. Стоит отметить, что полная (100%-ная) замена вулканизирующей группы на ТАД-ЖК в композициях невозможна.

Ключевые слова: технологически активная добавка, эластомерные композиции, вязкость, кинетика, прочность.

Для цитирования: Масейков С. С., Касперович А. В., Боброва В. В., Колосовский Р. С., Тихомиров С. Г., Карманова О. В. Влияние технологически активной добавки из вторичных материалов на свойства модельных эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 34–42.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-5.

S. S. Maseykov¹, A. V. Kasperovich², V. V. Bobrova², R. S. Kolosovsky,²
S. G. Tikhomirov³, O. V. Karmanova²

¹JSC “Amkodor-Elastomer”

²Belarusian State Technological University

³Voronezh State University of Engineering Technologies (Russian Federation)

INFLUENCE OF TECHNOLOGICALLY ACTIVE ADDITIVE FROM SECONDARY MATERIALS ON THE PROPERTIES OF MODEL ELASTOMER COMPOSITIONS

The rheological, kinetic, physical and mechanical properties and structural characteristics of the spatial network of vulcanizates containing a technologically active additive made of secondary materials were studied. Model elastomer compositions based on butadiene-nitrile (BNKS-18AMN) and isoprene rubbers (SKI-3) were used as objects of study. In this work, a technologically active additive (TAA-FA), which was an organo-mineral complex based on a mixture of fatty acids and natural bentonite was used. The complex was obtained by modifying the by-products of sunflower oil refining with the introduction of aluminum sulfate and an enzyme preparation produced by PC Sovtekh. This additive was used in model elastomer compositions for various purposes as a partial and/or complete replacement of the vulcanizing system. The analysis of the technological properties of the studied rubber compounds showed that the replacement of the vulcanizing group with TAA-FA leads to an increase in the Mooney viscosity index with an increase in the dosage of the additive, and also contributes to an increase in resistance

to premature scorch and a decrease in the time to achieve the vulcanization optimum when replacing 60% of the ingredients of the vulcanizing system. It was determined that the conditional tensile strength index of rubbers based on SKI-3, containing TAA-FA as a replacement for 30% of the vulcanizing group, is higher than that of the model sample, and for vulcanizates based on BNKS-18AMN is at its level. Studies of the elastic properties of rubbers for various purposes have shown that an increase in the relative elongation at break index with an increase in the dosage of TAA-FA. It should be noted that a complete (100%) replacement of the vulcanizing group with TAA-FA in the compositions is impossible.

Keywords: technologically active additive, elastomer compositions, viscosity, kinetics, strength.

For citation: Maseykov S. S., Kasperovich A. V., Bobrova V. V., Kolosovsky R. S., Tikhomirov S. G., Karmanova O. V. Influence of technologically active additive from secondary materials on the properties of model elastomer compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology*, 2025, no. 2 (295), pp. 34–42 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-5.

Введение. Экологические проблемы, связанные с применением синтетических пластификаторов и мягчителей, вызвали интенсивный поиск устойчивых альтернатив в области полимерного материаловедения. Поскольку потребность в биоразлагаемых материалах становится все более актуальной, исследование добавок на основе биомассы рассматривается как многообещающий подход к снижению негативного воздействия полимерных материалов на окружающую среду [1]. Среди этих добавок интеграция натуральных масел в качестве пластификаторов и мягчителей приобрела значительную известность в последние годы благодаря ряду преимуществ [2]. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) определяет пластификаторы и мягчители как вещества, добавляемые к полимерам для улучшения определенных свойств, таких как гибкость, пластичность и др. [3]. Эти добавки играют решающую роль в изменении эксплуатационных характеристик полимеров, позволяя использовать их в широком спектре. Хотя основная функция добавок заключается в улучшении технологичности и механических свойств полимеров, их присутствие настолько значимо, что они считаются неотъемлемой частью рецептов, а не просто добавками [4]. По мере роста потребительского спроса на более безопасные и более устойчивые альтернативы разработка пластификаторов и мягчителей на основе биомассы приобретает все большую популярность. Такие натуральные компоненты предлагают многообещающий путь к улучшению устойчивости полимерных материалов при сохранении или улучшении желаемых свойств полимеров [5]. Натуральные масла, характеризующиеся разнообразным химическим составом и функциональными возможностями, представляют собой жизнеспособные компоненты для улучшения свойств полимеров. Включение данных масел в полимерные матрицы направлено не только на улучшение механических характеристик, но и на содействие более устойчивому и экологичному подходу к полимерному материаловедению [6–8].

В связи со стабилизацией ассортимента каучуков и основных ингредиентов резиновых смесей для создания резин с новыми свойствами весьма перспективным является использование новых химических добавок полифункционального действия. При смешении каучуков с такими добавками образуются композиции, применение которых позволяет в значительной степени изменить свойства как резиновых смесей, так и полученных на их основе резин. Возможность использования полифункциональных добавок связана с их химическим строением, агрегатным состоянием и влиянием на структуру эластомерных композиций. Правильный подбор и введение добавок в резиновую смесь может облегчать ее переработку (эффект пластификации), изменять клейкость, когезионную прочность, параметры вулканизации и многие другие характеристики. В зависимости от химического строения и количества полифункциональных добавок существенно изменяются и свойства резин, полученных из таких композиций (эластичность, морозостойкость и теплостойкость, прочность, динамические и усталостные характеристики, твердость и сопротивление истиранию и т. д.). Эффективность использования добавок в каждой конкретной композиции зависит от совокупности химических и коллоидно-химических характеристик композиции и способов ее переработки. Важными являются факторы совместимости каучука и добавок, характер диффузии добавок и степень ассоциации молекул в эластомерной матрице, вызывающие изменение различных физических свойств композиции, а также степень воздействия на химические реакции в эластомерной композиции при ее вулканизации или в условиях эксплуатации. Более важным представляется совокупность факторов, определяющих взаимодействие добавок с каучуком при вулканизации и дальнейшее изменение образующихся продуктов в условиях эксплуатации резины. Поэтому наиболее эффективное применение добавок в композициях с каучуком должно основываться на знании закономерностей изменений под их влиянием структуры композиции, а для

выбора конкретных добавок необходимо проведение специальных экспериментов. Несмотря на большое количество работ, посвященных этому вопросу [9, 10], влияние технологических добавок на вулканизацию и свойства резин недостаточно выяснено. В этой связи исследование, разработка и последующее внедрение новой многофункциональной технологически активной добавки, в том числе доступных продуктов переработки масел, минерального сырья в качестве ингредиентов резиновой смеси с целью удовлетворения возрастающей потребности резиновой промышленности, представляется весьма актуальной задачей.

Основная часть. Цель данной работы – исследование влияния технологически активной добавки (ТАД-ЖК) на основе вторичного сырья при частичной и/или полной замене вулканизирующей группы на реологические, кинетические, физико-механические и структурные характеристики эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения.

Применяемая в данной работе ТАД-ЖК представляет собой органо-минеральный комплекс на основе смеси жирных кислот и природного бентонита, полученный модификацией сопутствующих продуктов рафинации масла подсолнечника при введении сернокислого алюминия и ферментного препарата (ООО «Совтех», г. Воронеж, Российская Федерация) [11].

Морфологию и структуру образца ТАД-ЖК (рис. 1) анализировали на сканирующем растровом электронном микроскопе S-4800 (Hitachi, Япония). Исследуемая добавка имеет однородную и плотную форму с прочными агломератами. При этом форма и размер частиц весьма разнообразны – от чешуйчатых до остроугольных.

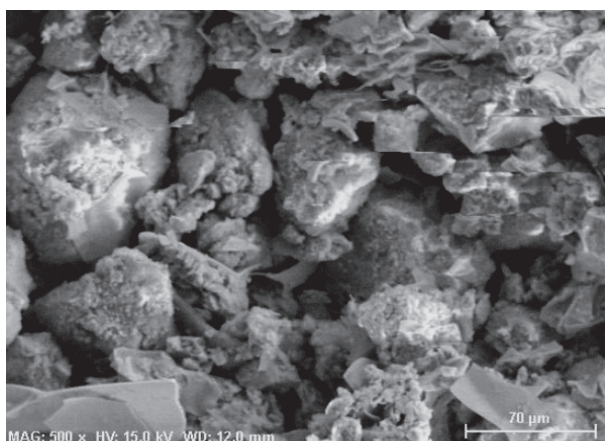


Рис. 1. SEM-изображение технологически активной добавки

Элементный состав поверхности ТАД-ЖК, полученный с помощью флуоресцентного спектрометра EDXQuantox-200 (Bruker, Германия), представлен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав ТАД-ЖК

Элементы	Содержание, мас. %
O	51,99
C	20,02
Si	11,83
Al	5,91
S	3,31
Mg	2,33
Zn	1,50
Fe	1,26
Na	0,47
K	0,79
Ca	0,35
Ti	0,18
P	0,06

Исследуемая технологическая добавка характеризуется аналогичным набором элементов, присущим известным глинистым минералам (каолинит, шунгит, палыгорскит и т. д.), однако отличается ее наличием высокого количества углерода, который присутствует в органической составляющей продуктов рафинации масла подсолнечника (40,5–50,9%), входящего в состав ТАД-ЖК [12]. Кроме того, наличие металлов (до 13,0%) и серы (более 3,0%) в исследуемой добавке может оказывать существенное влияние на кинетические параметры переработки резиновых смесей.

Данная работа направлена на исследование возможности замены вулканизирующей группы на технологически активную добавку природного происхождения ввиду того, что производитель ТАД-ЖК позиционирует ее как добавку для частичной замены жирных кислот. Однако стоит отметить, что наличие углеродной и кремнеземной составляющей в исследуемой добавке может служить поводом для исследований ТАД-ЖК в качестве частичной замены наполнителей в рецептурах резиновых смесей.

Для оценки возможности применения технологически активной добавки в качестве частичной и/или полной замены вулканизирующей системы, а также для установления влияния данной замены на основные реологические и физико-механические свойства резин были изготовлены модельные резиновые смеси на основе бутадиен-нитрильного (БНК) и изопренового (СКИ-3) каучуков (табл. 2) [13, 14].

В рецептурах исследуемых модельных резиновых смесей осуществлялась различная процентная замена (30%, 60% и 100% от общей дозировки) вулканизирующей группы (сера, алтас, цинковые белила, гуанидин Ф, стеариновая кислота, сульфенамид Ц) на ТАД-ЖК. Дозировка вводимой технологически активной добавки была прямо пропорциональна суммарной дозировке, на которую была уменьшена вулканизирующая группа.

Таблица 2
Рецептуры модельных эластомерных композиций

Наименование ингредиента	Резиновая смесь на основе / Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	
	БНКС-18 АМН	СКИ-3
БНКС-18 АМН	100,0	–
СКИ-3	–	100,0
Сера	1,7	1,0
Белила цинковые	3,0	5,0
Стеариновая кислота	1,0	2,0
Сульфенамид Ц	1,0	–
Альтакс	–	0,6
Гуанидин Ф	–	3,0

Показатель вязкости эластомерных композиций влияет на производительность технологического процесса переработки резиновых смесей, а также на качество готовой продукции. Определение вязкости по Муни является одним из наиболее распространенных способов исследования молекулярной структуры эластомерных композиций. Выявление пластоэластических свойств резиновых смесей проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ 10722–76 [15]. На рис. 2 приведены результаты исследований по определению вязкости по Муни эластомерных композиций на основе каучуков общего и специального назначения с различным содержанием ТАД-ЖК.

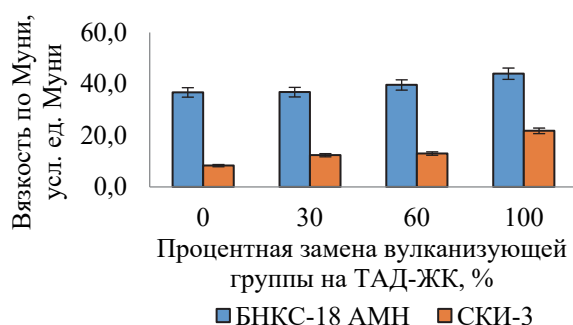


Рис. 2. Зависимости изменения вязкости по Муни резиновых смесей различного назначения от процентного содержания ТАД-ЖК

Установлено, что частичная и полная замены вулканизирующей группы на технологически активные добавки в резиновых смесях на основе каучуков общего и специального назначения приводит к росту показателя вязкости по Муни с увеличением дозировки ТАД-ЖК, что придает жесткость резиновой смеси. Так, значение показателя вязкости по Муни модельной резиновой смеси на основе каучука специального назначения БНКС-18 АМН, содержащей вулканизирующую группу согласно нормативно-технической документации, составляет 36,7 усл. ед. Муни, а для резин с ТАД-ЖК

находится в диапазоне от 36,8 до 44,0 усл. ед. Муни. Аналогичная тенденция изменения вязкости определена и для резиновых смесей на основе каучука общего назначения СКИ-3. Выявленный характер изменения свойств резиновых смесей, вероятно, обусловлен эффектом усиления, который происходит за счет взаимодействия между бентонитовой глиной, входящей в состав ТАД-ЖК, и молекулами каучука, что, в свою очередь, ограничивает подвижность молекулярных цепей [16, 17].

Вулканизация представляет собой процесс образования трехмерной пространственной сетки цепных макромолекул. При этом в полимерной матрице возникают химические связи между макромолекулами, обусловленные химической реакцией агента вулканизации при повышенной температуре. Процесс вулканизации вызывает образование вулканизационных узлов (поперечных связей). Поперечные связи ограничивают перемещение макромолекул при механическом воздействии [18].

В табл. 3 представлены кинетические параметры процесса вулканизации модельных эластомерных композиций на основе каучуков различного назначения с исследуемой ТАД-ЖК. Испытание по определению кинетики вулканизации резиновых смесей осуществляли на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535–84 [19].

Таблица 3
Кинетические параметры процесса вулканизации эластомерных композиций с разным наполнением ТАД-ЖК

Резиновая смесь на основе	↓	M_L , дН·м	M_H , дН·м	t_{s2} , мин	t_{90} , мин	ΔM , дН·м
СКИ-3	0%	1,61	15,73	1,31	37,22	14,12
	30%	2,05	14,80	1,32	6,80	12,75
	60%	2,15	7,83	3,41	7,32	6,29
	100%	2,21	2,67	–	–	0,46
БНКС-18АМН	0%	2,48	20,75	5,53	15,03	18,27
	30%	2,67	13,86	6,25	10,62	11,19
	60%	2,66	6,11	11,76	18,29	3,49
	100%	2,83	3,03	–	–	0,20

Примечание. ↓ – процентная замена вулканизирующей группы в резиновых смесях на ТАД-ЖК; M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{s2} – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН·м, мин; t_{90} – показатель скорости вулканизации, дН·м/мин; ΔM – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН·м.

Из полученных данных видно, что введение в резиновую смесь ТАД-ЖК в качестве замены вулканизирующей группы в различных дозировках вызывает рост минимального крутящего момента (M_L) с увеличением дозировки ТАД-ЖК по сравнению

с исходной композицией до 37,3% для композиций на основе БНКС-18 АМН и до 14,1% – на основе СКИ-3. Минимальный крутящий момент косвенно позволяет охарактеризовать вязкоупругие свойства резиновых смесей [20], что подтверждается полученными данными исследования показателя вязкости по Муни резиновых смесей. Максимальный крутящий момент (M_H) допускает оценку свойств вулканизатов, его увеличение или уменьшение свидетельствует об изменении структуры резин [21]. Введение в резиновые смеси исследуемой ТАД-ЖК вызывает снижение (до 83,0% для композиций на основе БНКС-18 АМН и до 85,4% – на основе СКИ-3) максимального крутящего момента исследуемых резиновых смесей по сравнению с исходными композициями.

Следует отметить, что разница между максимальным и минимальным крутящими моментами (ΔM) характеризует плотность поперечного сшивания резин [22]. Эластомерные композиции, наполненные ТАД-ЖК, имеют меньшие значения данного показателя по сравнению с исходной резиновой смесью. Введение в резиновые смеси исследуемой ТАД-ЖК в качестве 30% замены вулканизирующей группы снижает ΔM на 3,7% для композиций на основе БНКС-18АМН и на 38,8% – на основе СКИ-3. При увеличении содержания ТАД-ЖК в резиновой смеси данный показатель резко уменьшается до 98,9%. Снижение ΔM связано с тем, что замена вулканизирующей группы на ТАД-ЖК свыше 30% фактически не влияет на процесс формирования поперечных связей в резине.

Введение технологически активной добавки в резиновые смеси на основе каучуков различного назначения в качестве замены вулканизирующей группы до 60% приводит к повышению стойкости к преждевременной подвулканизации (t_{s2}) до 2,6 и 2,1 раза для композиций на основе БНКС-18 АМН и СКИ-3, соответственно. В случае полной замены вулканизирующей группы на ТАД-ЖК как процесс преждевременной вулканизации, так и процесс вулканизации не наблюдаются. Уменьшение времени достижения оптимума вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 до 5,1 раза и до 2,4 раза для БНКС-18 АМН, содержащих 30 и 60% ТАД-ЖК в качестве замены вулканизирующей группы, может быть обусловлено тем, что непрореагировавшие жирные кислоты, присутствующие в технологической добавке, могут действовать как активаторы вулканизации. Данные кислоты могут реагировать с оксидом цинка с образованием стеарата цинка. Затем стеарат цинка вступает в реакцию с серой и ускорителями вулканизации, при этом время вулканизации сокращается [23]. Полученные данные по кинетическим параметрам вулканизации резиновых смесей свидетельствуют о невозможности

применения технологически активной добавки на основе вторичных материалов в качестве замены более 30% вулканизирующей группы в резиновых смесях на основе каучуков различного назначения, так как исследуемая добавка не обладает необходимой реакционной способностью для образования вулканизационной сетки.

Резина выступает продуктом вулканизации каучука. В процессе вулканизации происходит сшивание линейных макромолекул каучука поперечными связями в трехмерную сетку, которая и обуславливает изменение различных свойств готовых изделий. Одной из важнейших структурных характеристик аморфных сетчатых полимеров является степень поперечного сшивания. Молекулярная масса участка цепи между соседними узлами характеризует плотность сетки. Таким образом, степень поперечного сшивания (плотность пространственной сетки) показывает число молей цепей сетки в единице объема. Для каждого сетчатого полимера существует максимально возможная степень поперечного сшивания, зависящая от химического строения и содержания реакционноспособных групп. Наиболее часто плотность цепей сетки исследуют методом равновесного набухания вулканизата. Для характеристики пространственной сетки резин используют такие показатели, как средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями (M_c), плотность поперечного сшивания резин (ν) и количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата (n) [21]. В табл. 4 представлены результаты определения показателей пространственной сетки модельных эластомерных композиций с ТАД-ЖК.

Таблица 4

Показатели пространственной сетки модельных эластомерных композиций, содержащих ТАД-ЖК

Резиновая смесь на основе	↓	M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³
СКИ-3	0%	25691,3	2,14	3,55
	30%	29277,1	1,87	3,11
	60%	104701,1	0,53	0,87
	100%	—	—	—
БНКС-18АМН	0%	26281,8	2,20	3,65
	30%	48310,3	1,20	1,99
	60%	104951,1	0,51	0,92
	100%	—	—	—

Анализ данных показал, что с увеличением дозировки технологически активной добавки, применяемой в качестве замены вулканизирующей группы в составе эластомерных композиций как на основе каучука общего, так и специального назначения, уменьшается плотность поперечного сшивания до 75,5 и 74,8%, соответственно.

Аналогично происходит уменьшение показателя, характеризующего количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата. Выявленный характер изменения показателей пространственной сетки модельных эластомерных композиций с увеличением дозировки ТАД-ЖК свидетельствует о низкой способности добавки участвовать в процессе образования сетчатой структуры вулканизата.

Для оценки влияния ТАД-ЖК на свойства резин были найдены физико-механические показатели вулканизатов, а именно условная прочность при растяжении (f_p), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p), а также твердость по Шору А. Испытания по определению упруго-прочностных свойств резин проводились согласно ГОСТ 270–75 [24] и твердости по Шору А в соответствии с ГОСТ 263–75 [25].

В табл. 5 представлены результаты определения физико-механических показателей исследуемых резин, содержащих технологически активную добавку на основе вторичных материалов в различных дозировках в качестве замены вулканизирующей группы.

Таблица 5
Физико-механические свойства исследуемых резин

Резиновая смесь на основе	↓	f_p , МПа	ϵ_p , %	Твердость по Шору А, усл. ед. Шор
СКИ-3	0%	11,1	760	30
	30%	19,0	700	28
	60%	0,9	1000	12
	100%	–	–	–
БНКС-18АМН	0%	1,7	250	38
	30%	1,7	410	31
	60%	2,0	1440	22
	100%	–	–	–

Анализ полученных данных выявил, что введение в резиновые смеси на основе СКИ-3 30% технологически активной добавки на основе вторичных материалов в качестве замены вулканизирующей группы приводит к увеличению условной

прочности при растяжении на 71,2% и незначительному (на 3 усл. ед.) снижению твердости по Шору А. Дальнейшее увеличение процентного содержания ТАД-ЖК по отношению к вулканизирующей группе вызывает резкое снижение прочностных показателей резин. Повышение условной прочности резин на основе СКИ-3, вероятно, связано с тем, что жирные кислоты, входящие в состав ТАД-ЖК, делают поверхность добавки гидрофобной, а это увеличивает совместимость ее с неполярным полимером.

В случае применения ТАД-ЖК в эластомерных композициях на основе БНКС-18 АМН определено увеличение значений показателя f_p до 17,6% и показателя ϵ_p до 5,8 раза. Однако твердость по Шору А резин с ТАД-ЖК снижается с увеличением содержания последнего до 16 усл. ед. Шор. Повышение относительного удлинения при разрыве может быть связано как с получением резин с меньшей плотностью сшивки, что и обуславливает более высокие эластические свойства вулканизатов, так и с возникновением скольжения молекулярных цепей каучука с поверхности ТАД-ЖК [26].

Заключение. Установлены особенности влияния частичной и/или полной замены ингредиентов вулканизирующей группы на технологически активную добавку из вторичных материалов на технологические, физико-механические и структурные характеристики модельных композиций на основе каучуков общего и специального назначения.

Определена целесообразность замены до 30% вулканизирующей группы на ТАД-ЖК, так как в данном случае улучшаются кинетические параметры переработки резиновых смесей (стойкость к подвулканизации улучшается ~ в 2 раза, а время достижения оптимума вулканизации сокращается ~ в 5 раз) и сохраняются упруго-прочностные характеристики исследуемых вулканизатов. Однако ввиду специфического элементного состава ТАД-ЖК планируются дальнейшие исследования, направленные на использование данной добавки в качестве отдельных ингредиентов вулканизирующей системы и в качестве наполнителя для резин.

Список литературы

1. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review / M. G. A. Vieira [et al.] // European Polymer Journal. 2011. Vol. 47. P. 254–263. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011.
2. Recent advances in bio-based functional additives for polymers / V. Marturano [et al.] // Progress in Materials Science. 2023. Vol. 139. P. 101186. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101186.
3. Oh E., Kim B. A Trend and Market in Eco-friendly Plasticizers: Review and Prospective // Composites Research. 2022. Vol. 35. P. 232–241.
4. Synthesis of plasticizer ester using acid-functionalized ionic liquid as catalyst / C. Xie [et al.] // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 151. P. 847–850. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.113.
5. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review / P. Jia [et al.] // Polymers. 2018. Vol. 10. P. 1303. DOI: 10.3390/polym10121303.
6. Influence of Plasticizers Basing on Renewable Sources on the Deformation and Fracture Behaviour of Elastomers / M. M. Rahman [et al.] // Advances in Polymer Science. 2020. Vol. 286. P. 331–346. DOI: 10.1007/12_2020_77.

7. Exploring the Impact of Bio-Based Plasticizers on the Curing Behavior and Material Properties of a Simplified Tire-Tread Compound / F. van Elburg [et al.] // *Polymers*. 2024. Vol. 16. P. 1880. DOI: 10.3390/polym16131880.
8. Karunanayake L. Epoxidized vegetable oils as processing aids and activators in carbon-black filled natural rubber compounds // *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*. 2021. Vol. 39, no. 3. P. 244–252.
9. Multifunctional Additives as Zinc-Free Curatives for Sulfur Vulcanization / G. Heideman [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*. 2006. Vol. 79, no. 4. P. 561–588. DOI: 10.5254/1.3547952.
10. Preparation of Multifunctional Additive [MFA] from Castor Oil (CO) and Study of its Effects on the Physical Properties of Natural Rubber Vulcanizates / K. K. Ajekwene [et al.] // *International Journal of Research in Advent Technology*. 2023. Vol. 11, no. 3. P. 1–10.
11. Технологическая добавка для резиновых смесей: пат. RU 2 396 293 C2 / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, И. А. Осошник, Л. В. Попова, О. В. Карманова, Т. В. Тарасевич. Опубл. 10.08.10.
12. Studying the regularities of thermal decomposition of sunflower husk under conditions of high-speed heating / A. Topal [et al.] // *Power engineering economics technique ecology*. 2024. Vol. 3. P. 170–183.
13. Синтетические каучуки БНКС: ТУ 38.30313–2006. Красноярск: Изд-во Краснояр. з-да синтетич. каучука, 2007. 35 с.
14. Каучук синтетический цис-изопреновый. Технические условия: ГОСТ 14925–79. М.: Изд-во стандартов, 1979. 29 с.
15. Метод определения вязкости и способности к преждевременной вулканизации: ГОСТ 10722–76. М.: Изд-во стандартов, 1976. 9 с.
16. Arayaprane W., Rempel G. L. Effects of Polarity on The Filler-Rubber Interaction and Properties of Silica Filled Grafted Natural Rubber Composites // *Journal of Polymers*. 2013. Vol. 1. P. 279529.
17. Influence of Sepiolite Addition Methods and Contents on Physical Properties of Natural Rubber Composites / N. Hayeemasae [et al.] // *Science and Technology Indonesia*. 2022. Vol. 7, no. 2. P. 140–148.
18. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 287 с.
19. Смесей резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
20. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: Сант-ТМ, 2001. 400 с.
21. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
22. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
23. The influence of modified soybean oil as processing aids in tire application / C. Siriwong [et al.] // *Polymer Bulletin*. 2010. Vol. 78, no. 3. P. 1–18. DOI: 10.1007/s00289-020-03296-z.
24. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
25. Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.
26. Development and Characterization of Unmodified and Modified Natural Rubber Composites Filled with Modified Clay / A. Keereerak [et al.] // *Polymers*. 2022. Vol. 14, no. 17. P. 3515.

References

1. Vieira M. G. A., da Silva M. A., dos Santos L. O., Beppu M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, 2011, vol. 47, pp. 254–263. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011.
2. Marturano V., Marotta A., Salazar S. A., Ambrogi V., Cerruti P. Recent advances in bio-based functional additives for polymers. *Progress in Materials Science*, 2023, vol. 139. P. 101186. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2023.101186.
3. Oh E., Kim B. A Trend and Market in Eco-friendly Plasticizers: Review and Prospective. *Composites Research*, 2022, vol. 35, pp. 232–241.
4. Xie C., Li H., Li L., Yu S., Liu F. Synthesis of plasticizer ester using acid-functionalized ionic liquid as catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 151, pp. 847–850. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.113.
5. Jia P., Xia H., Tang K., Zhou Y. Plasticizers Derived from Biomass Resources: A Short Review. *Polymers*, 2018, vol. 10. P. 1303. DOI: 10.3390/polym10121303.
6. Rahman M. M., Oßwald K., Langer B., Reincke K. Influence of Plasticizers Basing on Renewable Sources on the Deformation and Fracture Behaviour of Elastomers. *Advances in Polymer Science*, 2020, vol. 286, pp. 331–346. DOI: 10.1007/12_2020_77.
7. van Elburg F., Grunert F., Aurisicchio C., di Consiglio M., di Ronza R., Talma A., Bernal-Ortega P., Blume A. Exploring the Impact of Bio-Based Plasticizers on the Curing Behavior and Material Properties of a Simplified Tire-Tread Compound. *Polymers*, 2024, vol. 16. P. 1880. DOI: 10.3390/polym16131880.

8. Karunanayake L. Epoxidized vegetable oils as processing aids and activators in carbon-black filled natural rubber compounds. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 2021, vol. 39, no. 3, pp. 244–252.
9. Heideman G., Noordermeer J. W. M., Datta R. N., van Baarle B. Multifunctional Additives as Zinc-Free Curatives for Sulfur Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology*, 2006, vol. 79, no. 4, pp. 561–588. DOI: 10.5254/1.3547952.
10. Ajekwene K. K., Oboh J. O., Ugo U. K., Ichetaon S. I. Preparation of Multifunctional Additive [MFA] from Castor Oil (CO) and Study of its Effects on the Physical Properties of Natural Rubber Vulcanizates. *International Journal of Research in Advent Technology*, 2023, vol. 11, no. 3, pp. 1–10.
11. Tikhomirov S. G. Technological additive for rubber compounds. Patent RU 2 396 293 C2, 2010 (In Russian).
12. Topal A., Haponych L., Holenko I., Kobzar S. Studying the regularities of thermal decomposition of sunflower husk under conditions of high-speed heating. *Power engineering economics technique ecology*, 2024, vol. 3, pp. 170–183.
13. TC 38.30313–2006. Synthetic rubbers BNKS. Krasnoyarsk, Izdatel'stvo Krasnoyarskogo zavoda sinteticheskogo kauchuka Publ., 2007. 35 p. (In Russian).
14. GOST 14925–79. Synthetic rubber cis-isoprene. Technical conditions. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1979. 29 p. (In Russian).
15. GOST 10722–76. Method for Determining Viscosity and Pre-Vulcanization Ability. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 9 p. (In Russian).
16. Arayaprane W., Rempel G. L. Effects of Polarity on The Filler-Rubber Interaction and Properties of Silica Filled Grafted Natural Rubber Composites. *Journal of Polymers*, 2013, vol. 1. P. 279529.
17. Hayeemasae N., Adair A., Rasidi M. S. M., Jitsopin P., Masa A. Influence of Sepiolite Addition Methods and Contents on Physical Properties of Natural Rubber Composites. *Science and Technology Indonesia*, 2022, vol. 7, no. 2, pp. 140–148.
18. Dontsov A. A. *Protsessy strukturirovaniya elastomerov* [Elastomer structuring processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 287 p. (In Russian).
19. GOST 12535–84. Rubber mixtures. Method for determining vulcanization characteristics on a vulcameter. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33p. (In Russian).
20. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Tyutin V. A. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubbers: assessment, regulation, stabilization]. Moscow, Sant-TM Publ., 2001. 400 p. (In Russian).
21. Averko-Antonovich I. Yu., Bikhnullin 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).
22. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of strengthening elastomers. Status and directions of development]. Kazan, KGTU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).
23. Siriwong C., Khansawai P., Boonchiangma S., Sirisinha C., Sae-Oui P. The influence of modified soybean oil as processing aids in tire application. *Polymer Bulletin*, 2010, vol. 78, no. 3, pp. 1–18. DOI: 10.1007/s00289-020-03296-z.
24. GOST 270–75. Method for determining elastic strength properties under tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
25. GOST 263–75. Shore A hardness determination method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).
26. Keereerak A., Sukkhata N., Lehman N., Nakaramontri Y., Sengloyluan K., Johns J., Kalkornsurapranee E. Development and Characterization of Unmodified and Modified Natural Rubber Composites Filled with Modified Clay. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 17. P. 3515.

Информация об авторах

Масейков Сергей Сергеевич – заместитель директора по качеству. ЗАО «Амкодор-Эластомер» (Фанипольский с/с, 22, 222750, Дзержинский район, Минская область, Республика Беларусь); соискатель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 22006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.maseykov@mail.ru

Касперович Андрей Викторович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 22006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@mail.ru

Боброва Валерия Владимировна – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 22006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: bobrova@belstu.by

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

Тихомиров Сергей Германович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры информационных и управляющих систем. Воронежский государственный университет инженерных технологий (пр. Революции, 19, 394036, г. Воронеж, Российская Федерация). E-mail: tikhomirov_57@mail.ru

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

Information about the authors

Maseykov Sergey Sergeyevich – Deputy Director for Quality at JSC “Amkodor-Elastomer” (22, Fanipolsky village council, 222750, Dzerzhinsky district, Minsk Region, Republic of Belarus); external doctorate student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.maseykov@mail.ru

Kasperovich Andrey Viktorovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@mail.ru

Bobrova Valerya Vladimirovna – PhD (Engineering), Researcher, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lerik_bobrik94@mail.ru

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

Tikhomirov Sergey Germanovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Information and Control Systems. Voronezh State University of Engineering Technologies (19 Revolution Ave, 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: tikhomirov_57@mail.ru

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

Поступила 25.04.2025

УДК 665.6

В. И. Жолнеркевич, А. О. Шрубок

Белорусский государственный технологический университет

**ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННОГО МАСЛА
МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Рассмотрена проблема определения содержания механических примесей и других загрязнителей в отработанных маслах. Показано, что существующие способы определения механических примесей (ГОСТ 20684–75 «Масла моторные отработанные. Метод определения нерастворимых осадков» и ГОСТ 6370–2018 «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей») затратны по времени и не позволяют учесть частицы размером меньше 8–12 мкм. Продемонстрирована возможность оценки степени загрязнения масла продуктами окисления и эффективности очистки отработанных масел оптическим методом. Определена зависимость изменения оптической плотности отработанного масла и очищенных масел, полученных в процессе коагуляции, от состава коагулянта. Установлено, что наименьшая оптическая плотность очищенного масла наблюдается в случае очистки при температуре 55°C системой, содержащей 15 мас. % неолола (0,1489). Применение оптической спектроскопии позволяет оценить загрязненность масла продуктами окисления, полиароматическими углеводородами и другими соединениями. Определены размер и количество частиц механических примесей с помощью оптической микроскопии. Показано, что применение системы, содержащей 15 мас. % неолола в коагулянте, для очистки масла позволяет снизить число частиц в 4,5 раза по сравнению с отработанным маслом. Установлено, что оптимальным составом коагулянта для снижения содержания продуктов окисления и механических примесей является система, содержащая 15 мас. % неолола и 5 мас. % сульфата натрия.

Ключевые слова: оптическая плотность, размер частиц, отработанное масло, чистота масел.

Для цитирования: Жолнеркевич В. И., Шрубок А. О. Оценка эффективности очистки отработанного масла методом оптической спектроскопии // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 43–49.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-6.

V. I. Zholnerkevich, A. O. Shrubok

Belarusian State Technological University

**EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF WASTE OIL PURIFICATION
BY OPTICAL SPECTROSCOPY**

The problem of determining the content of mechanical impurities and other pollutants in waste oils is considered. It is shown that the existing methods for determining mechanical impurities (GOST 20684–75 “Used engine oils. Method for the determination of insoluble sediments” and GOST 6370–2018 “Oil, petroleum products and additives. Method of determination of mechanical impurities”) are time-consuming and do not allow taking into account parts smaller than 8–12 microns. The possibility of assessing the degree of oil contamination by oxidation products and the effectiveness of waste oil purification by the optical method is shown. The dependence of changes in the optical density of used oil and purified oils obtained during coagulation on the composition of the coagulant is determined. It is established that the lowest optical density of purified oil is observed in the case of purification at a temperature of 55°C with a system containing 15 wt.% neonol (0.1489). The use of optical spectroscopy makes it possible to assess oil contamination by oxidation products, aromatic hydrocarbons, and other contaminants. The size and number of particles of mechanical impurities were determined using an optical microscope. It is shown that the use of a system containing 15 wt. The % neonol in the coagulant used for oil purification reduces the number of particles by 4.5 times compared to used oil. It has been established that the optimal coagulant composition for reducing the content of oxidation products and mechanical impurities is a system containing 15% by weight.% neonol and 5 wt.% sodium sulfate.

Keywords: optical density, particle size, waste oil, purity of oil.

For citation: Zholnerkevich V. I., Shrubok A. O. Evaluation of the efficiency of waste oil purification by optical spectroscopy. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology*, 2025, no. 2 (295), pp. 43–49 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-6.

Введение. В настоящее время одной из экологических проблем в мире является накопление отходов потребления смазочных материалов, т. е. отработанных масел. В процессе эксплуатации масла происходят такие процессы, как окисление углеводородов, обводнение, образование сажи за счет неполного сгорания топлива. Кроме того, присадки начинают разлагаться и, как следствие, перестают нейтрализовать кислоты, образующиеся в процессе окисления, из-за чего развивается коррозия и наблюдается износ узлов трения [1–3]. Загрязненное масло не может эффективно смазывать и защищать материалы двигателя. Все это приводит к необходимости замены масла. Производители масел рекомендуют осуществлять его замену при определенном пробеге машины (от 7000 до 15 000 км) [4–6]. Однако такой подход не учитывает индивидуальных условий эксплуатации автомобиля и замена масла может быть преждевременной. В результате в отработанное масло попадают нефтепродукты, обладающие некоторым запасом эксплуатационных свойств, которые могли бы еще использоваться. Одним из способов рационального применения нефтепродуктов является промежуточный контроль качественных характеристик масел и оценка их возможности дальнейшего использования. В случае необходимости отработанные масла подвергают полной или частичной регенерации для восстановления качественных характеристик. Процесс регенерации отработанных масел до исходных эксплуатационных показателей многостадийный и экономически не всегда оправдан, поэтому постоянный контроль состояния поможет увеличить срок службы масла и снизить затраты на процесс регенерации.

Актуальным вопросом при оценке качества отработанных масел является определение содержания загрязняющих компонентов, к которым относят механические примеси и продукты окисления, образующиеся в процессе эксплуатации. Существуют два стандартных способа определения содержания механических примесей. Первый метод (ГОСТ 20684) предполагает разбавление масла растворителем (петролейный эфир или нефрас) в 10-кратном избытке с последующим центрифугированием в течение 1 ч, после чего раствор масла декантируют, а выделенный осадок промывают растворителем и вновь центрифугируют 20 мин. Промывку осадка и центрифугирование осуществляют до тех пор, пока капля растворителя, помещенная на фильтровальную бумагу, не будет оставлять пятна загрязнения, после чего фиксируют массу осадка. Недостатком данного способа является продолжительность процесса. Второй метод (ГОСТ 6370) заключается в растворении образца масла в толуоле, нагревом до 80°C с последующим фильтрованием через

бумажный фильтр марки «Белая лента» (размер пор 8–12 мкм). После испарения растворителя фиксируется масса нерастворимого осадка. Недостатком такого способа является невозможность уловить частицы менее 8–12 мкм. В связи с этим рассмотрение возможности использования других способов оценки содержания механических примесей в отработанных маслах остается актуальной задачей. Для оценки образующихся продуктов окисления в масле применяют такие показатели, как кислотное число (ГОСТ 11362–96 «Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования») и щелочное число (ГОСТ 30050–93 «Нефтепродукты. Общее щелочное число. Метод потенциометрического титрования хлорной кислотой»). Данные показатели определяются потенциометрическим титрованием навески масла в растворителе. Недостатками таких методов являются длительность процесса и применение специфических реагентов. В ряде работ показано, что для быстрого и точного определения продуктов окисления в отработанном масле можно использовать спектрофотометрический метод [7–12]. Продукты окисления, находящиеся в масле, поглощают свет, тем самым повышая оптическую плотность раствора, что позволяет оценить степень загрязнения масла [13].

Основная часть. Цель работы – установить возможность использования оптических методов исследования для оценки эффективности очистки отработанного масла.

В качестве объектов исследования выбрано отработанное полусинтетическое моторное масло Mannol Diesel Extra 10W-40, а также продукты его очистки. Очистку отработанного масла осуществляли следующим образом: в колбу с обратным холодильником помещали отработанное масло и нагревали до исследуемой температуры (40, 55 и 60°C), после чего вводили водный раствор сульфата натрия заданной концентрации и выдерживали в течение 50 мин при перемешивании. По истечении времени выдержки в систему вводили неол АФ 9-6 и перемешивали в течение 10 мин. Закончив отстаивание в делительной воронке, образовавшийся осадок отделяли от очищенного масла. Содержание неола и сульфата натрия варьировалось от 0 до 20 мас. % в коагулянте. Суммарное количество неола АФ 9-6 и сульфата натрия в коагулянте не превышало 20 мас. %, а количество воды во всех случаях постоянное и составляет 80 мас. %. Коагуляционную очистку проводили при расходе коагулянта 10 мас. % на сырье. Соотношение компонентов коагуляционной системы представлено в табл. 1.

Оптические спектры записывались при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) в кюветах толщиной 1,06 мм на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм.

Таблица 1
Соотношение компонентов коагуляционной системы вода – неонол – сульфат натрия для очистки отработанного масла, мас. %

Компонент	№ системы			
	1	2	3	4
Неонол АФ 9-6	0	10	15	20
Сульфат натрия	20	10	5	0
Вода	80			
Расход на сырье, мас. %	10			

Поскольку оптическая плотность отработанного масла больше единицы (рекомендуемые значения оптической плотности составляют 0,2–0,7 [14]), готовили разбавленный раствор (4 мас. %) отработанного масла в гексане (длина волны максимума поглощения $\lambda = 200$ нм), после чего записывали спектры. В состав масла входят три основные группы углеводородов: парафиновые, нафтеновые и ароматические. Парафиновые углеводороды поглощают в области спектра до 250 нм, нафтеновые – в области спектра до 300 нм [15]. Парафиновые и нафтеновые компоненты масла не дают максимум поглощения в области 300–700 нм, и наблюдаемые полосы поглощения обусловлены наличием полициклических ароматических компонентов и продуктов окисления. Соответственно, вклад этих соединений в оптическую плотность характеризует чистоту масла, и изучение спектра в видимой области позволяет дать оценку эффективности очистки отработанного масла. В диапазоне 400–800 нм для исследуемого масла наблюдаются полосы поглощения при длинах волн 577, 640 и 720 нм, в связи с этим изменение оптической плотности образцов контролировали по наиболее интенсивному пику (577 нм).

Сопоставление оптических плотностей отработанного и очищенных при различных температурах масел осуществлялось при концентрации масла в гексане, равной 4 мас. %. Зависимость оптической плотности очищенного масла от состава коагулирующей системы (содержание неонولا АФ 9-6 и сульфата натрия) представлена на рис. 1. Установлено, что с увеличением содержания неонولا АФ 9-6 до 15 мас. % в коагулирующей системе наблюдается снижение оптической плотности очищенных масел независимо от температуры проведения очистки.

Показано, что в случае очистки только водным раствором соли оптическая плотность практически не меняется и составляет 1,2405, 1,2378 и 1,2315 при температурах очистки 40, 55 и 60°C, соответственно. Это свидетельствует о низкой эффективности процесса очистки отработанного масла коагулирующими системами без использования неонولا. Наибольшее снижение оптической плотности наблюдается в случае очистки масла системой, содержащей неонол АФ 9-6 в

количестве 15 мас. %, при температуре очистки 55°C (снижается с 1,3587 до 0,1489).

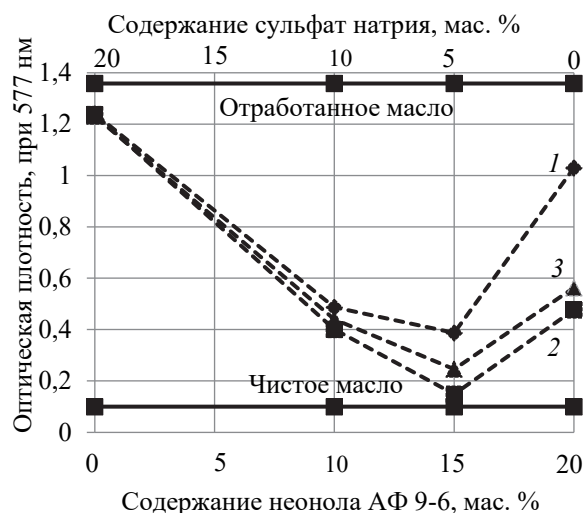


Рис. 1. Зависимость оптической плотности очищенных масел от дозировки коагулирующих компонентов при температурах очистки 40°C (1), 55°C (2) и 60°C (3)

Степень очистки отработанного масла оценивали как отношение разности оптических плотностей отработанного масла до и после очистки к оптической плотности исходного отработанного масла по следующей формуле:

$$K = \frac{D_{o.m} - D_{ч.м}}{D_{o.m}} \cdot 100, \quad (1)$$

где K – степень очистки, %; $D_{o.m}$ – оптическая плотность отработанного масла; $D_{ч.м}$ – оптическая плотность очищенного масла.

Зависимость степени очистки масла от состава коагулянта представлена на рис. 2. В случае применения коагулирующей системы 1, содержащей только водный раствор сульфата натрия, оптическая плотность и степень очистки отработанного масла практически не меняются при изменении температуры очистки (8,70; 8,90 и 9,36%, соответственно при 40, 55 и 60°C). Это свидетельствует о низкой эффективности процесса очистки. В случае очистки масла системой 2, содержащей 10 мас. % неонولا и 10 мас. % сульфата натрия, наибольшая степень очистки наблюдается при температуре 55°C (70,49%).

Степень очистки отработанного масла указанной системой при температурах 40 и 60°C ниже, чем при температуре очистки 55°C и составляет 64,17 и 67,62%, соответственно. Повышение концентрации неонولا до 15 мас. % в коагулирующей системе 3 приводит к увеличению степени очистки до 89,04% при температуре очистки 55°C. При применении коагулирующей системы, содержащей 15 мас. % неонولا и 5 мас. % сульфата

натрия, достигается наибольшая степень очистки вне зависимости от температуры процесса, по сравнению с другими коагулирующими системами. Увеличение концентрации неонла до 20 мас. % в коагулирующей системе 4 приводит к снижению степени очистки отработанного масла до 24,19, 64,90 и 58,56% при температурах процесса 40, 55 и 60 °С, соответственно.

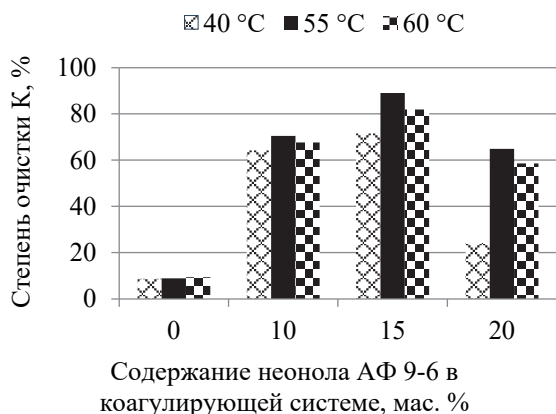


Рис. 2. Зависимость степени очистки отработанного масла от содержания неонла в коагулянте

Механические примеси, содержащиеся в масле, рассеивают свет в видимой области спектра. Для оценки рассеивания в интервале длин волн от 400 до 550 нм проводили аппроксимацию спектров формулой [16]:

$$I = k \cdot \lambda^{-m}, \quad (2)$$

где k – коэффициент, зависящий от материала частиц, их количества, формы и размера; m – показатель, зависящий только от размера частиц.

Результаты сравнения показателя m , определенного по спектрам, и среднего диаметра частиц механических примесей представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика частиц механических примесей в отработанном и очищенных маслах

Образец	m	Средний диаметр, мкм
Чистое масло	8,02	4,55
Отработанное масло	1,32	14,90
Очищенное масло, полученное в результате очистки коагулянтном, содержащим:		
10 мас. % неонла	1,39	14,41
15 мас. % неонла	2,15	12,07
20 мас. % неонла	1,44	14,17

Для сопоставительного анализа в отработанном и очищенных маслах анализировали диаметр частиц механических примесей микроскопическим методом по ГОСТ ИСО 4407–2006 «Чистота

промышленная. Определение загрязненности жидкости методом счета частиц с помощью оптического микроскопа». Суть метода заключается в определении степени загрязненности твердыми частицами масел путем подсчета частиц на поверхности мембранного фильтра. В качестве фильтрующего элемента использовали мембранный фильтр FilterBio PTFE Membrane Filter с размером пор 0,45 мкм. Равные объемы масел разбавляли 20-кратным избытком гексана и фильтровали. После испарения растворителя изучали поверхность фильтра на равномерность распределения частиц без перекрытия. В случае перекрытия частиц друг другом проводили дополнительное разбавление исходной пробы. Изучали не менее 10 областей фильтра равного размера (1,27 мм × 0,97 мм), после чего подсчитывали количество и размер частиц в каждой области. Рассчитывали средний диаметр частиц по следующей формуле [17]:

$$d_{\text{ср}} = \frac{\sum d}{n}, \quad (3)$$

где $d_{\text{ср}}$ – средний диаметр частиц, мкм; $\sum d$ – сумма диаметров частиц, мкм; n – число частиц.

В табл. 2 представлен средний диаметр частиц исследуемых образцов, полученных в результате очистки отработанного масла при температуре 55 °С и коагулирующими системами 2, 3 и 4.

Масло до эксплуатации имеет средний диаметр частиц около 5 мкм и показатель m , характеризующий размер частиц, составляет 8,02. После эксплуатации масла, т. е. в отработанном масле, увеличивается средний диаметр (14,90) частиц по сравнению с маслом до эксплуатации и, соответственно, показатель m уменьшается до 1,32. В очищенном масле, полученном в результате очистки коагулянтном, содержащим 10 и 20 мас. % неонла АФ 9-6 (системы 2 и 4), средний диаметр частиц снижается (до 14,41 и 14,17 мкм) незначительно по сравнению с отработанным маслом, соответственно, показатель m увеличивается не сильно (1,39 и 1,44). В случае применения системы 3, содержащей 15 мас. % неонла, средний диаметр частиц составляет 12,07 мкм и показатель m возрастает до 2,15. Для оценки эффективности коагуляции было проанализировано распределение частиц по количеству и их размерам (рис. 3). В отработанном масле преобладают частицы механических примесей размером до 15 мкм. При коагуляционной очистке масел независимо от состава коагулирующей системы средний размер механических примесей не меняется, но наблюдается снижение их числа.

Применение коагулирующей системы 2 приводит к уменьшению числа частиц в 1,7 раза по сравнению с отработанным маслом. В случае применения системы 3 число частиц снижается в 4,5 раза

по сравнению с отработанным маслом. Повышение содержания неолола до 20 мас. % в системе 4 приводит к уменьшению числа частиц в 1,2 раза.

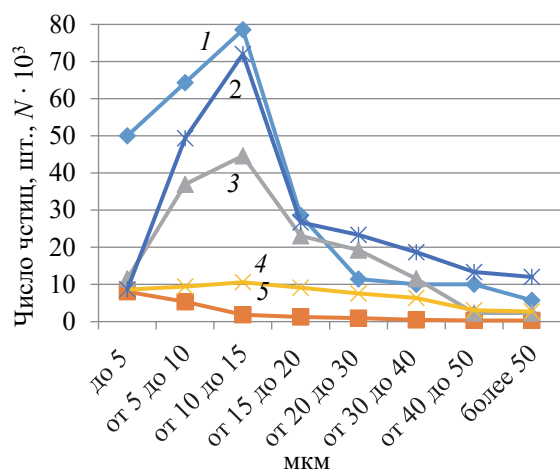


Рис. 3. Распределение частиц механических примесей по размерам в маслах:

1 – отработанное масло; 5 – чистое масло, при температуре очистки 55°C и содержании неолола в коагулянте: 2 – 20 мас. %; 3 – 10 мас. %; 4 – 15 мас. %

Заключение. Показано, что для оценки эффективности очистки масла могут использоваться

оптические методы исследования. Установлено, что содержание загрязнителей (продуктов окисления, полиароматических углеводородов) можно оценить по видимому спектру отработанного масла. Показано, что в процессе очистки отработанного масла методом оптической спектроскопии снижается содержание продуктов окисления, что подтверждается снижением оптической плотности. Определено, что наибольшей эффективностью обладает коагулирующая система, содержащая 15 мас. % неолола и 5 мас. % сульфата натрия, вне зависимости от температуры очистки. Наименьшая оптическая плотность очищенного масла наблюдается в случае использования коагулянта, содержащего неолол АФ 9-6 в количестве 15 мас. %, при температуре 55°C (0,1489). Предложен способ оценки степени очистки отработанного масла по изменению оптической плотности до и после очистки. Показано, что применение коагулянта, содержащего 15 мас. % неолола, приводит к наибольшему снижению числа частиц механических примесей по сравнению с отработанным маслом. Установлено, что наибольшее снижение содержания продуктов окисления и механических примесей наблюдается в случае применения коагулянта, содержащего 15 мас. % неолола и 5 мас. % сульфата натрия.

Список литературы

1. Шилин Б. И. Причины обводнения моторного масла при эксплуатации двигателей транспортно-технологических машин лесного комплекса // *Механика и машиностроение*. 2017. № 48. С. 20–23.
2. Храмцов Н. В., Королев А. Е. Старение моторного масла // *Известия ТулГУ. Технические науки*. 2014. Вып. 4. С. 134–138.
3. Методы выявления возможных причин потери моторным маслом рабочих характеристик / М. Е. Федосова [и др.] // *Труды НГТУ имени Р. Е. Алексеева*. 2014. № 4. С. 267–272.
4. Булавка Ю. А., Мелешко А. В. Анализ эффективности экспресс-тестов для определения срока замены отработанного моторного масла // *Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В*. 2023. № 1. С. 100–107. DOI: 10.52928/2070-1616-2023-47-1-100-107.
5. Пресняков В. А., Каминский Н. С., Петренко С. С. Обоснование периодичности замены моторных масел при эксплуатации автомобиля // *Успехи современной науки и образования*. 2016. Т. 3, № 6. С. 115–117.
6. Суфиянов Р. Ш. Периодичность замены моторных масел // *Colloquium-Journal*. 2019. № 6–2 (30). С. 62–63.
7. Контроль процессов старения моторных масел по изменению их оптических свойств / Б. И. Ковальский [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85, № 11. С. 41–44.
8. Муратаева Г. А., Козлов В. К., Туранов А. Н. О влиянии дисперсионно-коллоидных процессов на спектры видимого диапазона трансформаторного масла // *Проблемы энергетики*. 2010. № 9–10. С. 66–71.
9. Корнева И. П., Синявский Н. Я., Кострикова Н. А. Исследование судовых моторных масел с продуктами износа оптическими методами // *Морские интеллектуальные технологии*. 2022. № 4, ч. 3. С. 72–78.
10. Зеер В. А., Биянов С. Д., Павин А. Ю. Результаты исследования отработанных частично синтетических и синтетических моторных масел // *Фундаментальные исследования*. 2016. № 12. С. 971–979.
11. Синявский Н. Я., Корнева И. П., Кострикова Н. А. Спектры отражения видимого диапазона и колориметрия судовых моторных масел // *Морские интеллектуальные технологии*. 2024. № 3, ч. 1. С. 131–137. DOI: 10.37220/MIT.2024.65.3.033.
12. Кизеветтер Д. В., Резник А. С. Метод измерения спектральных характеристик технических масел // *Оптический журнал*. 2016. Т. 83, № 5. С. 36–42.
13. Фотометрическое определение концентрации примесей в отработанной масле / И. В. Морозов [и др.] // *Аграрный вестник Верхневолжья*. 2016. № 1 (14). С. 61–65.

14. Долгов В. В., Ованесов Е. Н., Щетникович К. А. Фотометрия в лабораторной практике. М.: РМАПО, 2004. 142 с.

15. Инновационное развитие науки: фундаментальные и прикладные проблемы / А. С. Анацкая [и др.]. Петрозаводск: МЦНП «Новая наука», 2021. 412 с.

16. Влияние молекулярного поглощения и дисперсно-коллоидного рассеяния на спектры видимого диапазона трансформаторных масел / В. К. Козлов [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. 2025. № 2 (152). С. 1–9.

17. Домкин К. И., Трусков В. А., Гусев А. М. Физические основы измерения размера частиц // Надежность и качество: труды Междунар. симпози. 2011. Т. 2. С. 256–259.

References

1. Shilin B. I. The reasons for the watering of engine oil during the operation of engines of transport and technological machines of the forest complex. *Mekhanika i mashinostroyeniye* [Mechanics and mechanical engineering], 2017, no. 48, pp. 20–23 (In Russian).

2. Hramcov N. V., Korolev A. E. Aging of engine oil. *Izvestiya TulGU. Tekhnicheskiye nauki* [News of TulSU. Technical sciences], 2014, vol. 4, pp. 134–138 (In Russian).

3. Fedosova M. E., Fedosov A. E., Berdnikov L. A., Il'yanov S. V., Gorbunov K. A., Shishkin A. I. Methods for identifying possible causes of loss of performance characteristics by engine oil. *Trudy NGTU imen. R. E. Alekseyeva* [Proceedings of the NSTU named after R. E. Alekseev], 2014, no. 4, pp. 267–272 (In Russian).

4. Bulavka Yu. A., Meleshko A. V. Analysis of the effectiveness of rapid tests to determine the replacement period of used engine oil. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Polotsk State University], series B, 2023, no. 1, pp. 100–107. DOI: 10.52928/2070-1616-2023-47-1-100-107 (In Russian).

5. Presnyakov V. A., Kaminskij N. S., Petrenko S. S. Justification of the frequency of engine oil replacement during vehicle operation. *Uspekhi sovremennoy nauki i obrazovaniya* [The successes of modern science and education], 2016, vol. 3, no. 6, pp. 115–117 (In Russian).

6. Sufiyarov R. Sh. Frequency of engine oil replacement. *Colloquium-Journal*, 2019, no. 6–2 (30), pp. 62–63 (In Russian).

7. Kovalsky B. I., Vereshchagin V. I., Shram V. G., Bezborodov Yu. N., Sokolnikov A. N. Monitoring of aging processes in motor oils by changing their optical properties. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of materials], 2019, vol. 85, no. 11, pp. 41–44. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-11-41-44 (In Russian).

8. Murataeva G. A., Kozlov V. K., Turanov A. N. On the effect of dispersion-colloidal processes on the spectra of the visible range of transformer oil. *Problemy energetiki* [Energy problems], 2010, no. 9–10, pp. 66–71 (In Russian).

9. Korneva I. P., Sinyavskij N. Ya., Kostrikova N. A. Investigation of marine engine oils with wear products by optical methods. *Morskiye intellektual'nyye tekhnologii* [Marine intelligent technologies], 2022, no. 4 (3), pp. 72–78 (In Russian).

10. Zeer V. A., Biyanov S. D., Pavin A. Yu. The results of the study of used partially synthetic and synthetic motor oils. *Fundamental'nyye issledovaniya* [Basic research], 2016, no. 12, pp. 971–979 (In Russian).

11. Sinyavskij N. Ya., Korneva I. P., Kostrikova N. A. Visible range reflection spectra and colorimetry of marine engine oils. *Morskiye intellektual'nyye tekhnologii* [Marine intelligent technologies], 2024, no. 3 (1), pp. 131–137. DOI: 10.37220/MIT.2024.65.3.033 (In Russian).

12. Kizeveter D. V., Reznik A. S. Method of measuring the spectral characteristics of technical oils. *Opticheskiy zhurnal* [Optical Journal], 2016, vol. 83, no. 5, pp. 36–42 (In Russian).

13. Morozov I. V., Pahotin N. E., Osadchaya T. Yu., Osadchij Yu. P., Markelov A. E. Photometric determination of the concentration of impurities in waste oil. *Agrarnyy vestnik Verkhnevolzh'ya* [Agrarian Bulletin of the Upper Volga region], 2016, vol. 83, no. 1 (14), pp. 61–65 (In Russian).

14. Dolgov V. V., Ovanesov E. N., Shchetnikov K. A. *Fotometriya v laboratornoy praktike* [Photometry in laboratory practice]. Moscow, RMAPO Publ., 2004. 142 p. (In Russian).

15. Anatskaya A. S., Arganchieva D. B., Akhmedov A. T., Bardin V. S., Belousov O. N., Valiullina D. M., Velichko A. I., Giniatullin R. A., Dadayan E. V., Dotsenko Yu. V., Dudenkova N. A., Egorov B. D., Zhdanova Yu. S., Zhigailova L. V., Zagoruiko I. Yu., Ilyasova Yu. K., Kakhkhorov A., Kozlov V. K., Kotova E. G., Kuzmenko V. A., Kurochkina A. V., Lineva E. A., Malozemov O. Yu., Megrikyan I. G., Nefedov A. R., Nefedova Yu. V., Ovchinnikova I. V., Ovchinnikova M. V., Ponikarova V. N., Pchelintswva E. V., Remezo-va I. P., Romanova T. A., Saakova K. R., Savelyeva E. B., Safaraliev N. E., Storozheva A. N., Terekhova O. N., Tikhonova I. V., Turmova E. P., Chagina E. A., Chistyakova O. V., Shubina O. S., Shumilo V. D., Glushchenko V. V. *Innovatsionnoye razvitiye nauki: fundamental'nyye i prikladnyye problemy* [Innovative development of science: fundamental and applied problems]. Petrozavodsk, MTsNP “Novaya nauka” Publ., 2021. 412 p. (In Russian).

16. Kozlov V. K., Valiullina D. M., Giniatullin R. A., Minegaliev I. M. Influence of molecular absorption and disperse-colloidal scattering on the visible range spectra of transformer oil. *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal* [International Scientific Research Journal], 2025, vol. 2 (152), pp. 1–9 (In Russian).

17. Domkin K. I., Trusov V. A., Gusev A. M. The physical basis of particle size measurement. *Nadezhnost' i kachestvo: trudy Mezhdunarodnogo simpoziuma* [Reliability and Quality: proceedings of the International symposium], 2011, vol. 2, pp. 256–259 (In Russian).

Информация об авторах

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

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: shrubok@belstu.by

Information about the authors

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

Shrubok Aliaksandra Olegovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Oil and Gas Processing and Petrochemistry. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shrubok@belstu.by

Поступила 01.04.2025

УДК 665.775.5.038:665.334.94

М. В. Дуброва, А. О. Шрубок

Белорусский государственный технологический университет

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАПСОВОГО МАСЛА НА СТАРЕНИЕ БИТУМА
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

В статье рассмотрены вопросы улучшения долговечности асфальтобетонных покрытий за счет повышения стойкости битума к старению. Цель работы заключалась в изучении процессов старения битума и поиске компонентов битумного вяжущего, обеспечивающих эффективное ингибирование процессов старения. Исследовано термо- и фотоокислительное старение битумного вяжущего, содержащего в качестве пластифицирующего агента рапсовое масло. Установлены закономерности изменения структурно-группового состава вяжущих в процессе термо- и фотоокислительного старения методом ИК-спектроскопии. Показано, что с увеличением длительности ультрафиолетового облучения в битуме накапливаются продукты термоокислительного старения. Это подтверждается возрастанием карбонильного и сульфоксидного индексов вяжущего, характеризующих наличие в битуме кислородсодержащих и сульфоксидных групп. Увеличение содержания рапсового масла в битуме приводит к снижению карбонильного и сульфоксидного индексов, т. е. наблюдается ингибирование процессов термо- и фотоокисления. Показано, что введение рапсового масла в битум позволяет снизить скорость реакции окисления, карбоксилирования и других химических превращений, вызывающих изменение структурно-группового состава вяжущего. Определено, что оптимальной концентрацией рапсового масла для введения в битум с целью ингибирования процессов окисления является 5 мас. %, при этой концентрации наблюдается увеличение стойкости к термоокислительному старению и обеспечиваются необходимые качественные характеристики битумных вяжущих.

Ключевые слова: битумное вяжущее, рапсовое масло, старение, структурно-групповой состав, термоокислительная стабильность, ИК-спектроскопия.

Для цитирования: Дуброва М. В., Шрубок А. О. Изучение влияния рапсового масла на старение битума методом ИК-спектроскопии // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 50–56.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-7.

M. V. Dubrova, A. O. Shrubok

Belarusian State Technological University

**STUDY OF THE INFLUENCE OF RAPESEED OIL ON BITUMEN AGING
BY IR SPECTROSCOPY**

The article considers the issues of improving the durability of asphalt concrete pavements by increasing the resistance of bitumen to aging. The purpose of the work was to study aging of bitumen and to search for components of bitumen binder that provide effective inhibition of aging processes. Thermo- and photo-oxidative aging of bitumen binder containing rapeseed oil as a plasticizing agent has been studied. Regularities in the change in the structural-group composition of binders during thermo- and photo-oxidative aging using IR spectroscopy have been established. It has been shown that with an increase in the duration of ultraviolet irradiation, products of thermo-oxidative aging accumulate in the bitumen. This is confirmed by an increase in the carbonyl and sulfoxide indices of the binder, characterizing the presence of oxygen-containing and sulfoxide groups in the bitumen. An increase in the content of rapeseed oil in bitumen leads to a decrease in the carbonyl and sulfoxide indices, i.e. inhibition of thermo- and photo-oxidation processes is observed. It is shown that introduction of rapeseed oil into bitumen allows to reduce the rate of oxidation reaction, carboxylation and other chemical transformations, leading to the change of structural-group composition of the binder. It is determined that the optimal concentration of rapeseed oil for introduction into bitumen for the purpose of inhibiting oxidation processes is 5% by weight, at this concentration an increase in resistance to thermal-oxidative aging is observed and the necessary quality characteristics of bitumen binders are provided.

Keywords: bitumen binder, rapeseed oil, aging, structural-group composition, thermal-oxidative stability, IR spectroscopy.

For citation: Dubrova M. V., Shrubok A. O. Study of the influence of rapeseed oil on bitumen aging by IR spectroscopy. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 50–56 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-7.

Введение. Известно, что эксплуатационные характеристики и долговечность асфальтобетонных покрытий в основном определяются свойствами вяжущего компонента, в качестве которого чаще всего используют нефтяной битум. Битум в составе асфальтобетонной смеси подвержен воздействию различных атмосферных факторов, таких как перепады температур, взаимодействие с кислородом воздуха, действие ультрафиолетового излучения, источником которого является солнечный свет, в результате чего происходят необратимые изменения первоначально на поверхности материала, но с течением времени они протекают и в более глубоких слоях. Битум – связующий и герметизирующий материал – особенно восприимчив к таким воздействиям. Совокупность данных факторов вызывает так называемое старение битума, в результате чего он теряет свои вяжущие свойства, а это, в свою очередь, приводит к разрушению дорожного покрытия. Ультрафиолетовое излучение (УФ-излучение) интенсифицирует реакции окисления углеводородов битума, что обуславливает накопление в его объеме продуктов окисления и образование конденсированных ароматических структур. В результате фотоокислительного старения в битуме накапливаются карбоновые кислоты, эфиры, алифатические спирты, продукты деструкции и реструктуризации ароматических систем. Исследования старения битума в объеме показали, что превращение ароматических соединений в смолы и асфальтены оказывает влияние на коллоидную стабильность вяжущего [1]. В процессе старения битум теряет свои адгезионные и когезионные свойства, благодаря которым он связывает и обеспечивает структурную целостность асфальтобетонного покрытия при постоянных и переменных нагрузках. Старение битума связано с активным протеканием реакций окисления на поверхности вяжущего и в его объеме. Известно [1], что одним из путей решения данной проблемы является введение в состав битумного вяжущего антиоксидантов, которые могут взаимодействовать с алкильными радикалами, начинающими цепи окисления, предотвращая образование этих цепей, с гидроперекисями, которые представляют радикалы, препятствуя разветвлению окислительных цепей, а также со свободными радикалами типа $RO\cdot$ и $ROO\cdot$ с образованием малоактивных радикалов, неспособных продолжать окислительную цепь. Замедление реакций окисления позволяет обеспечить сохранение качественных характеристик вяжущего в течение длительного времени и тем самым увеличить срок службы асфальтобетонного покрытия. Таким образом, исследования, направленные на изучение процессов термоокисли-

тельного старения битума и поиск компонентов битумного вяжущего, обеспечивающих ингибирование процессов старения, являются актуальными как с научной, так и с практической точек зрения.

Основная часть. Ввиду постепенных изменений вязкоупругих свойств вяжущего, вызванных химическими превращениями в процессе старения, битум приобретает повышенную хрупкость и твердость, что приводит к образованию неровностей и растрескиваний дорожного покрытия. Чрезмерное отвердевание битума, связанное с накоплением продуктов окисления и деструкции, можно уменьшить посредством использования пластифицирующих и омолаживающих агентов, которые из-за своей более низкой вязкости могут способствовать замедлению процессов старения. Для оценки изменения состава битума при термоокислительном старении и облучении УФ-излучением использовали ИК-спектроскопию. Выбор этого метода анализа обусловлен тем, что он позволяет достаточно точно фиксировать характер химических превращений, происходящих в результате старения вяжущего, посредством сравнительной оценки содержания в битуме определенных функциональных групп. В ряде работ [2–4] показано, что биомасла и продукты их переработки могут использоваться в качестве пластифицирующих и восстанавливающих агентов, замедляющих старение битумных вяжущих, а следовательно, способствующих увеличению срока службы дорожного полотна. Такими компонентами могут выступать биокomпоненты из доступного технического растительного сырья или биотходы из различных отраслей промышленности.

Целью данного исследования являлось изучение влияния добавок рапсового масла в битум на его фото- и термоокислительное старение.

В качестве объектов исследования были изучены битумные вяжущие, полученные путем смешения битума марки БНД 70/100 с рапсовым маслом в количестве 5, 10 мас. %. Перемешивание осуществлялось с помощью лопастной мешалки (600 об/мин) при $140 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Характеристика битума марки БНД 70/100 представлена в табл. 1. На рис. 1 приведен ИК-спектр битума, на котором явно выражены пики полос поглощения при 2852, 2922 и 2950 см^{-1} , соответствующие колебаниям C–H-связей в алканах, алкенах и ароматических соединениях.

Таблица 1

Характеристика битума

Характеристика	Значение
Пенетрация при 25°C , 0,1 мм	73
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	49,5
Температура хрупкости, $^\circ\text{C}$	–20,3

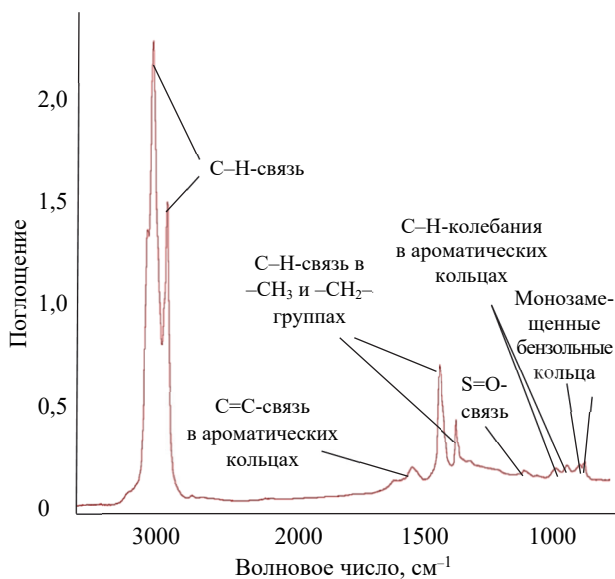


Рис. 1. ИК-спектр битума

Валентные колебания $C=C$ -группы в области 1600 см^{-1} указывают на наличие ароматических колец. Пики в области $1350\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями связей $C-H$ в метильных $-CH_3$ и метиленовых $-CH_2-$ группах. Пик полосы поглощения при 1030 см^{-1} свидетельствует о наличии связи $S=O$ сульфоксидных групп.

Пики полос поглощения в области $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектре битума связаны с колебаниями ароматических структур и деформационными колебаниями связи $C-H$. Пики в области $700\text{--}750$, 812 , 868 см^{-1} указывают на наличие моно- и дизамещенных бензольных колец.

Рапсовое масло – это растительное масло, получаемое из семян рапса, состоящее преимущественно из мононенасыщенных жирных кислот и триглицеридов – сложных эфиров жирных кислот. В Республике Беларусь рапсовое масло является возобновляемым и дешевым источником сырья, которое широко используется в производстве биодизеля, поверхностно-активных веществ, эпоксицированных масел, красок и лаков, а также в качестве смазочного и пластифицирующего агента. Рапсовое масло ввиду своего состава и доступности может рассматриваться как потенциальный компонент для улучшения качественных характеристик битума. На рис. 2 приведен ИК-спектр используемого рапсового масла.

Пики полос поглощения в области $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ присущи ненасыщенным связям $C=C$ жирных кислот (олеиновой, линолевой и линоленовой) рапсового масла. Пики в области 2925 и 2854 см^{-1} связаны с валентными колебаниями $C-H$ -связей в метиленовых $-CH_2-$ и метильных $-CH_3$ -группах. Пик при длине волны 1745 см^{-1} соответствует валентным колебаниям карбонильной группы $C=O$ сложных эфиров, которые являются

основным компонентом триглицеридов. Пик в области 1465 см^{-1} указывает на деформационные колебания $C-H$ -связей в метиленовых группах, а при 1165 см^{-1} – на валентные колебания $C-O$ -связей в сложноэфирных группах. Пик около 722 см^{-1} соответствует колебаниям $C-H$ -связей в длинных углеводородных цепях жирных кислот.

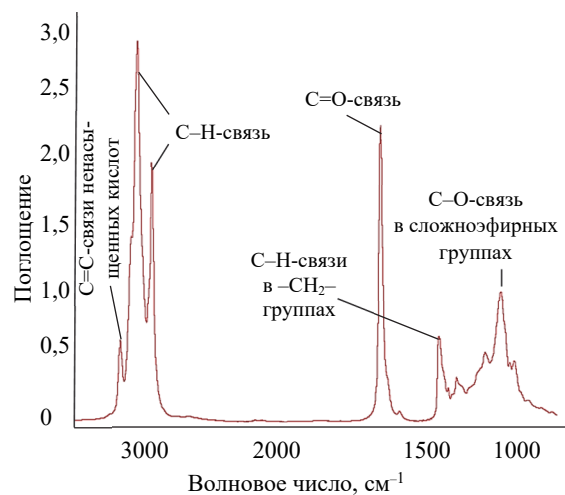


Рис. 2. ИК-спектр рапсового масла

Традиционным методом оценки способности битума к термоокислительному старению является определение изменения его свойств после прогрева. Прогрев битума осуществляли в соответствии с ГОСТ 18180–72 от 01.12.2009 «Битумы нефтяные. Метод изменения массы массы после прогрева» следующим образом: навеску битума заливали в чашки и устанавливали на горизонтальную решетку нагретого сушильного шкафа. Прогрев битума продолжали в течение 5 ч при температуре 163°C . Оценку фотохимического старения битума выполняли так: навеску битума заливали в чашки Петри таким образом, чтобы слой битума в чашке составлял $8\text{--}10\text{ мм}$, и устанавливали под источник ультрафиолетового излучения. Влияние УФ-излучения на битум оценивали по изменению его свойств и структурно-группового состава после облучения в течение 24, 48 и 96 ч. Структурно-групповой состав определяли по ИК-спектрам, снятым в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 в тонкой пленке методом на просвет на кристалле бромиды калия. Для усредненной молекулы битума устанавливали площади полос поглощения (S) при длинах волн 725 , 745 , 815 , 864 , 1030 , 1380 , 1465 , 1600 , 1700 , 2862 , 2923 , 2953 см^{-1} . Сумму площадей пиков полос поглощения рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} \sum S = & S_{725} + S_{725} + S_{815} + S_{864} + \\ & + S_{1030} + S_{1380} + S_{1465} + S_{1600} + \\ & + S_{1700} + S_{2862,2923,2953}. \end{aligned} \quad (1)$$

Оценку условного содержания углеводородных компонентов определенной структуры проводили путем расчета спектральных коэффициентов, являющихся отношением площадей пиков полос поглощения при длинах волн 725, 745, 815, 1380, 1465 см^{-1} , которые характерны для деформационных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связи ароматического кольца (1600 см^{-1}), неплоских деформационных колебаний $-\text{CH}_3$ - и $-\text{CH}_2$ - групп (1380 и 1465 см^{-1}), деформационных колебаний метиленовых групп в алкильных фрагментах, содержащих не менее четырех атомов углерода (725 см^{-1}).

Для оценки влияния вводимого рапсового масла на структурно-групповой состав получаемых вяжущих рассчитывали следующие коэффициенты:

– карбонильный индекс

$$C_{\text{карб.}} = \frac{S_{1700}}{\sum S}; \quad (2)$$

– коэффициент ароматичности

$$C_{\text{аром.}} = \frac{S_{1600}}{\sum S}; \quad (3)$$

– сульфоксидный индекс

$$C_{\text{сульф.}} = \frac{S_{1030}}{S_{1380} + S_{1600}}; \quad (4)$$

– коэффициент разветвленности алканов

$$C_{\text{разветвл.}} = \frac{S_{1380}}{S_{725}}. \quad (5)$$

Известно [5–8], что степень старения битумных вяжущих в составе асфальтобетонных покрытий можно охарактеризовать по содержанию в них карбонильных и сульфоксидных функциональных групп. После выдерживания в течение 5 ч при повышенной температуре в битуме наблюдается увеличение карбонильного и сульфоксидного индекса в 4,6 и 1,4 раза по сравнению с исходным битумом, что указывает на развитие реакций термоокислительного старения. Также отмечается возрастание индекса ароматичности в 2 раза, что

говорит об образовании ароматических структур в результате реакций окисления и сшивания. Наблюдаемые изменения могут быть объяснены активным протеканием реакций окисления и карбоксилирования, что приводит к образованию и накоплению в битуме новых карбоксильных и сульфоксидных соединений. Образцы вяжущего, содержащие рапсовое масло в количестве 5 и 10 мас. %, также подвергались термоокислению в течение 5 ч с целью установления закономерностей влияния масла на скорость протекания реакций окисления в битуме. Было установлено, что введение рапсового масла в битум позволяет снизить скорость реакции окисления, карбоксилирования и другие химические превращения, приводящие к изменению структурно-группового состава вяжущего (табл. 2). При введении рапсового масла в битум в количестве 5 % мас. карбонильный индекс и индекс ароматичности снижается в 4 и 2 раза соответственно, при этом изменение сульфоксидного индекса практически не наблюдается.

Увеличение концентрации рапсового масла в битуме до 10 мас. % способствует снижению карбонильного индекса и индекса ароматичности вяжущего в 3,5 и 2 раза соответственно. Таким образом, продемонстрировано, что рапсовое масло в составе битумного вяжущего оказывает ингибирующий эффект на процессы термоокислительного старения.

В работах [9–13] продемонстрировано, что битумы с высоким содержанием разветвленных алканов проявляют хорошую устойчивость к механическому и термическому воздействию, а следовательно, меньше подвержены процессам старения. Было установлено, что после выдерживания битума при повышенной температуре коэффициент разветвленности алканов незначительно уменьшается в 1,5 раза (табл. 2). Битумные вяжущие, содержащие рапсовое масло в количестве 5 и 10 мас. %, обладают более высокими коэффициентами разветвленности алканов по сравнению с чистым битумом (в 1,5 и 1,4, раза соответственно), что подтверждает устойчивость полученных вяжущих к температурным воздействиям окружающей среды.

Таблица 2

Изменение структурно-группового состава битумов после старения

Показатель	Битум		Битум + рапсовое масло 5 мас. %		Битум + рапсовое масло 10 мас. %	
	Продолжительность термоокисления, ч					
	0	5	0	5	0	5
Коэффициент ароматичности, $\times 10^{-2}$	1,8	3,9	2,5	2,0	1,8	1,9
Карбонильный индекс, $\times 10^{-3}$	7,2	33,0	16,0	8,0	11,0	9,6
Сульфоксидный индекс, $\times 10^{-2}$	21,0	30,0	28,0	24,0	29,0	25,0
Коэффициент разветвленности алканов	2,6	1,7	2,2	2,4	2,5	2,4

Таблица 3

Изменение структурно-группового состава битумов после УФ-облучения

Показатель	Битум				Битум + рапсовое масло 5 мас. %				Битум + рапсовое масло 10 мас. %			
	Продолжительность УФ-облучения, ч											
	0	24	48	96	0	24	48	96	0	24	48	96
Коэффициент ароматичности, $\times 10^{-2}$	1,8	3,7	3,0	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8	1,3	1,6	2,2
Карбонильный индекс, $\times 10^{-3}$	7,0	25,0	22,0	16,0	16,0	15,0	11,0	10,0	11,0	5,0	6,0	13,0
Сульфоксидный индекс, $\times 10^{-2}$	21,0	24,0	24,0	27,0	28,0	15,0	13,0	23,0	29,0	10,0	9,0	23,0

В условиях эксплуатации дорожного полотна изменение свойств вяжущего также происходит под действием УФ-излучения. Исследование влияния УФ-излучения на структурно-групповой состав битума выявило, что с увеличением времени воздействия ультрафиолетового излучения наблюдается рост карбонильного индекса, а это свидетельствует об образовании и накоплении в битуме веществ с реакционноспособными группами, способными к дальнейшему окислению (табл. 3).

Установлено, что введение рапсового масла в битумное вяжущее оказывает влияние на скорость изменения карбонильного индекса. При введении масла в количестве 10 мас. % в битум наблюдается снижение карбонильного индекса вяжущего в 3,7 раза по сравнению с битумом, не содержащим рапсовое масло. Это свидетельствует о том, что присутствие рапсового масла в битуме снижает скорость его окисления.

Изменение карбоксильного индекса, вероятно, обусловлено химическим составом рапсового масла: ненасыщенные жирные кислоты и их сложные эфиры взаимодействуют с образующимися в процессе окисления битума свободными радикалами. Установлено, что оптимальная концентрация рапсового масла в битуме составляет 5 мас. %, так как при этой концентрации наблюдается ингибирование процессов окисления, что подтверждается снижением количества карбонильных групп в 1,5 раза в битумном вяжущем как при воздействии высоких температур, так и при длительном УФ-облучении.

В процессе фотохимического старения с увеличением продолжительности облучения наблюдается возрастание сульфоксидного индекса. Это обусловлено накоплением в нефтяном битуме сульфоксидных групп, выступающих источником свободных радикалов, которые интенсифицируют процессы окисления, что, в свою очередь, приводит к старению и ухудшению качественных характеристик битумного вяжущего.

Введение масла в количестве 5 мас. % в битум приводит к уменьшению сульфоксидного

индекса в 1,6 раза после 24 ч УФ-облучения и в 2 раза – через 48 ч. Ингибирующее действие рапсового масла, вероятно, обусловлено образованием положительно заряженного сульфониевого иона при взаимодействии жирных кислот рапсового масла с кислородом сульфоксидной группы [14, 15].

Закключение. Исследование термо- и фотоокислительного старения битумного вяжущего, содержащего рапсовое масло, показало возможность применения его как компонента, ингибирующего процессы старения в битуме. Закономерности изменения структурно-группового состава вяжущих в процессе термо- и фотоокислительного старения определены методом ИК-спектроскопии. Установлено, что в ходе данных процессов в битуме накапливаются продукты окисления.

При старении битума на его ИК-спектрах наблюдается возрастание карбонильного и сульфоксидного индексов, характеризующих наличие в битуме кислородсодержащих и сульфоксидных групп. Увеличение содержания рапсового масла в битуме приводит к снижению карбонильного и сульфоксидного индексов, т. е. наблюдается ингибирование процессов термо- и фотоокисления. Показано, что введение рапсового масла в битум позволяет снизить скорость реакции окисления, карбоксилирования и других химических превращений, приводящих к изменению структурно-группового состава вяжущего. Определено, что оптимальной концентрацией рапсового масла для введения в битум с целью ингибирования процессов окисления считается 5 мас. %, при этой концентрации наблюдается возрастание стойкости к термоокислительному старению, а также обеспечиваются необходимые качественные характеристики и битумных вяжущих.

Работа выполнена в рамках государственного задания 6.6 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы, конструкции, технологии», подпрограмма 8.6 «Строительные материалы, конструкции, технологии» (2021–2025 гг.).

Список литературы

1. Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review / R. Tauste [et al.] // Construction and Building Materials. 2018. No. 192. P. 593–609.

2. Performance evaluation of aged asphalt rejuvenated with various bio-oils based on rheological property index / J. Wang [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. 2023. No. 385. P. 135593.
3. Review on the properties and mechanisms of asphalt modified with bio-oil and biochar / X. Zhou [et al.] // *Journal of Road Engineering*. 2024. No. 4. P. 421–432.
4. Performance of waste plastic bio-oil as a rejuvenator for asphalt binder / N. Sabzoi [et al.] // *Science of The Total Environment*. 2022. No. 828. P. 154489.
5. Слепцова О. В., Нгуен Ф. Н. Старение битума под действием ультрафиолетового излучения // *Дорожно-строительные материалы*. 2015. № 3. С. 39–41.
6. Гордеева И. В. Исследование процесса старения битумных вяжущих методом ИК-Фурье-спектроскопии // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2020. № 1. С. 23–30.
7. Saannibe C., Pavoine A., Chailleux E. Evaluation of the potential use of waste sunflower and rapeseed oils-modified natural bitumen as binders for asphalt pavement design // *International Journal of Pavement Research and Technology*. 2016. No. 9. P. 368–375.
8. Zaumanis M., Malick R., Frank R. Evaluation of different recycling agents for restoring aged asphalt binder and performance of 100% recycling asphalt // *Materials and structures*. 2014. No. 48. P. 2475–2488.
9. Petersen J. Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: State of the art // *Transportation Research Record*. 1984. No. 999. P. 13–30.
10. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 145, no. 1–2. P. 42–82.
11. Petersen J., Harnsberger P. Asphalt aging: Dual oxidation mechanism and its interrelationships with asphalt composition and oxidative age hardening // *Transportation Research Record*. 1998. No. 1638. P. 47–55.
12. Yen T. Structure of petroleum asphaltene and its significance // *Energy Sources*. 1974. Vol. 1, no. 4. P. 447–463.
13. Herrington P. R., Alabaster D. J. Oxidation of bitumen: Molecular characterization and influence on rheological properties // *Energy & Fuels*. 2008. No. 22. P. 2596–2605.
14. Zhang H., Yu J., Wu S. Effect of waste cooking oil on the properties of aged bitumen // *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2012. No. 24. P. 746–750.
15. Investigation on physical properties of waste cooking oil – Rejuvenated bitumen binder / H. Asli, [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2012. Vol. 37. P. 398–405.

References

1. Tauste R., Moreno-Navarro F., Sol-Sánchez M., Rubio-Gámez M. C. Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review. *Construction and Building Materials*, 2018, no. 192, pp. 593–609.
2. Wang J., Songtao L., Liu J., Peng X., Lu W., Wang Z., Xie N. Performance evaluation of aged asphalt rejuvenated with various bio-oils based on rheological property index. *Journal of Cleaner Production*, 2023, no. 385. P. 135593.
3. Zhou X., Zhang Z., Wang H., Chen M., Wu S., Xu S., Zhou X., Ran M., Li L., Lu G., Ma Z. Review on the properties and mechanisms of asphalt modified with bio-oil and biochar. *Journal of Road Engineering*, 2024, no. 4, pp. 421–432.
4. Sabzoi N., Humair A. B., Muhammad Jamal, Srinivasan M., Filippo G. Performance of waste plastic bio-oil as a rejuvenator for asphalt binder. *Science of The Total Environment*, 2022, no. 828. P. 154489.
5. Sleptsova O. V., Nguyen F. N. Aging of bitumen under the action of ultraviolet radiation. *Dorozhno-stroitel'nyye materialy* [Road Construction Materials], 2015, no. 3, pp. 39–41 (In Russian).
6. Gordеева И. В. Study of the aging process of bitumen binders by FT-IR spectroscopy. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technology], 2020, no. 1, pp. 23–30 (In Russian).
7. Saannibe C. S., Pavoine A., Chailleux E. Evaluation of the potential use of waste sunflower and rapeseed oils-modified natural bitumen as binders for asphalt pavement design. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 2016, no. 9, pp. 368–375.
8. Zaumanis M., Malick R. B., Frank R. Evaluation of different recycling agents for restoring aged asphalt binder and performance of 100% recycling asphalt. *Materials and structures*, 2014, no. 48, pp. 2475–2488.
9. Petersen J. C. Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: State of the art. *Transportation Research Record*, 1984, no. 999, pp. 13–30.
10. Lesueur D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, vol. 145, no. 1–2, pp. 42–82.
11. Petersen J. C., Harnsberger P. M. Asphalt aging: Dual oxidation mechanism and its interrelationships with asphalt composition and oxidative age hardening. *Transportation Research Record*, 1998, no. 1638, pp. 47–55.
12. Yen T. F. Structure of petroleum asphaltene and its significance. *Energy Sources*, 1974, vol. 1, no. 4, pp. 447–463.

13. Herrington P. R., Alabaster D. J. Oxidation of bitumen: Molecular characterization and influence on rheological properties. *Energy & Fuels*, 2008, no. 22, pp. 2596–2605.
14. Zhang H., Yu J., Wu S. Effect of waste cooking oil on the properties of aged bitumen. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2012, vol. 24, pp. 746–750.
15. Asli H., Ahmadinia E., Zargar M., Karim M. Investigation on physical properties of waste cooking oil – Rejuvenated bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 2012, no. 37, pp. 398–405.

Информация об авторах

Дуброва Мария Владимировна – аспирант кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: mdubrova69@gmail.com

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: shrubok@belstu.by

Information about the authors

Dubrova Maryia Vladimirovna – 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: mdubrova69@gmail.com

Shrubok Aliaksandra Olegovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Prifessor, the Department of Oil and Gas Processing and Petroleum Chemistry. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shrubok@belstu.by

Поступила 24.02.2025

УДК 004.056:655.3.026.7

М. А. Зильберглейт¹, Н. П. Мидуков², С. К. Грудо¹, И. В. Николайчик¹¹Белорусский государственный технологический университет²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
(Российская Федерация)**ПРИМЕНЕНИЕ КОСОПАДАЮЩЕГО СВЕТА ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ БУМАГ**

Известен способ анализа поверхности бумаги при использовании косопадющего света. Ранее было показано, что такой подход дает больше информации, чем при использовании прямого света, падающего на бумагу. В настоящем исследовании были применены данные, полученные при анализе изображений с использованием косопадющего света (оптический анализатор «Регула») для двух типов бумаги: бумага марки Clairefontaine и бумага для офсетной печати. Анализатор «Регула» дает возможность получать цифровой файл изображения в системе RGB. Такой подход позволяет решить ряд задач, связанных с идентификацией бумажных материалов. Обработка изображений проводилась с применением технологий, основанных на методах распознавания образов. В качестве дескрипторов использовались характеристики яркости, стандартного отклонения, минимального значения яркости, коэффициентов асимметрии и эксцесса гистограммы яркости. В качестве стандартных методов обработки информации были выбраны методы дискриминационных вероятностей нейронных сетей и метод главных компонент. В результате применения дискриминационного анализа, вероятностных нейронных сетей и методов главных компонент для обучения на 20 образцах (по 10 для каждого типа бумаги) было установлено, что использование этих методов позволило достичь точности обучения, равной 85–100%.

Ключевые слова: косопадющий свет, бумага, методы распознавания образов, яркость.

Для цитирования: Зильберглейт М. А., Мидуков Н. П., Грудо С. К., Николайчик И. В. Применение косопадющего света при идентификации бумаг // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (295). С. 57–64.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-8.

M. A. Zilbergleyt¹, N. P. Midukov², C. K. Grudo¹, I. V. Nikolaichik¹¹Belarusian State Technological University

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (Russian Federation)

APPLICATION OF OBLIQUE LIGHT IN IDENTIFICATION OF PAPER

There is a known method for analyzing the surface of paper using oblique light. Earlier it was shown that this approach allows you to get much more information than when obtaining direct light falling on paper. In this study, the data obtained during the analysis of images using oblique light (optical analyzer “Regula”) for two types of paper were used: Clairefontaine paper and offset printing paper. The analyzer “Regula” allows you to obtain a digital image file in the RGB system. This approach allows you to solve a number of problems related to the identification of paper materials. Image processing was carried out using technologies based on pattern recognition methods. The luminance, standard deviation, minimum luminance value, skewness coefficients, and excess values of the luminance histogram were used as descriptors. The methods of discriminatory probabilities of neural networks and principal component methods were used as standard methods of information processing. As a result of the use of discriminatory analysis, probabilistic neural networks and the principal component method for training on 20 samples (10 for each type of paper), it was found that the use of these methods made it possible to achieve a training accuracy of 85–100%.

Keywords: oblique light, paper, pattern recognition methods, brightness.

For citation: Zilbergleyt M. A., Midukov N. P., Grudo C. K., Nikolaichik I. V. Application of oblique light in identification of paper. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 57–64 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-8.

Введение. Одним из наиболее многообещающих методов, используемых для повышения надежности идентификации, стало применение косопадющего света. Этот метод основывается на анализе взаимодействия света с веществом, что дает возможность выявлять уникальные характеристики бумаги и защищенных элементов,

таких как водяные знаки, микропечать и другие защищенные признаки, которые не удастся обнаружить при использовании световых потоков в более привычных спектрах. Наоборот, косопадющий свет позволяет оправдывать его применение на ряде элементов, охраняемых и признанных флагманскими.

Метод косопadaющего света не только позволяет обнаруживать подделки, но и дает возможность всесторонне анализировать оригинальные документы. Например, его применение может помочь в обнаружении множества изменений. Исправления или даже небольшие изменения в текстах либо изображениях можно с высокой вероятностью выявить с помощью косопadaющего света. Этот метод также позволяет проверять, действительно ли имеется та или иная охранная подпись, не нарушая целостности проверяемого документа, что особенно важно для паспортов, виз, финансовых документов, сертификатов и других бумаг, в которых наличие или отсутствие даже малозаметного изменения может повлечь за собой серьезные последствия.

Помимо этого, использование косопadaющего света может быть объединено с рядом других технологий, например с компьютерным зрением и машинным обучением, чтобы создать более совершенные системы идентификации. Данные системы могут легко и быстро анализировать изображения документов и выявлять в них признаки подтасовки.

Введение косопadaющего света в практику проверки документов не только улучшает качество идентификации, но и способствует повышению уровня безопасности в целом. Это особенно важно в условиях растущей угрозы мошенничества и подделок, когда традиционные методы не всегда способны обеспечить необходимую защиту. В данной работе будет рассмотрено применение оптических методов в идентификации бумаги, их преимущества и недостатки, а также примеры успешного использования в различных областях (банки, государственные учреждения и правоохранительные органы). Анализ существующих технологий и методов позволит глубже понять, как косопadaющий свет может стать важным инструментом в обеспечении безопасности и достоверности документов, а также в борьбе с мошенничеством.

Методы распознавания образов, особенно те, которые основаны на физических характеристиках, предлагают многообещающие решения для идентификации бумаги. Они анализируют такие параметры, как текстуру, плотность, цвет и другие физические свойства бумаги. Позволяют не только классифицировать бумагу по типам и качеству, но и выявлять подделки, что особенно актуально в условиях современного рынка, где фальсификация продукции становится все более распространенной.

Системы распознавания образов, использующие физические методы, могут включать в себя как традиционные подходы, например визуальный анализ, так и современные технологии, основанные на машинном обучении и нейронных сетях.

Данные технологии позволяют автоматизировать процесс идентификации, значительно повышая как скорость, так и точность классификации бумаги. Например, алгоритмы машинного обучения можно научить распознавать образы в больших наборах данных образцов бумаги, что позволяет разрабатывать сложные модели, предсказывающие тип бумаги на основе ее физических характеристик. Более того, применение физических методов в распознавании образов выходит за рамки простой идентификации. Она охватывает ряд аналитических методов, включая спектроскопию, микроскопию и технологии визуализации, которые обеспечивают более глубокое понимание свойств материала бумаги. Эти отличные от простого распознавания образы, в которых закодирована информация о материале, полезны не только для идентификации, но и способствуют лучшему пониманию состава бумаги и ее потенциальному применению.

Таким образом, исследование методов идентификации бумаги с использованием физического распознавания образов открывает новые горизонты для повышения эффективности обработки информации, включая защиту от подделок. В представленной статье мы подробно рассмотрим метод оптического анализа, применяемый в распознавании образов бумаги, а также обсудим ряд методов обработки данных, которые способствуют улучшению точности и надежности идентификации.

Следует отметить, что, начиная примерно с 2020 г. число публикаций по применению упомянутых ранее информационных технологий в бумажной и полиграфической отрасли резко возросло. Мы приводим лишь небольшое число источников, относящихся к данной тематике.

В источнике [1] представлен новый подход к идентификации бумаги, основанный на гибридных признаках. Этот метод сочетает в себе характеристики текстуры, извлеченные из изображений с использованием матрицы совпадений серого уровня (GLCM) и сверхточной нейронной сети (CNN), с дополнительным набором признаков, также полученных с помощью CNN на тех же изображениях. Авторы применили предложенный метод для классификации семи основных марок бумаги, доступных на корейском рынке, и достигли точности 97,66%. Результаты подтверждают эффективность данного метода для визуального осмотра бумажной продукции и подчеркивают его потенциал в раскрытии уголовных дел, связанных с подделкой документов.

Zhang и соавторы [2] предложили новый метод извлечения текстурных признаков, основанный на мере направления и алгоритме слияния матрицы совпадения уровней серого (GLCM). Этот метод использует GLCM для извлечения значений текстурных признаков изображения и

интегрирует весовой коэффициент, вводимый мерой направления, для получения окончательного текстурного признака. В рамках экспериментов по классификации изображений дистанционного зондирования с высоким разрешением был применен классификатор опорной векторной машины (SVM) с алгоритмом слияния меры направления и матрицы совпадения уровней серого. Для оценки результатов классификации использовались как качественные, так и количественные методы. Экспериментальные данные показали, что извлечение текстурных признаков на основе алгоритма слияния обеспечило лучшее распознавание изображений, а точность классификации значительно возросла.

В источнике [3] рассматривается использование элементного состава, определенного с помощью масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), для характеристики бумаги. Образцы широко применяемой офисной бумаги (белая, формат А4, массовая нагрузка 80 г/м²) из семнадцати различных источников были проанализированы на предмет их элементного состава после микроволнового разложения в растворе азотной кислоты и перекиси водорода. В результате были установлены пределы обнаружения, инструментальная точность и потенциальные матричные помехи для 23 наиболее распространенных элементов, обнаруженных в бумаге, определена изменчивость распределения этих элементов в стопке бумаги. Девять элементов (Na, Mg, Al, Mn, Sr, Y, Ba, La и Ce) были выбраны в качестве подходящих дискриминаторов, поскольку их концентрации были достаточно высокими и однородными. Все семнадцать документов можно было различить с помощью статистических *t*-тестов (99% достоверности), используя только две из этих элементных концентраций (Mn и Sr). Итоги также представлены с применением тройных диаграмм, которые используют три межэлементные ассоциации для отображения различий в составе бумаги. Четыре отдельные партии одной линии продукции с одного и того же завода, произведенные с ежемесячными интервалами, также были различены путем использования элементных концентраций. Три неизвестных образца, выбранных случайным образом из семнадцати бумаг, были правильно идентифицированы по их элементному составу; два неизвестных образца из четырех партий были идентифицированы аналогичным образом. Результаты показывают, что элементный анализ с применением ИСП-МС обеспечивает эффективную и надежную методику для различения бумаги для документов.

Jang с соавторами [4] использовали ближнюю инфракрасную спектроскопию (NIR) в сочетании с многомерными статистическими методами

для подтверждения возможности классификации ханджи (вид бумаги) на основе различных типов сырья. Бумаги ханджи были изготовлены из бумажной шелковицы, кулинарных агентов и слизи. Всего с помощью NIR было собрано 60 спектров ханджи, которые затем сгруппировали в три категории: контроль, бумажная шелковица, тип слизи на основе каждого из типов сырья, содержащегося в ханджи. Для классификации типов ханджи использовались три различных алгоритма классификации – дискриминантный анализ с применением частичных наименьших квадратов (PLS-DA), опорные векторные машины (SVM) и метод случайной функции (RF). Наилучшие показатели классификации материалов ханджи были получены, при анализе образцов ханджи в соответствии с типом бумажной шелковицы, где точность прогнозирования PLS-DA, SVM и RF составила 100%, 100% и 98% соответственно. Эти результаты свидетельствуют о том, что NIR в сочетании с многомерными статистическими методами можно использовать для классификации материалов ханджи.

В источнике [5] анализируется возможность применения инфракрасной спектроскопии в сочетании с алгоритмами машинного обучения для классификации копировальной бумаги. Был собран набор данных, содержащий 140 инфракрасных спектров образцов копировальной бумаги. Модели классификации, используемые в этом исследовании, включают частичный дискриминантный анализ наименьших квадратов, машину опорных векторов и К-ближайших соседей. Основные выводы показывают, что модель классификации, основанная на применении ИК-спектроскопии с ослабленным полным отражением, продемонстрировала хорошие характеристики.

Использование разнообразных физических методов для заявленных выше целей можно также найти в источниках [6–15].

Целью исследования являлось применение ко-сопадающего света при идентификации бумаги.

Предметом исследования выступали закономерности, связывающие оттенки серого цвета, с идентификационными признаками изучаемых бумаг.

Объектом исследования была выбрана бумага марки Clairefontaine и бумага для офсетной печати.

Основная часть. Оптические исследования образцов бумаги осуществлялись на приборе контроля подлинности документов «Регула» 4325.

В качестве образцов использовались импортная бумага Clairefontaine – 80 г/м² и бумага для офсетной печати – 60 г/м². Количество экспериментальных точек составило 20 (по 10 для каждого объекта).

Примеры изображения образцов приведены на рис. 1.

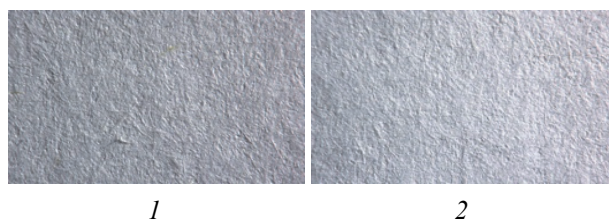


Рис. 1. Изображение образцов бумаги в правом косопадющем свете:

1 – бумага Clairefontaine; 2 – офсетная бумага

Методы анализа:

1) вероятностный нейронный сетевой классификатор (PNN), который осуществляет непараметрический метод для классификации наблюдений в одну из g групп на основе p наблюдаемых количественных переменных. Вместо того чтобы делать какие-либо предположения о характере распределения переменных внутри каждой группы, он строит непараметрическую оценку функции плотности каждой группы в желаемом месте на основе соседних наблюдений из этой группы. Оценка строится с использованием окна Парзена, которое взвешивает наблюдения из каждой группы в соответствии с их расстоянием от указанного местоположения. Наблюдения назначаются группам на основе произведения трех факторов: оценочная функция плотности в окрестности точки, априорные вероятности принадлежности к каждой группе, затраты на неправильную классификацию случаев, принадлежащих данной группе;

2) дискриминантный анализ – статистический метод, используемый для различения и прогнозирования членства в группах на основе нескольких предикторных переменных. Он особенно эффективен в областях распознавания образов, машинного обучения и классификации данных, предлагает надежную математическую основу для

прогнозирования категориальных результатов. Понимая его основные принципы, такие как вычисление дискриминантной функции и оценка ее точности, можно значительно улучшить аналитические возможности в различных областях исследований и приложений. В данном исследовании применялся линейный дискриминантный анализ (LDA), или анализ дискриминантной функции, – это обобщение линейного дискриминанта Фишера, метода, используемого в статистике и других областях для поиска линейной комбинации признаков, характеризующей или разделяющей два либо более классов объектов или событий;

3) метод главных компонент – метод, основная цель которого заключается в том, чтобы преобразовать многомерные данные в более низкоразмерное пространство, сохраняя при этом как можно больше информации. В результате сокращается количество признаков в наборе данных, что может значительно ускорить процесс обучения классификаторов и уменьшить риск переобучения. Это особенно полезно в случаях, когда исходные данные имеют высокую размерность и много коррелирующих признаков. Снижение размерности с помощью метода главных компонент также позволяет визуализировать данные в 2D- или 3D-системах, что может помочь в понимании структуры данных и выявлении кластеров. Это, в свою очередь, важно для задач классификации и идентификации.

В качестве параметров были выбраны яркость в градациях серого, среднеквадратичное отклонение, асимметрия и эксцесс гистограммы распределения яркости.

В табл. 1 приведены исходные данные для об-счета, основанные на значениях яркости, стандартного отклонения, минимальной яркости, асимметрии и эксцесса, полученных из гистограммы яркости.

Таблица 1

Показатели, использованные для классификации бумаги

Бумага Clairefontaine					Бумага для офсетной печати				
яркость	стандартное отклонение	минимальная яркость	коэффициент асимметрии	эксцесс	яркость	стандартное отклонение	минимальная яркость	коэффициент асимметрии	эксцесс
164,597	29,739	74	0,217	–0,292	155,358	23,869	73	0,472	0,054
162,918	28,998	70	0,303	–0,200	163,915	20,182	77	0,384	0,043
184,344	24,808	86	0,097	–0,339	160,867	19,451	77	0,505	–0,148
133,830	28,633	62	0,603	0,260	159,797	21,701	49	0,395	–0,102
185,811	25,883	87	0,067	–0,485	161,080	24,283	77	0,199	–0,187
177,036	27,542	75	0,115	–0,329	191,255	22,069	91	–0,061	–0,201
186,156	27,130	88	0,002	–0,576	150,958	19,944	76	0,570	–0,027
171,647	29,259	75	0,172	–0,332	160,783	21,006	80	0,433	–0,135
177,998	30,066	76	0,083	–0,455	150,958	19,944	76	0,570	–0,027
176,287	21,663	89	0,288	0,108	1160,783	21,006	80	0,433	–0,135

Обсуждение результатов эксперимента: применение стандартного метода сравнения, основанного на попиксельном анализе изображений, показало, что степень сходства между образцами невелика – это было ожидаемо, поскольку объекты выбирались из совершенно разных групп. Тем не менее сходство между изображениями бумаги Clairefontaine и офсетной составило 49%. Таким образом, формальный анализ, основанный исключительно на различиях в значениях яркости пикселей, в данной ситуации вряд ли будет приемлемым.

Ниже (табл. 2) приведены стандартизированные значения коэффициентов дискриминационной функции и одно дискриминационное уравнение с коэффициентами в стандартизованном виде.

Таблица 2
Стандартизированные значения коэффициентов дискриминационной функции F

Переменные	F
Col 1	3,625560
Col 2	2,078790
Col 3	0,339463
Col 4	3,091850
Col 5	0,638881

Таким образом, например, дискриминационная функция выглядит следующим образом:

$$\text{Col}_6 = 3,625560 \cdot \text{Col}_1 + 2,078790 \cdot \text{Col}_2 + 0,339463 \cdot \text{Col}_3 + 3,091850 \cdot \text{Col}_4 + 0,638881 \cdot \text{Col}_5,$$

где Col₆ – значение дискриминантной функции; Col₁ – яркость; Col₂ – стандартное отклонение; Col₃ – минимальное значение яркости; Col₄ – коэффициент асимметрии; Col₅ – эксцесс.

В табл. 3 представлены результаты классификации дискриминационного анализа.

Таблица 3
Результаты классификации дискриминационного анализа (процент правильно классифицированных 95%)

Бумага	Размер группы	Степень соответствия	
		бумага Clairefontaine	бумага для офсетной печати
Бумага Clairefontaine	10	9 (90,00%)	1 (10,00%)
Бумага для офсетной печати	10	0 (0,00%)	10 (100,00%)

Используя технологию Forward Selection, можно получить и лучший результат: 100%-ное распознавание и при этом дискриминационная функция имеет вид

$$\text{Col}_5 = 3,245490 \cdot \text{Col}_1 + 1,771290 \cdot \text{Col}_2 + 2,962980 \cdot \text{Col}_4.$$

Графическая интерпретация полученных с применением технологии Forward Selection результатов приведена на рис. 2. При этом степень разделения составляет 100%.

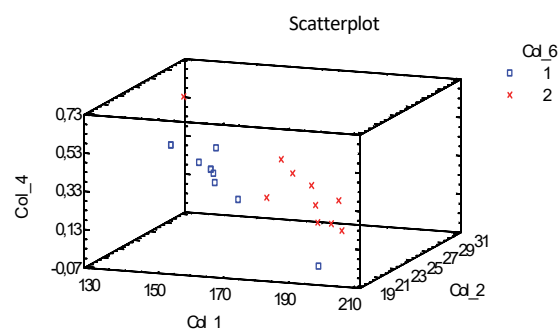


Рис. 2. Графическая иллюстрация разделения двух классов бумаг методом дискриминации

Полученный результат хорошо согласуется с результатами кластерного анализа, дендограмма которого для метода ближайшего соседа при мере близости в виде расстояния Евклида приведена на рис 3.

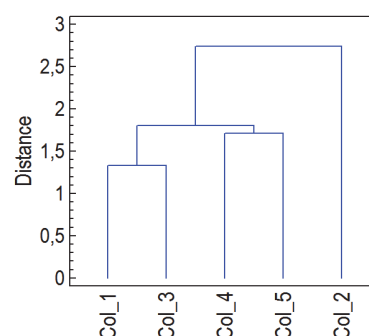


Рис. 3. Дендограмма кластерного анализа по методу ближайшего соседа (мера близости – расстояние Евклида)

Рассмотрим результаты корреляционного анализа. На рис. 4 показана совмещенная диаграмма корреляций между всеми признаками. Практически все они оказались статистически значимыми для уровня достоверности 95%. Однако некоторые пары, имеющие высокие коэффициенты корреляции, были сохранены при использовании технологии Forward Selection.

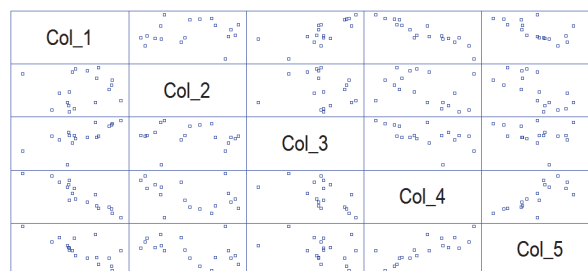
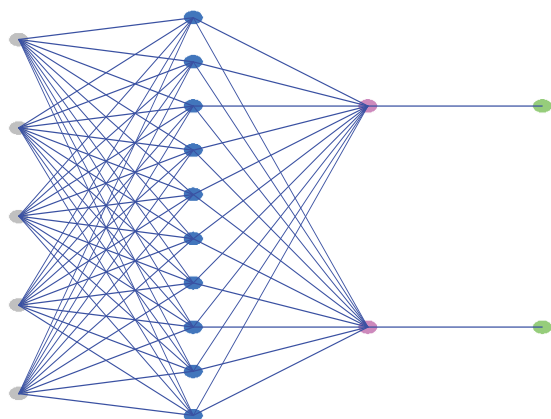


Рис. 4. Совмещенная корреляционная диаграмма между переменными Col₁–Col₄

Результаты использования нейросети для обучения продемонстрированы на рис. 5, 6 и в табл. 4.



Input layer (5 variables) Pattern layer (20 cases) Summation layer (2 neurons) Output layer (2 groups)

Рис. 5. Нейронная сеть, использованная для обучения

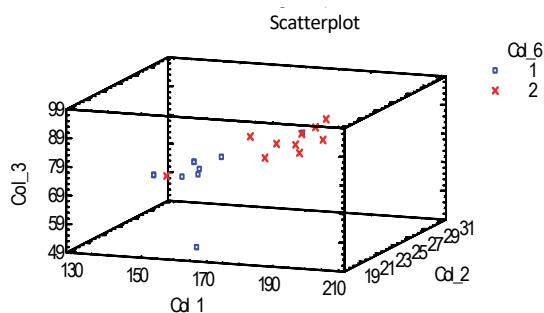


Рис. 6. 3D-проекция результатов обучения для нейронной сети

Как следует из полученных данных, методика, основанная на нейронных сетях, демонстрирует лишь 90% разделения.

Использование метода главных компонент позволило выделить две компоненты, которые покрывают 87% дисперсии. Последующая классификация показала, что дискриминационный анализ, использующий двумерные значения главных компонент, дает возможность верно классифицировать 80% первой и второй бумаг. Увеличение числа факторов до 3 позволило лишь незначительно повысить качество идентификации до 85%: 80% для первой бумаги и 90% – для второй. Так как использование третьего фактора дало возможность поднять оценку дисперсии до 94, 8%, то дальнейшее увеличение числа факторов нецелесообразно.

Закключение. 1. Выявлено, что использование методов распознавания образов при обработке данных, полученных в ходе применения функции косопедающего света в аппарате «Регула», показало, что эффективность идентификации падает в ряду методов: дискриминационный анализ, нейронные сети, метод главных компонент.

2. Установлено, что предложенный подход имеет важное значение для отраслей, связанных с производством бумажной продукции, так как он может быть использован для идентификации и поддержания стандартов качества, а также обеспечения устойчивости процессов. Исследуя совмещение распознавания образов и физического анализа, мы можем предположить, что появляются возможности в идентификации бумаги и усиление потенциала для значительных изменений в различных секторах бумажной промышленности. Например, это может привести к созданию более эффективных систем, способных автоматически распознавать и сортировать бумагу по различным критериям, таким как тип, качество и состав. Это, в свою очередь, позволяет снизить уровень брака в печатной и другой бумажной продукции. В юридической сфере точная идентификация бумаги может сыграть ключевую роль в подтверждении подлинности документов, что особенно актуально в условиях растущих угроз фальсификации.

Таблица 4

Результаты классификации дискриминационного анализа (процент правильно классифицированных 90%)

Бумага	Размер группы	Степень соответствия	
		бумага clairefontaine	бумага для офсетной печати
Бумага Clairefontaine	10	10 (100,00%)	0 (0,00%)
Бумага для офсетной печати	10	2 (20,00%)	8 (80,00%)

Список литературы

1. Identification of document paper using hybrid feature extraction / J. Lee [et al.] // J. Forensic Sci. 2023. Vol. 68, no. 5. P. 1808–1815. DOI: 10.1111/1556-4029.15330.
2. Study for Texture Feature Extraction of High-Resolution Satellite Images Based on a Direction Measure and Gray Level Co-Occurrence Matrix Fusion Algorithm / X. Zhang [et al.] // Sensors (Basel). 2017. Vol. 17, no. 7. P. 1474. DOI: 10.3390/s17071474.
3. Spence L., Baker A., Byrne J. Characterization of document paper using elemental compositions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry // J. Anal At Spectrom. 2000. Vol. 15, no. 7. P. 813–819. DOI.org/10.1039/b001411g.

4. Jang K. J., Heo T. Y., Jeong S. H. Classification option for Korean traditional paper based on type of raw materials, using near-infrared spectroscopy and multivariate statistical methods // *BioRes.* 2020. Vol. 15, no. 4. P. 9045–9058. DOI:10.15376/biores.15.4.9045-9058.
5. Lee Y., Lee T., Kim H. Classification analysis of copy papers using infrared spectroscopy and machine learning modeling // *BioResources, Materials Science, Chemistry, Computer Science.* 2019. P. 160–182. DOI:10.15376/biores.19.1.160-182.
6. Shih-Yuan Cheng, Yung-Fou Chen, Chih-Chun Jean Huang. Forensic Applications of Portable X-ray Fluorescence Spectrometer: Glass Samples // *J. Chin. Chem. Soc.* 2015. Vol. 62. P. 125–132.
7. Reeta R., Gupta A. Scientific method for forensic examination of paper // *IP International Journal of Forensic Medicine and Toxicological Sciences.* 2018. Vol. 3, no. 2. P. 18–20.
8. Abunadi I., Senan E. M. Multi-Method Diagnosis of Blood Microscopic Sample for Early Detection of Acute Lymphoblastic Leukemia Based on Deep Learning and Hybrid Techniques // *Sensors (Basel).* 2022. Vol. 22, no. 4. P. 1629. DOI: 10.3390/s22041629.
9. Gray level co-occurrence matrix (GLCM) texture based crop classification using low altitude remote sensing platforms / N. Iqbal [et al.] // *Peer J Comput Sci.* 2021. Vol. 19, no. 7. P. 536. DOI: 10.7717/peerj-cs.536.
10. Lee J., Kim H., Kang T. Y. Classification algorithm using halftone features of counterfeit bills and CNN // *J. Forensic Sci.* 2022. Vol. 67, no. 1. P. 345–352. DOI: 10.1111/1556-4029.14867.
11. Classification modeling method for hyperspectral stamp-pad ink data based on one-dimensional convolutional neural network / S. Wang [et al.] // *J. Forensic Sci.* 2022. Vol. 67, no. 2. P. 550–561. DOI: 10.1111/1556-4029.
12. Machine learning based gray-level co-occurrence matrix early warning system enables accurate detection of colorectal cancer pelvic bone metastases on MRI / J. Jin [et al.] // *Front Oncol.* 2023. Vol. 13. P. 1121–1594. DOI: 10.3389.
13. Shakya A. K., Ramola A., Vidyarthi A. Modeling of texture quantification and image classification for change prediction due to COVID lockdown using Skysat and PlanetScope imagery // *Model Earth Syst Environ.* 2022. Vol. 8, no. 2. P. 2767–2792. DOI: 10.1007.
14. Assessment of Soybean Lodging Using UAV Imagery and Machine Learning / S. Sarkar [et al.] // *Plants (Basel).* 2023. Vol. 12, no. 16. P. 2893. DOI: 10.3390/plants12162893.
15. Kociolek M., Kozłowski M., Cardone A. A Convolutional Neural Networks-Based Approach for Texture Directionality Detection // *Sensors (Basel).* 2022. Vol. 22, no. 2. P. 562. DOI: 10.3390/s22020562.

References

1. Lee J., Kim H., Yook S., Kang T. Y. Identification of document paper using hybrid feature extraction. *J. Forensic Sci.*, 2023, vol. 68, no. 5, pp. 1808–1815. DOI: 10.1111/1556-4029.15330.
2. Zhang X., Cui J., Wang W., Lin C. A. Study for Texture Feature Extraction of High-Resolution Satellite Images Based on a Direction Measure and Gray Level Co-Occurrence Matrix Fusion Algorithm. *Sensors (Basel)*, 2017, vol. 17, no. 7. P. 1474. DOI: 10.3390/s17071474.
3. Spence L., Baker A., Byrne J. Characterization of document paper using elemental compositions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal At Spectrom*, 2000, vol. 15, no. 7, pp. 813–819. DOI.org/10.1039/b001411g.
4. Jang K. J., Heo T. Y., Jeong S. H. Classification option for Korean traditional paper based on type of raw materials, using near-infrared spectroscopy and multivariate statistical methods. *BioResources*, 2020, vol. 15, no. 4, pp. 9045–9058. DOI:10.15376/biores.15.4.9045-9058.
5. Lee Y., Lee T., Kim H. Classification analysis of copy papers using infrared spectroscopy and machine learning modeling. *BioResources, Materials Science, Chemistry, Computer Science*, 2019, pp. 160–182. DOI:10.15376/biores.19.1.160-182.
6. Shih-Yuan Cheng, Yung-Fou Chen, Chih-Chun Jean Huang. Forensic Applications of Portable X-ray Fluorescence Spectrometer: Glass Samples. *J. Chin. Chem. Soc.*, 2015, vol. 62, pp. 125–132.
7. Reeta R., Gupta A. Scientific method for forensic examination of paper. *IP International Journal of Forensic Medicine and Toxicological Sciences*, 2018, vol. 3, no. 2, pp. 18–20.
8. Abunadi I., Senan E. M. Multi-Method Diagnosis of Blood Microscopic Sample for Early Detection of Acute Lymphoblastic Leukemia Based on Deep Learning and Hybrid Techniques. *Sensors (Basel)*, 2022, vol. 22, no. 4. P. 1629. DOI: 10.3390/s22041629.
9. Iqbal N., Mumtaz R., Shafi U., Zaidi S. M. Gray level co-occurrence matrix (GLCM) texture based crop classification using low altitude remote sensing platforms. *Peer J. Comput Sci.*, 2021, vol. 19, no. 7. P. 536. DOI: 10.7717/peerj-cs.536.
10. Lee J., Kim H., Kang T. Y. Classification algorithm using halftone features of counterfeit bills and CNN. *J. Forensic Sci.*, 2022, vol. 67, no. 1, pp. 345–352. DOI: 10.1111/1556-4029.14867.

11. Wang S., He H., Lv R., He W., Li C., Cai N. Classification modeling method for hyperspectral stamp-pad ink data based on one-dimensional convolutional neural network. *J. Forensic Sci.*, 2022, vol. 67, no. 2, pp. 550–561. DOI: 10.1111/1556-4029.
12. Jin J., Zhou H., Sun S., Tian Z., Ren H., Feng J., Jiang X. Machine learning based gray-level co-occurrence matrix early warning system enables accurate detection of colorectal cancer pelvic bone metastases on MRI. *Front Oncol*, 2023, vol. 13, pp. 1121–1594. DOI: 10.3389.
13. Shakya A. K., Ramola A., Vidyarthi A. Modeling of texture quantification and image classification for change prediction due to COVID lockdown using Skysat and Planetscope imagery. *Model Earth Syst Environ*, 2022, vol. 8, no. 2, pp. 2767–2792. DOI: 10.1007.
14. Sarkar S., Zhou J., Scaboo A., Zhou J., Aloysius N., Lim T. T. Assessment of Soybean Lodging Using UAV Imagery and Machine Learning. *Plants (Basel)*, 2023, vol. 12, no. 16. P. 2893. DOI: 10.3390/plants12162893.
15. Kociołek M., Kozłowski M., Cardone A. A. Convolutional Neural Networks-Based Approach for Texture Directionality Detection. *Sensors (Basel)*, 2022, vol. 22, no. 2. P. 562. DOI: 10.3390/s22020562.

Информация об авторах

Зильберглеит Марк Аронович – доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: mazi@list.ru

Мидуков Николай Петрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной графики и автоматизированного проектирования. Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна (ул. Большая Морская, 18, 191186, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация). E-mail: midukovnikolai@yandex.ru

Грудо Сергей Казимирович – кандидат технических наук, заведующий кафедрой полиграфического оборудования и систем обработки информации. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: grudo@belstu.by

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

Information about the authors

Zilbergleyt Mark Aronovich – PhD (Chemical), Professor, the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mazi@list.ru

Midukov Nikolay Petrovich – PhD (Engineering), Professor, Head of the Department of Engineering Graphics and Computer-Aided Design. Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (18 Bolshaya Morskaya str., 191186, St. Petersburg, Russian Federation). E-mail: midukovnikolai@yandex.ru

Grudo Sergey Kazimirovich – PhD (Engineering), Head of the Department of Printing Equipment and Information Processing Systems. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grudo@belstu.by

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

Поступила 15.08.2025

УДК 546.161:661.8'09

О. Б. Дормешкин, М. С. Мохорт, А. Н. Гаврилюк, А. И. Клындюк

Белорусский государственный технологический университет

ПРОБЛЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ И НОВЫЙ ПОДХОД К ЕЕ РЕШЕНИЮ

Представлены результаты исследования по разработке новой методики определения содержания фтора в составе комплексных фторсодержащих соединений в составе фосфорных кислот. Сложность описания процессов комплексообразования, а также определения количественного состава комплексных соединений, содержащихся в экстракционной фосфорной кислоте (ЭФК), заключается в поливариантности качественного и количественного состава кислоты, связанного как с исходным сырьем, так и с непрерывно протекающими физико-химическими процессами, на стадии ее хранения. Показано, что, помимо фторид-ионов, в составе комплексных соединений часть фтора в составе кислоты присутствует в виде ион-молекулярных форм, содержание которых определяется растворимостью фторсодержащих солей, присутствующих в составе рассматриваемой системы, в частности гексафторсиликатов.

Авторами предложена методика количественного определения содержания фтора в составе комплексных фторсодержащих соединений с учетом влияния содержащихся в кислоте примесей. Анализ экспериментально полученных данных демонстрирует, что различия в содержании фтора в составе комплексных соединений при использовании предлагаемых методов расчета для упаренной ЭФК отсутствуют, а для продукционной ЭФК незначительны и составляют менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Результаты подтверждают выводы о невозможности достижения полного удаления соединений фтора путем использования лишь осадительного метода ввиду присутствия фтора в составе комплексных соединений. Количество фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений является одним из критериев качества проведения процесса обесфторивания фосфорной кислоты осадительным методом, позволяет прогнозировать остаточное содержание фтора в очищенной ЭФК в процессе обесфторивания комбинированным методом и служит теоретическим обоснованием возможности достижения более глубокой степени обесфторивания ЭФК путем введения дополнительной стадии ее отдувки.

Ключевые слова: фосфатное сырье, комплексные соединения, фтор, комбинированная очистка, ионная сила, экстракционная фосфорная кислота, растворимость, гексафторсиликат натрия.

Для цитирования: Дормешкин О. Б., Мохорт М. С., Гаврилюк А. Н., Клындюк А. И. Проблема определения содержания фтора в составе комплексных фторсодержащих соединений в экстракционной фосфорной кислоте и новый подход к ее решению // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геология. 2025. № 2 (295). С. 65–72.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-9.

O. B. Dormeshkin, M. S. Mokhart, A. N. Hauryliuk, A. I. Klyndyuk

Belarusian State Technological University

THE PROBLEM OF DETERMINING FLUORINE CONTENT IN COMPLEX FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS IN WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID AND A NEW APPROACH TO ITS SOLUTION

The results of the research on the development of a new methodology for determination of fluorine content in the composition of complex fluorine-containing compounds in phosphoric acids in the composition of phosphoric acids. The complexity of describing the processes of complexation, as well as the as well as determination of the quantitative composition of complex compounds contained in the wet phosphoric acid (WPA), lies in the polyvariability of the qualitative and quantitative composition of the acid associated with both the initial raw materials and continuous physicochemical processes at the stage of its storage. It is shown that in addition to fluoride ions in the composition of complex compounds, part of fluorine in the acid is present in the form of ionic-molecular forms, the content of which is determined by the solubility of fluoride-containing salts, present in the composition of the system under consideration, in particular, hexafluorosilicates. The authors have proposed a technique for quantitative determination of fluorine content in the composition of complex fluorine-containing compounds taking into account the influence of impurities contained in the acid. The analysis of experimentally obtained data shows that the differences in fluorine

content in the composition of complex compounds, using the proposed calculation methods, for the evaporated WFC are absent, and for the production WFC are insignificant and make up less than $1 \cdot 10^{-3}$ wt %. The obtained data confirm the conclusions about impossibility to achieve a complete removal of fluorine compounds using only the precipitation method, due to the presence of fluorine in the composition of complex compounds. The amount of fluorine in fluoride complex compounds is one of the criteria of the process of phosphoric acid desulfurisation by the precipitation method, allows to predict the residual fluorine content in the purified WFC in the process of desulfurisation by the combined method and is a theoretical justification of the possibility to achieve a deeper degree of WFC desulfurisation by introducing an additional stage of its stripping.

Keywords: phosphate raw materials, wet-process phosphoric acid, fluorine, complex compounds, combined purification, ionic strength, solubility, sodium hexafluorosilicate.

For citation: Dormeshkin O. B., Mokhart M. S., Haurlyuk A. N., Klyndyuk A. I. The problem of determining fluorine content in complex fluorine-containing compounds in wet-process phosphoric acid and a new approach to its solution. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 65–72 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-9.

Введение. Применяемое для получения экстракционной фосфорной кислоты фосфатное сырье – апатиты и фосфориты, кроме основного целевого компонента – фосфора, содержат значительное количество различных примесей. Существенные различия в химическом и минералогическом составе перерабатываемых видов фосфатного сырья, а также отличия в оптимальных условиях их разложения определяют различия в составе конечной продукционной фосфорной кислоты. Так, экстракционная фосфорная кислота (далее ЭФК), получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, содержит суммарно от 5 до 15 мас. % примесей, имеющих следующий качественный состав [1]:

– катионы: Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Pb^{2+} , NH_4^+ и др.;

– анионы: SO_4^{2-} , HSO_4^- , F^- , SiF_6^{2-} , AsO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} и др.

Влиянию примесей на технологический процесс переработки фосфатных руд и свойства конечных продуктов посвящено значительное количество работ [2–4]. Из приведенных примесей наиболее вредными являются соединения фтора ввиду их токсического действия на живые организмы, а также расширения границ загрязнения фосфорной кислоты катионами металлов из-за образования прочных фторсодержащих комплексов. Фтор присутствует в ЭФК преимущественно в виде гексафторкремниевой кислоты и ее соединений: $\text{Fe}_2(\text{SiF}_6)_3$, FeSiF_6 , $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 и другие, фторидов – HF , SiF_4 , NaF , CaF_2 , AlF_3 и другие, а также в составе фторфосфорных кислот – $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}$. Значительная часть фтора в ЭФК находится в составе комплексных соединений, характеризующихся высокой химической стабильностью – фторидов Fe и Al – FeF_{3-x}^{x+} , AlF_{3-x}^{x+} , солей $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{PO}_4)_x\text{F}_y(\text{PO}_3\text{F})_z(\text{H}_2\text{O})_k$, где Me – Ca, Fe, Al [5]. В процессе концентрирования

фосфорной кислоты происходит ее частичное дефторирование за счет десорбции легколетучих HF и SiF_4 , образующихся при частичном разрушении гексафторкремниевой кислоты и соединений комплексного типа – $\text{MeF}(\text{HSO}_4)_2$, MeF_2HSO_4 , $(\text{Me})_2(\text{SiF}_6)_3$, $\text{MeF}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ и других, где Me – Al, Fe (III) [6]. Образование комплексных соединений имеет место на всех этапах получения кислоты, однако их основное количество образуется на стадиях разложения фосфатного сырья и концентрирования ЭФК. В качестве комплексообразователей в растворах фосфорных кислот выступают ионы алюминия и железа, а также, в меньшей степени ввиду их низкого содержания, ионы кобальта, никеля, марганца, хрома и других поливалентных металлов. В качестве лигандов преимущественно выступают фторид- и серосодержащие анионы.

Протекающие на стадии концентрирования фосфорной кислоты процессы десорбции HF и SiF_4 обеспечивают относительно эффективную степень очистки, однако достижение полного удаления фтористых соединений для получения кислоты, пригодной для последующего получения кормовых и технических фосфатов, невозможно ввиду присутствия в кислоте части фтора в составе указанных выше комплексных соединений, характеризующихся высокой химической устойчивостью и, как следствие, не разлагающихся в процессе очистки.

Сложность описания процессов комплексообразования, а также определения количественного состава комплексных соединений, содержащихся в кислоте, заключается в поливариантности качественного и количественного состава ЭФК, связанного как с исходным сырьем, так и с непрерывно протекающими физико-химическими процессами на стадии ее хранения. Известно, что ионно-молекулярный состав ортофосфорной кислоты представлен следующими группами ионов

и молекул: H^+ , H_2PO_4^- , $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$, H_3PO_4 , $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$, причем количественное соотношение и содержание отдельных групп варьируется в зависимости от концентрации кислоты и ряда других факторов, что дополнительно усложняет решение указанной выше задачи.

Для прогнозирования ионного состава используют различные математические модели, предполагающие, что система находится в состоянии равновесия, для достижения которого в реальных условиях необходимо достаточно продолжительное время. Таким образом, применение методов математического моделирования позволяет прогнозировать условный модельный состав, к которому стремится рассматриваемая система.

Сведения о содержании фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в составе ЭФК являются ключевыми данными к вопросу прогнозирования и обоснования выбора оптимальных условий осуществления технологического процесса обесфторивания фосфорной кислоты, а также теоретического обоснования и прогнозирования достигаемого остаточного содержания фтора в очищенной экстракционной фосфорной кислоте (далее ОЭФК) в процессе обесфторивания.

Целью исследований, результаты которых представлены в настоящей работе, явилась разработка нового метода определения содержания фтора в составе комплексных фторсодержащих соединений в растворах экстракционной фосфорной кислоты, основанного на использовании данных растворимости гексафторсиликатов в растворах ЭФК, а также сведений о влиянии содержащихся в кислоте примесей на их растворимость в исследуемой системе.

Основная часть. Объектами исследования являлась ОЭФК, полученная на основе ЭФК, произведенной из фосфоритов Марокко, а также

образцы упаренной ЭФК (УЭФК), произведенной из фосфоритов Марокко и Кировского апатитового концентрата (табл. 1).

При выполнении расчетов содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений с учетом влияния примесей в составе ЭФК первоначально рассчитывались моляльные концентрации ионов, содержащихся в растворе, и коэффициент активности $\gamma_{\pm}$ ЭФК. При этом влияние компонентов, содержание которых в растворе не превышало $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %, не учитывалось ввиду их незначительного влияния на свойства исследуемого раствора, и, как следствие, на содержание комплексных соединений.

Важную информацию о процессах комплексообразования в исследуемой системе предоставляют данные о степени диссоциации ортофосфорной кислоты и равновесном содержании различных фосфатных ионов в зависимости от ее концентрации [7]. Информация о распределении фосфатных ионов в растворах ортофосфорной кислоты различных концентраций подробно изучена в работе [8], выполненной под руководством проф. Ещенко (табл. 2).

Как видно из данных табл. 2, при увеличении концентрации кислоты выше 1 М становится существенной доля недиссоциированных молекул H_3PO_4 и димерных форм. Так, в растворе 10 М H_3PO_4 димерные формы преобладают, а доля мономерных форм составляет около 10% [8].

Согласно источникам [9, 10], димерные молекулы $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$ характеризуются повышенной способностью к диссоциации, поэтому в концентрированной фосфорной кислоте состав анионных форм практически целиком определяется ионами $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_8^-$ и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$. Представленные данные о содержании фосфатных форм использованы при расчете ионной силы растворов ЭФК.

Таблица 1

Химический состав ЭФК и ОЭФК на основе различных видов фосфатного сырья

Компоненты	Содержание, мас. %					
	ЭФК (Марокко)		УЭФК (Марокко)		УЭФК (Кировск)	
	исходная ЭФК	ОЭФК	исходная УЭФК	ОЭФК	исходная УЭФК	ОЭФК
P_2O_5	22,640	23,180	48,020	48,010	49,088	48,740
F	1,800	0,075	0,263	0,042	0,310	0,040
CaO	0,289	0,216	0,179	0,161	0,257	0,234
MgO	0,095	0,099	0,173	0,187	0,188	0,196
Fe_2O_3	1,590	0,930	0,272	0,186	1,600	0,978
Al_2O_3	1,635	0,820	0,253	0,174	0,987	0,610
K_2O	0,098	0,015	0,019	0,009	0,108	0,051
Na_2O	0,328	0,655	0,049	0,338	0,168	0,452
SO_4	3,350	3,314	2,937	2,908	2,867	2,829

Таблица 2

Распределение комплексных форм фосфатов в растворах фосфорной кислоты при 25°C [8]

Концентрация H ₃ PO ₄ , моль/л	Молярная доля частиц от общего содержания H ₃ PO ₄					
	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ²⁻	H ₃ PO ₄	H ₆ P ₂ O ₈	H ₅ P ₂ O ₈ ⁻	H ₄ P ₂ O ₈ ²⁻
0,1	0,00	0,28	0,50	0,00	0,09	0,02
1,0	0,00	0,05	0,71	0,02	0,10	0,00
3,0	0,00	0,03	0,51	0,06	0,17	0,00
7,0	0,00	0,00	0,18	0,10	0,31	0,00
10,0	0,00	0,00	0,06	0,10	0,37	0,00
15,0	0,00	0,00	0,00	0,12	0,44	0,00

Математическое выражение, характеризующее общее содержание фторид-ионов в фосфорной кислоте имеет вид

$$\omega(F^-)_{\text{ЭФК}} = \omega(F^-)_{\text{к.и}} + \omega(F^-)_{\text{д}}, \quad (1)$$

где $\omega(F^-)_{\text{ЭФК}}$ – общее содержание фторид-ионов в растворе ЭФК; $\omega(F^-)_{\text{к.и}}$ – содержание фторид-ионов в составе комплексных ионов; $\omega(F^-)_{\text{д}}$ – содержание ион-молекулярных форм фторидов (в пересчете на общее содержание фторид-ионов).

Из анализа уравнения (1) следует, что для количественного определения содержания фторидов в составе комплексных ионов необходимы данные об общем содержании фтора в составе фосфорной кислоты, а также о содержании ион-молекулярных форм фторидов, обусловленных взаимной растворимостью фторсодержащих солей в рассматриваемой системе:

$$\omega(F^-)_{\text{к.и}} = \omega(F^-)_{\text{ЭФК}} - \omega(F^-)_{\text{д}}. \quad (2)$$

Если практическое определение общего содержания фторид-ионов в растворе ЭФК $\omega(F^-)_{\text{ЭФК}}$ не представляет сложности, то количественное определение ион-молекулярных форм фтора $\omega(F^-)_{\text{д}}$ затруднительно, поскольку оно определяется растворимостью соответствующих фторсодержащих солей в указанной системе и зависит от целого ряда факторов. При очистке ЭФК разработанным авторами [11] комбинированным методом с использованием осадительной суспензии на основе жидкого натриевого стекла и кальцинированной соды на первой стадии очистки в составе ОЭФК, ион-молекулярные формы фтора представлены гексафторсиликат-ионом, количественное содержание которого обусловлено растворимостью Na₂SiF₆. Имеющиеся в литературе [12] данные о растворимости в системе Na₂SiF₆ – H₃PO₄ – H₂O достаточно подробно изучены для разбавленных растворов ортофосфорной кислоты и не могут быть использованы в целях расчета применительно к концентрированным растворам ортофосфорной кислоты, что предопределило необходимость проведения самостоятельных исследований растворимости в указанных системах для области более высоких концентраций и температур, соответствующих реальным условиям действующего производства экстракционной фосфорной кислоты. В результате выполненного

авторами комплекса исследований по изучению растворимости в системе Na₂SiF₆ – H₃PO₄ – H₂O в изотермических и политермических режимах были получены экспериментальные данные о растворимости гексафторсиликата натрия в концентрированных растворах ортофосфорной кислоты, которые, в свою очередь, позволяют определить содержание ион-молекулярных форм фторидов, обусловленных взаимной растворимостью Na₂SiF₆ в растворах ЭФК [13].

Расчет ион-молекулярных форм фторидов и содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в ЭФК. При постоянной температуре в насыщенных водных растворах труднорастворимых электролитов устанавливается равновесие между твердым веществом и ионами. Константа равновесия такого процесса в общем виде рассчитывается по уравнению [14]:

$$K_S^T = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n, \quad (3)$$

где $[A^{n+}]^m$ и $[B^{m-}]^n$ – равновесные молярные концентрации ионов данного вещества, образующихся при электролитической диссоциации.

$$K_{S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T = [\text{Na}^+]^2 \cdot [\text{SiF}_6^{2-}] = (2 \cdot S)^2 \cdot (1 \cdot S) = 4S^3. \quad (4)$$

Тогда для гексафторсиликата натрия выражение константы растворимости при температуре T имеет вид

$$K_{S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T = \text{ПР} = 4(S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^{T, \text{H}_3\text{PO}_4})^3, \quad (5)$$

где $S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^{T, \text{H}_3\text{PO}_4}$ – растворимость гексафторсиликата натрия в растворе ортофосфорной кислоты с концентрацией и температурой, соответствующими анализируемой ЭФК.

Растворимость гексафторсиликата натрия можно определить по формуле

$$S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^{T, \text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{x \cdot \rho_{\text{ЭФК}}^T \cdot 10}{M_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}, \quad (6)$$

где x – массовая доля Na₂SiF₆ в системе Na₂SiF₆ – H₃PO₄ – H₂O при концентрации и температуре, соответствующих ЭФК, %; $\rho_{\text{ЭФК}}^T$ – плотность анализируемого раствора ЭФК, г/см³.

Процесс очистки ЭФК [11] выполняют с использованием избытка осадительных реагентов, что приводит к смещению равновесия в сторону ассоциации ионов. Так, избыток катионов натрия вызывает снижение концентрации гексафторсиликат-ионов, что, в свою очередь, обуславливает необходимость перерасчета растворимости Na_2SiF_6 по наименьшему содержанию ионов, образующих соединение (7–10).

Молярная концентрация катионов натрия в растворе ЭФК определяется по выражению

$$C_{\text{Na}^+}^{T, \text{ЭФК}} = \frac{\omega(\text{Na}^+) \cdot \rho_{\text{ЭФК}}^T \cdot 10}{M_{\text{Na}}}, \quad (7)$$

где $\omega(\text{Na}^+)$ – содержание ионов натрия в ЭФК, мас. %.

$$\omega(\text{Na}^+) = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{O}) \cdot M_{\text{Na}} \cdot 2}{M_{\text{Na}_2\text{O}}}, \quad (8)$$

где $\omega(\text{Na}_2\text{O})$ – содержание натрия в пересчете на оксид в ЭФК, мас. %.

$$K_{S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T = (2 \cdot C_{\text{Na}^+})^2 \cdot (C_{\text{SiF}_6^{2-}})^{-1}; \quad (9)$$

$$C_{\text{SiF}_6^{2-}} = \frac{K_{S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T}{(2 \cdot C_{\text{Na}^+})^2}. \quad (10)$$

Тогда молярная концентрация в пересчете на фторид-ион определяется по уравнению

$$C_{\text{F}^-}^{T, \text{ЭФК}} = C_{\text{SiF}_6^{2-}} \cdot 6. \quad (11)$$

Выражение для расчета содержания ион-молекулярных форм фторидов, обусловленных их взаимной растворимостью в ЭФК, имеет вид

$$\omega(\text{F}^-)_d = \frac{C_{\text{F}^-}^{T, \text{ЭФК}} \cdot M_{\text{F}}}{\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4, \text{ЭФК}}^T \cdot 10}. \quad (12)$$

Подставляя данные расчета согласно уравнению (12) и общему содержанию фторидов в ЭФК в уравнение (2), определяем количество фтора, содержащегося в ЭФК в составе комплексных ионов.

Численные значения величин, полученные при выполнении расчета содержания фтора в составе экстракционных фосфорных кислот в соответствии с описанной выше методологией, представлены в табл. 3.

Расчет содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений с учетом влияния примесей в ЭФК. С целью учета влияния

электростатического взаимодействия между ионами при описании растворов сильных электролитов на практике используют понятие средней ионной активности $\alpha_{\pm}$ [15]:

$$\alpha_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot m_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot v_{\pm} \cdot m, \quad (13)$$

где $\gamma_{\pm}$ – средний ионный коэффициент активности; $m_{\pm}$ – средняя ионная моляльность; $v_{\pm}$ – средний ионный стехиометрический коэффициент.

Значение среднего ионного коэффициента активности ($\gamma_{\pm}$) рассчитывается по уравнению предельного закона Дебая – Хюккеля [15]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (14)$$

где A – коэффициент, зависящий от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя, (при $T = 298$ К для водных растворов $A = 0,509$); z_+ и z_- – заряды катиона и аниона; I – ионная сила раствора, рассчитываемая по формуле [15]:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \cdot z_i^2, \quad (15)$$

где m_i и z_i – моляльная концентрация и заряд i -го иона.

$$m_i = v_i \cdot m, \quad (16)$$

где v_i – стехиометрический коэффициент; m – моляльная концентрация вещества, содержащего ион, моль/кг ЭФК.

Уравнение (14) предельного закона Дебая – Хюккеля представляет собой математическое выражение первого приближения теории Дебая – Хюккеля, в котором не учитывается размер центрального иона. Данное приближение удовлетворительно описывает свойства растворов, ионная сила которых невелика ($I < 0,02$). В случае описания концентрированных растворов ЭФК ионная сила превышает 0,10, и величину среднего ионного коэффициента активности сильного электролита рассчитывают по третьему приближению теории Дебая – Хюккеля (17), которое принимает во внимание уменьшение диэлектрической проницаемости среды в области, непосредственно приближенной к центральному иону [15]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + C'I, \quad (17)$$

где C' – коэффициент, определяемый экспериментально из зависимостей среднего ионного коэффициента активности от концентрации раствора сильного электролита.

Таблица 3

Данные расчета ион-молекулярных форм фторидов и содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в фосфорных кислотах

Вид кислоты	x , г/см ³	$\rho_{\text{ЭФК}}^T$, г/см ³	$S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}^T$, моль/л	$K_{S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T$	$C_{\text{Na}^+}^{T, \text{ЭФК}}$, моль/л	$C_{\text{SiF}_6^{2-}}$, моль/л	$\omega(\text{F}^-)_d$, мас. %	$\omega(\text{F}^-)_{\text{к.и.}}$, мас. %
ЭФК (Марокко) 23,18% P_2O_5	0,393	1,255	0,02600	$7,219 \cdot 10^{-5}$	0,265	$2,567 \cdot 10^{-4}$	$2,332 \cdot 10^{-3}$	0,0727
УЭФК (Марокко) 48,01% P_2O_5	0,045	1,470	0,00354	$1,771 \cdot 10^{-7}$	0,160	$1,723 \cdot 10^{-6}$	$1,337 \cdot 10^{-5}$	0,0419
УЭФК (Кировск) 48,74% P_2O_5	0,038	1,45	0,00295	$1,031 \cdot 10^{-7}$	0,211	$5,764 \cdot 10^{-7}$	$4,531 \cdot 10^{-6}$	0,0399

Таблица 4

Данные расчета содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений с учетом влияния примесей в ЭФК

Вид кислоты	I	$\lg \gamma_{\pm}$	$C_{\text{SiF}_6^{2-}}$, моль/л	$\omega(\text{F}^-)_{\text{д}}$, мас. %	$\omega(\text{F}^-)_{\text{к. и}}$, мас. %
ЭФК (Марокко) 23,18% P_2O_5	3,5268	0,0411	$1,933 \cdot 10^{-4}$	$1,756 \cdot 10^{-3}$	0,0732
УЭФК (Марокко) 48,01% P_2O_5	3,9233	0,1082	$8,163 \cdot 10^{-7}$	$6,3301 \cdot 10^{-6}$	0,0419
УЭФК (Кировск) 48,74% P_2O_5	6,9559	0,653	$6,3 \cdot 10^{-9}$	$4,98 \cdot 10^{-8}$	0,0399

Таблица 5

Сравнительные данные содержания фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в растворах фосфорных кислот

Вид кислоты	Содержание, мас. %		
	общее содержание фтора	содержание фтора в составе комплексных соединений	
		1-й вариант	2-й вариант (с учетом влияния примесей в составе ЭФК)
ЭФК (Марокко) 23,18% по P_2O_5	0,0750	0,0727	0,0732
УЭФК (Марокко) 48,01% по P_2O_5	0,0420	0,0419	0,0419
УЭФК (Кировск) 48,74% по P_2O_5	0,0400	0,0399	0,0399

На практике при расчете среднего ионного коэффициента активности величину коэффициента C' определяют по формуле [15]:

$$C' = 0,1 |z_+ z_-|. \quad (18)$$

Термодинамическая константа растворимости в случае учета влияния электростатического взаимодействия между ионами имеет вид

$$K_S^T = (\gamma_{\pm} v_A^+ C_A^{n+})^m (\gamma_{\pm} v_B^- C_B^{m-})^n, \quad (19)$$

где v_A^+ и v_B^- – ионные стехиометрические коэффициенты катиона и аниона; C_A^{n+} и C_B^{m-} – молярная концентрация ионов, моль/л.

Величина константы растворимости при температуре T для гексафторсилката натрия рассчитывается по уравнению

$$K_{S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T = 4 \cdot C_{\text{Na}^+}^2 \cdot C_{\text{SiF}_6^{2-}} \cdot \gamma_{\pm}, \quad (20)$$

откуда молярная концентрация гексафторсилкат ионов ($C_{\text{SiF}_6^{2-}}$)

$$C_{\text{SiF}_6^{2-}} = \frac{K_{S_{\text{Na}_2\text{SiF}_6}}^T}{4 \cdot C_{\text{Na}^+}^2 \cdot \gamma_{\pm}}. \quad (21)$$

Для расчета количества фторид-ионов, содержащихся в ЭФК за счет растворимости фторсодержащих соединений в исследуемой системе, с учетом влияния электростатического взаимодействия между ионами последовательно решаем уравнения (11) и (12). Подставляя полученные данные в уравнение (2), определяем количество фтора, содержащегося в ЭФК в составе комплексных ионов.

Численные значения величин, полученные при выполнении расчета содержания фтора в составе экстракционных фосфорных кислот с учетом содержащихся в них примесей в соответствии с

описанной выше методологией, представлены в табл. 4.

Сводные данные о содержании фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений в растворах исследуемых фосфорных кислот, рассчитанные по предложенным методикам, приведены в табл. 5.

Закключение. Анализ полученных данных показывает, что различия в содержании фтора в составе комплексных соединений при использовании предлагаемых методов расчета для УЭФК отсутствуют, а для ЭФК незначительны и составляют менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %. Данный факт объясняется содержанием в анализируемых растворах кислот воды, являющейся основным растворителем в данной системе.

Полученные сведения подтверждают сделанное при описании процессов очистки ЭФК комбинированным методом заключение о невозможности достижения полного удаления соединений фтора с использованием лишь осадительного метода ввиду присутствия фтора в составе комплексных соединений. На основании вышеизложенного сделаем вывод, что содержание фтора в составе фторсодержащих комплексных соединений является одним из критериев качества проведения процесса обесфторивания фосфорной кислоты осадительным методом, позволяет прогнозировать остаточное содержание фтора в ОЭФК в процессе обесфторивания комбинированным методом и является теоретическим обоснованием возможности достижения более глубокой степени обесфторивания ЭФК путем введения дополнительной стадии ее отдувки.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (задание 2.1.9, № госрегистрации 20141339).

Список литературы

1. Кочетков С. П., Смирнов Н. Н., Ильин А. П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография. Иваново: ГОУВПО ИГХТУ, 2007. 304 с.
2. Разработка технологии получения ОФК пищевого качества из хибинской ЭФК / Б. В. Левин [и др.] // Труды НИУИФ 2004. Юбилейный вып. С. 105–118.
3. Физико-химические особенности кислотного разложения и получения экстракционной фосфорной кислоты на основе марокканских фосфоритов / О. Б. Дормешкин [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2024. Т. 60, № 2. С. 153–161.
4. Влияние видов фосфатного сырья на распределение примесей в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при получении ортофосфорной кислоты / О. Б. Дормешкин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геология. 2024. № 2. С. 106–114. DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-13.
5. Обесфторивание фосфорной кислоты, содержащей комплексные соединения фтора типа криолита / О. С. Суслова [и др.] // Труды НИУИФ. 1976. Вып. 228. С. 115–117.
6. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты методом отдувки / В. М. Борисов [и др.] // Химическая промышленность. 1982. № 11. С. 663–666.
7. Белеванцев В. И., Пещевский Б. И. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск: Наука, 1978. 252 с.
8. Продан И. Е. Особенности процессов образования фосфатов железа (III) с заданным составом и структурой: дис. ... канд. техн. наук: 30.06.1982. Москва, 1988. 243 с.
9. Dissociation of phosphoric acid solutions at 25 °C / K. L. Emore [et al.] // J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69, no. 10. P. 3520–3525.
10. Ивакин А. А., Воронова Э. М. Равновесия в растворах ортофосфорной кислоты // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18, вып. 4. С. 885–889.
11. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом / О. Б. Дормешкин [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2024. № 6. С. 19–28.
12. Solubility of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 in acidic solutions / Jérôme Frayret [et al.] // Chemical Physics Letters. 2006. Vol. 427. P. 356–364.
13. Исследовать особенности состава экстракционной фосфорной кислоты и содержание примесей при переработке фосфатного сырья различных месторождений: отчет о научно-исследовательской работе ГБ 24–107 / О. Б. Дормешкин [и др.]. Минск, 2024. 93 с.
14. Кнорре Д. Г., Крылова Л. Ф., Музыкантов В. С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990. 385 с.
15. Клындюк А. И., Петров Г. С., Чинова Е. А. Физическая химия. Минск: Адукацыя і выхаванне, 2024. 438 с.

References

1. Kochetkov S. P., Smirnov N. N., Il'in A. P. *Kontsentrirvaniye i ochistka ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty* [Concentration and purification of extraction phosphoric acid]. Ivanovo, GOUVPO IGKhTU Publ., 2007. 304 p. (In Russian).
2. Levin B. V., Grinevich A. V., Moshkova V. G., Korneva Z. N., Rakcheeva L. V., Tokmakova T. V. Development of technology for obtaining OFC food quality from the Khibinsky WFA. *Trudy NIUIF* [Proceedings of Research Institute by fertilizer and insectophungicides], 2004, anniversary issue, pp. 105–118 (In Russian).
3. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshik A. A. Physico-chemical features of acid decomposition and extraction of phosphoric acid based on Moroccan phosphorites. *Vestsi Natsyyanal'най akademii navuk Belarusi* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus], series Sciences Chemical, 2024, vol. 60, no. 2, pp. 153–161 (In Russian).
4. Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshik A. A. The effect of phosphate raw materials on the distribution of impurities in the $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system during the production of orthophosphoric acid. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2024, no. 2, pp. 106–114. DOI: 10.52065/2520-2669-2024-283-13 (In Russian).
5. Suslova O. S., Maltseva I. M., Arkhipova L. N. Respecting phosphoric acid containing comprehensive compounds of fluorine fluorine. *Trudy NIUIF* [Proceedings of Research Institute by fertilizer and insectophungicides], 1976, vol. 228, pp. 115–117 (In Russian).
6. Borisov V. M., Panov V. K., Grinevich A. V., Khryashchev S. V., Parfenov E. P., Safonov A. V. Study of the process of defluorination of extraction phosphoric acid by the blowing method. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical Industry], 1982, no. 11, pp. 663–666 (In Russian).
7. Belevancev V. I., Peshchevickij B. I. *Issledovaniye slozhnykh ravnovesiy v rastvore* [Study of complex equilibrium in the solution]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1978. 252 p. (In Russian).

8. Prodan I. E. *Osobennosti protsessov obrazovaniya fosfatov zheleza (III) s zadannymi sostavom i strukturoy. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Features of the formation of iron phosphates (III) with a given composition and structure. Dissertation PhD (Engineering). Moscow, 1988. 243 p. (In Russian).
9. Elmore K. L., Hatfield J. D., Dunn R. L., Jones A. D. Dissociation of phosphoric acid solutions at 25°C. *J. Phys. Chem.*, 1965, vol. 69, no. 10, pp. 3520–3525.
10. Ivakin A. A., Voronova E. M. Ravnovesiya v rastvorah ortofosfornoj kisloty. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1973, vol. 8, no. 4, pp. 885–889 (In Russian).
11. Dormeshkin O. B., Haurlyuk A. N., Mokhart M. S., Byshik A. A. Studying the process of bleeding extraction phosphoric acid with a combined method. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical Industry today], 2024, no. 6, pp. 19–28 (In Russian).
12. Frayret Jérôme, Castetbon Alain, Trouve Gérard, Potin-Gautier Martine. Solubility of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 in acidic solutions. *Chemical Physics Letters*, 2006, vol. 427, pp. 356–364.
13. Dormeshkin O. B., Haurlyuk A. N., Vorobiev A. D., Mokhart M. S., Byshik A. A. *Issledovat' osobennosti sostava ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty i sodержaniye primesey pri pererabotke fosfatnogo syr'ya razlichnykh mestorozhdeniy: otchet o nauchno-issledavatel'skoy rabote GB 24-107* [To study the compositional features of extraction phosphoric acid and the content of impurities during the processing of phosphate raw materials from various deposits: research Report GB 24-107]. Minsk, 2024. 93 p. (In Russian).
14. Knorre D. G., Krylova L. F., Muzykantov V. S. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1990. 385 p. (In Russian).
15. Klyndyuk A. I., Petrov G. S., Chizhova E. A. *Fizicheskaya khimiya* [Physical Chemistry]. Minsk, Adukatsyya i vykhavanne Publ., 2024. 438 p. (In Russian).

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Мохорт Марк Сергеевич – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: markmohort@gmail.com

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент, проректор по учебной работе. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: gavruluk_andrew@mail.ru

Клындюк Андрей Иванович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Information about the authors

Dormeshkin Oleg Borisovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Mokhart Mark Sergeyevich – PhD student, the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: markmohort@gmail.com

Haurlyuk Andrei Nikolayevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Vice Rector for Academic Affairs. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavruluk_andrew@mail.ru

Klyndyuk Andrei Ivanovich – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klyndyuk@belstu.by

Поступила 25.04.2025

УДК 661.531+66.012

О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, В. С. Францкевич, М. С. Мохорт, А. А. Бышик
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И КАЛОРИЙНОСТИ ПРИРОДНОГО ГАЗА
НА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА
СИНТЕТИЧЕСКОГО АММИАКА**

Основные технико-экономические показатели производства аммиака рассчитывают исходя из усредненных качественно-количественных данных состава природного газа. Однако состав природного газа колеблется как для различных месторождений, так и в границах одного месторождения, что неизбежно оказывает влияние на конечные показатели работы аммиачных производств и приводит к значительным погрешностям при оценке технико-экономических характеристик. В статье представлены результаты исследований, целью которых явилось изучение влияния калорийности природного газа на величину его расхода в расчете на тонну аммиака, в том числе потребляемого на технологию и отдельно на сжигание газа в качестве топлива. Итоги исследований, а также выполненные тепло-технические расчеты с учетом особенностей технологического процесса, оборудования и режимов производства аммиака цехов «Аммиак-3» и «Аммиак-4» ОАО «Гродно Азот» позволили сделать вывод о том, что с повышением доли гомологов метана в исходном природном газе его расход на производство одной тонны аммиака снижается. Это обусловлено образованием большего количества водорода на стадии конверсии и выделением большего количества теплоты в межтрубном пространстве трубчатой печи ввиду более высокой теплоты сгорания гомологов метана. Полученные результаты позволяют спрогнозировать изменение калорийности, расхода природного газа как на технологические нужды, так и на его сжигание в качестве топлива, а также основные технико-экономические показатели производства синтетического аммиака в зависимости от содержания отдельных компонентов в исходном природном газе.

Ключевые слова: природный газ, компоненты, калорийность, синтетический аммиак, технология, тепловой баланс, показатели, расход.

Для цитирования: Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Францкевич В. С., Мохорт М. С., Бышик А. А. Влияние состава и калорийности природного газа на технико-экономические показатели производства синтетического аммиака // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геология. 2025. № 2 (295). С. 73–78.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-10.

O. B. Dormeshkin, A. I. Hauryliuk, V. S. Frantskevich, M. S. Mokhart, A. A. Byshik
Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND CALORIFIC VALUE OF NATURAL GAS
ON THE TECHNICAL AND ECONOMIC INDICATORS OF SYNTHETIC
AMMONIA PRODUCTION**

The main technical and economic indicators of ammonia production are calculated based on the averaged qualitative and quantitative indicators of the composition of natural gas. However, the composition of natural gas fluctuates both for different fields and within the boundaries of one field, which inevitably affects the final performance of ammonia production and leads to significant errors in the assessment of technical and economic indicators. The article presents the results of research aimed at studying the effect of the calorific value of natural gas on the value of its consumption per ton of ammonia, including the ammonia consumed for the technology and separately for gas combustion as fuel. The results of the study, as well as the performed thermal and technical calculations, taking into account the features of the technological process, equipment and modes of ammonia production at the Ammonia-3 and Ammonia-4 shops of «Grodno Azot», made it possible to conclude that with an increase in the share of methane homologues in the initial natural gas, its consumption for the production of one ton of ammonia decreases. This is due to the formation of more hydrogen at the conversion stage and the release of more heat in the annular space of the tube furnace, due to the higher calorific value of methane homologues. The results obtained make it possible to predict changes in the calorific value, consumption of natural gas both for technology and for its combustion as fuel, as well as the main technical and economic indicators of synthetic ammonia production depending on the content of individual components in the initial natural gas.

Keywords: natural gas, components, calorific value, synthetic ammonia, technology, thermal balance, indicators, consumption.

For citation: Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Frantskevich V. S., Mokhart M.S., Byshik A. A. Influence of the composition and calorific value of natural gas on the technical and economic indicators of synthetic ammonia production. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 73–78 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-10.

Введение. Основным видом сырья для получения синтетического аммиака, как известно, является природный газ, главными поставщиками которого на ОАО «Гродно Азот» выступают российские газодобывающие компании. В настоящее время на предприятии эксплуатируются два цеха по производству аммиака: «Аммиак-3» и «Аммиак-4». Способ производства основан на переработке природного газа по энерготехнологической схеме и включает следующие стадии: компримирование природного газа и воздуха; гидрирование органических серосодержащих соединений; паровую конверсию метана и его гомологов в трубчатой печи (первичный риформинг); паровоздушную конверсию остаточного метана в шахтном конвертере (вторичный риформинг); двухступенчатую конверсию оксида углерода (II); очистку газа от диоксида углерода; метанитрование; компримирование синтез-газа; синтез аммиака; выделение продукционного аммиака и его выдачу в изотермическое хранилище и потребителям [1–4].

Основные технико-экономические показатели цехов по производству аммиака рассчитывают исходя из усредненных качественно-количественных характеристик состава поступающего природного газа. Однако, как показывает практика, состав природного газа колеблется как для различных месторождений, так и в границах одного месторождения, что неизбежно оказывает влияние на конечные показатели работы аммиачных производств и приводит к значительным погрешностям при оценке технико-экономических показателей [5–9].

В связи с этим авторами в рамках договора с ОАО «Гродно Азот» выполнен комплекс исследований, целью которых явилось изучение влияния калорийности природного газа на величину его расхода в расчете на тонну аммиака, в том числе потребляемого на технологию и отдельно на сжигание газа в качестве топлива. Это в свою очередь позволит выполнить прогнозную оценку влияния изменения состава и расхода природного газа на технологический процесс и его технико-экономические показатели.

Основная часть. Необходимые технологические и теплотехнические расчеты выполнялись для реальных составов природного газа, поступающего на ОАО «Гродно Азот», по каждой из указанных выше стадий согласно методике, изложенной в работе [10]. В связи с особенностями

организации процесса получения синтетического аммиака, его технологического режима и аппаратного оформления расчеты выполнены отдельно по каждому из цехов. Компонентный состав природного газа определялся по ГОСТ 23781–87 «Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава» [11]. Установление содержания компонентов природного газа проводили для соединений, объемная доля которых превышала 0,005%, за исключением метана, его содержание рассчитывали как остаточное количество от суммы всех компонентов. Результаты анализа содержания отдельных компонентов в исходных составах природного газа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы природного газа

Компонентный состав	Объемная доля, об. %		
	№ 1	№ 2	№ 3
CH ₄	96,1868	95,6599	94,7770
C ₂ H ₆	2,5499	2,8303	3,1796
C ₃ H ₈	0,3360	0,5201	0,8199
C ₄ H ₁₀	0,1170	0,1540	0,2320
C ₅ H ₁₂	0,0217	0,0226	0,0333
C ₆ H ₁₄	0,0186	0,0097	0,0077
N ₂	0,5040	0,5401	0,8199
He	0,0097	0,0114	0,0114
H ₂	0,0015	0,0023	0,0023
O ₂	0,0038	0,0037	0,0050
CO ₂	0,2510	0,2460	0,1120
Всего	100,0000	100,0000	100,0000

Теплоту сгорания (Q) высшую (Q_v) и низшую (Q_n) исходных составов природного газа рассчитывали согласно источнику [12] на основании известных данных теплоты сгорания отдельных компонентов сухого природного газа при температурах 0 и 20°C и давлении 101,325 кПа (табл. 2) по следующей формуле:

$$Q = \sum_{i=1}^n Q_i \cdot C_i,$$

где Q_i – теплота сгорания газа (высшая или низшая) i -го компонента газа; C_i – доля i -го компонента в газе.

Таблица 2

Высшая и низшая теплота сгорания компонентов сухого природного газа (при 20°C и 101 кПа) [13, 14]

Наименование компонента	Теплота сгорания			
	высшая		низшая	
	МДж/м ³	ккал/м ³	МДж/м ³	ккал/м ³
Метан	37,10	8860	33,41	7980
Этан	65,38	15620	59,85	14300
Пропан	93,98	22450	86,53	20670
<i>n</i> -Бутан	123,78	29550	114,27	27290
<i>i</i> -Бутан	123,25	29440	113,81	27180
Пентан	155,65	37180	144,02	34400
Гексан	174,62	41710	161,36	38540
Гептан	202,10	48270	186,87	44630
Октан	229,38	54790	212,22	50690
Нонан	257,48	61500	238,76	57030
Бензол	151,09	36090	145,05	34640
Толуол	164,24	39230	156,71	37430
Водород	11,87	2840	10,05	2400
Оксид углерода (II)	11,78	2810	11,78	2810
Сероводород	23,60	5640	21,75	5200

Результаты расчета теплоты сгорания исходных составов природного газа представлены в табл. 3.

Таблица 3

Расчетные значения теплоты сгорания исходных составов природного газа

Номер состава газа	Теплота сгорания			
	высшая		низшая	
	МДж/м ³	ккал/м ³	МДж/м ³	ккал/м ³
При 0°C				
1	40,663	9711,242	36,677	8760,298
2	40,871	9760,939	36,872	8806,816
3	41,187	9836,444	37,169	8877,768
При 20°C				
1	37,879	9046,319	34,148	8156,392
2	38,072	9092,343	34,328	8199,492
3	38,364	9162,177	34,603	8265,152

Расчет выполнен на 1000 м³ природного газа по каждой из стадий технологического процесса

получения синтетического аммиака согласно фактическим нормам технологического режима. Ввиду значительного объема расчетных работ в рамках настоящей статьи приведены сводные результаты расчетов для состава природного газа № 1 цеха «Аммиак-3» только для одной технологической стадии – паровой конверсии метана в трубчатой печи (первичный риформинг). Результаты расчетов представлены в табл. 4–6. Полный расчет по всем технологическим стадиям и цехам дан в работе [15].

Таблица 4

Количественный состав природного газа на входе в трубчатую печь

Компонент	Природный газ, м ³	Азот-водородная смесь, м ³	Смешанный газ, м ³
CH ₄	961,8683	0,0000	961,8683
C ₂ H ₆	25,4992	0,0000	25,4992
C ₃ H ₈	3,3599	0,0000	3,3599
C ₄ H ₁₀	1,1700	0,0000	1,1700
C ₅ H ₁₂	0,2170	0,0000	0,2170
C ₆ H ₁₄	0,1860	0,0000	0,1860
H ₂	0,0150	66,6000	66,6150
N ₂	5,0398	22,5000	27,5398
Инертные газы	0,1350	0,9000	1,0350
CO ₂	2,5099	0,0000	2,5099
Всего	1000,0000	90,0000	1090,0000

Таблица 5

Количество и состав газовой смеси после трубчатой печи

Компонент	Влажный газ, м ³	Сухой газ, м ³
CO ₂	352,5092	352,5092
CO	347,4374	347,4374
H ₂	2471,3976	2471,3976
CH ₄	332,3903	332,3903
N ₂	27,5398	27,5398
Инертные газы	1,0350	1,0350
H ₂ O	2476,1595	–
Всего	6008,4689	3532,3094

Таблица 6

Тепловой баланс трубчатой печи

Приход тепла	Количество		Расход тепла	Количество	
	кДж	%		кДж	%
1. С парогазовой смесью	3943623,18	13,60	1. Унос с парогазовой смесью	7644366,11	26,37
2. Образующееся при сгорании природного газа	25049664,14	86,40	2. Унос с дымовыми газами	14518407,26	50,08
			3. На протекание химических реакций	5670782,46	19,56
			4. Потери в окружающую среду	1159731,49	4,00
Всего	28993287,33	100,00	Всего	28993287,33	100,00

Таблица 7

Зависимость технологических показателей производства синтетического аммиака и расходных норм от калорийности природного газа

№ состава	Калорийность, ккал/м³		Образуется NH ₃ из1000 м³ природного газа	Расход природного газа			
	расчетная	фактическая		на сжигание в трубчатой печи, м³/т NH ₃	на получение пара, м³/т NH ₃	на технологию, м³/т NH ₃	общий расход, м³/т NH ₃
Цех «Аммиак-3»							
1	8156,392	8154	1683,0716	451,3864	78,3062	594,1518	1123,8444
2	8199,492	8193	1690,6239	448,2494	77,1124	591,4976	1116,8594
3	8265,152	8247	1702,5371	443,2830	75,3720	587,3587	1106,0137
Цех «Аммиак-4»							
1	8156,392	8154	1700,4541	417,8462	69,4155	588,0782	1075,3399
2	8199,492	8193	1708,4294	414,8658	68,2844	585,3329	1068,4831
3	8265,152	8247	1721,0003	410,1388	66,6395	581,0574	1057,8357

Аналогичные расчеты выполнены по каждой из технологических стадий для смесей № 1–3. Сводные результаты расчетов основных технологических показателей и расходных норм производства синтетического аммиака цехов «Аммиак-3», «Аммиак-4» ОАО «Гродно Азот» в зависимости от состава и калорийности исходного природного газа приведены в табл. 7.

Заключение. Результаты исследования влияния калорийности природного газа на величину его расхода и технологические показатели производства синтетического аммиака, а также выполненные тепло-технические расчеты с учетом особенностей технологического процесса, оборудования и режимов производства аммиака цехов «Аммиак-3» и «Аммиак-4» ОАО «Гродно Азот» позволили сделать вывод о том, что с повышением доли гомологов метана в исходном природном газе его расход на производство одной тонны аммиака снижается. Это обусловлено

образованием большего количества водорода на стадии конверсии и выделением большего количества тепла в межтрубном пространстве трубчатой печи ввиду более высокой теплоты сгорания гомологов метана. Полученные результаты позволяют спрогнозировать изменение калорийности, расхода природного газа как на технологические нужды, так и на его сжигание в качестве топлива, а также основные технико-экономические показатели производства синтетического аммиака в зависимости от содержания отдельных компонентов в исходном природном газе. Так, для цеха «Аммиак-3» при увеличении калорийности природного газа с 8156,392 до 8265,152 ккал/м³ его расход снижается с 1123,8444 до 1106,0137 м³/т NH₃, а для цеха «Аммиак-4» – с 1075,3399 до 1057,8357 м³/т NH₃. Среднее снижение расхода природного газа для цеха «Аммиак-3» составило 0,1636 м³/ккал, для цеха «Аммиак-4» – 0,1608 м³/ккал.

Список литературы

1. Appl M. Ammonia: principles and industrial practice. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 289 p.
2. Appl M. Ammonia, Methanol Hydrogen, Carbon Monoxide – Modern Production Technologies. London: CRU, 1997. P. 98–99.
3. Slack A. V., James G. J. Commercial ammonia processes, Ammonia. Part 111: Marcel Dekker. New York, 1974. P. 291–369.
4. Vancini C. A. La Sintesi dell Amoniaca. Milano: Hoepli, 1961. P. 497.
5. Hansen J. B. Ammonia – Catalysis and Manufacture. Heidelberg: Springer, 1995. P. 184.
6. Topham S. A. Catalysis, Science and Technology. Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo, Springer. Vol. 7. P. 1–50.
7. Keith J. Elkins. Commissioning of the ICI LCA Ammonia plants at Severnside, Briston, England // ICI/CFDC Technical symposium. Shanghai, 1989. P. 5.
8. The ICI gas hearted reformer (GHR) system / K. J. Elkins [et al.] // Nitrogen 91: British sulphur conference. Copenhagen, 1991. P. 10.
9. The ICI leading concept ammonia process – the first two year / P. M. Armitage [et al.] // AIChE Ammonia symposium. Los Angeles, 1991. P. 7.
10. Технология связанного азота и азотных удобрений / А. Н. Гаврилюк [и др.]. Ташкент: ТХТИ, 2019. 229 с.
11. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава: ГОСТ 23781–87. М.: Изд-во стандартов, 1988. 11 с.

12. Газы горючие природные. Расчетный метод определения теплоты сгорания, относительной плотности и числа Воббе. ГОСТ 22667–82. М.: Изд-во стандартов, 1983. 3 с.

13. Краткий справочник физико-химических величин / Н. М. Барон [и др.], под ред. А. А. Радвеля. 5-е изд., перераб. Л.: Химия, 1967. 186 с.

14. Справочник азотчика: физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1986. 512 с.

15. Влияние калорийности природного газа на величину расхода природного газа: отчет о научно-исследовательской работе ХД 24-078 / О. Б. Дормешкин [и др.]. Минск, 2024. 98 с.

References

1. Appl M. Ammonia: principles and industrial practice / Weinheim, Wiley-VCH Publ., 1999. 289 p.
2. Appl M. Ammonia, Methanol Hydrogen, Carbon Monoxide – Modern Production Technologies. London, CRU Publ., 1997. P. 98–99.
3. Slack A. V., James G. J. Commercial ammonia processes. Ammonia. Part 111, Marcel Dekker. New York, 1974, pp. 291–369.
4. Vancini C. A. La Sintesi dell Amoniaca. Milano, Hoepli Publ., 1961. P. 497.
5. Hansen J. B. Ammonia – Catalysis and Manufacture. Heidelberg, Springer Publ., 1995. P. 184.
6. Topham S. A. Catalysis, Science and Technology. Verlag, Berlin – Heidelberg – New York – Tokyo, Springer Publ., vol. 7, pp. 1–50.
7. Keith J. Elkins. Commissioning of the ICI LCA Ammonia plants at Severnside. Briston, England. ICI/CFDC Technical symposium. Shanghai, 1989. P. 5.
8. Elkins K. J., Jeffrey I. C., Kitchen D., Pinto A. The ICI gas hearted reformer (GHR) system. *Nitrogen 91, British sulphur conference*. Copenhagen, 1991. P. 10.
9. Armitage P. M., Elkins K. J., Kitchen D., Pinto A. The ICI leading concept ammonia process – the first two year. *AIChE Ammonia symposium*. Los Angeles, 1991. P. 7.
10. Gavriluk A. N., Dormeshkin O. B., Erkaev A. U., Sharipova H. T. *Tekhnologiya svyazannogo azota i azotnykh udobreniy* [Technology of fixed nitrogen and nitrogen fertilizers]. Tashkent, THTI Publ., 2019. 229 p. (In Russian).
11. GOST 23781–87. Natural flammable gases. Chromatographic method for determining component composition. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1988. 11 p. (In Russian).
12. GOST 22667–82. Natural Combustible Gases. Calculation Method for Determining Heat of Combustion, Relative Density, and Wobbe Index. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1983. 3 p. (In Russian).
13. Baron N. M., Ponomareva A. M., Ravdel A. A., Timoveeva Z. N. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Brief reference book of physical and chemical quantities]. Leningrad, Khimiya Publ., 1967. 186 p. (In Russian).
14. *Spravochnik azotchika: fiziko-khimicheskiye svoystva gazov i zhidkostey. Proizvodstvo tekhnologicheskikh gazov. Ochistka tekhnologicheskikh gazov. Sintez ammiaka* [Nitrogenist's Handbook: Physical and chemical properties of gases and liquids. Production of process gases. Purification of process gases. Synthesis of ammonia]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 512 p. (In Russian).
15. Dormeshkin O. B., Gavriluk A. N., Franckevich V. S., Mokhart M. S., Byshik A. A., Tribush N. A., Kasatov A. D. *Vliyaniye kaloriynosti prirodnogo gaza na velichinu raskhoda prirodnogo gaza: otchet o nauchno-issledovatel'skoy rabote KhD 24-078* [The influence of the calorific value of natural gas on the amount of natural gas consumption: research Report HD24-078]. Minsk, 2024. 98 p. (In Russian).

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Гаврилюк Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент, проректор по учебной работе. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: gavriluk_andrew@mail.ru

Франкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: fvs2@tut.by

Мохорт Марк Сергеевич – аспирант кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: markmohort@gmail.com

Бышик Александр Александрович – инженер кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: fxguru29@gmail.com

Information about the authors

Dormeshkin Oleg Borisovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, Department of the Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Hauryliuk Andrei Nikolayevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Vice Rector for Academic Affairs. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gavrilyuk_andrew@mail.ru

Frantskevich Vitaliy Stanislavovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Machines and Devices of Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fvs2@tut.by

Mokhart Mark Sergeyevich – PhD student, the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: markmohort@gmail.com

Byshik Aleksander Aleksandrovich – engineer, the Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fxguru29@gmail.com

Поступила 25.04.2025

УДК 677.112:665.947.4:582.284

Д. Д. Захарчук, В. С. Болтовский

Белорусский государственный технологический университет

**ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ БИОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ
В КОРОТКОМ ВОЛОКНЕ ЛЬНА-ДОЛГУНЦА ПОД ДЕЙСТВИЕМ
БАЗИДИАЛЬНОГО ГРИБА *SPOROTRICHUM PULVERULENTUM* БИМ F-111**

В работе представлены результаты исследований по изучению влияния базидиального гриба *Sporotrichum pulverulentum* БИМ F-111 (анаморфная форма *Phanerochaete chrysosporium*) на химический состав короткого волокна льна-долгунца, предоставленного РУПТП «Оршанский льнокомбинат». Исходное содержание альфа-целлюлозы и лигнина в волокне составило 83,97 и 5,88% соответственно. В течение 23-суточного культивирования культуры этого штамма наблюдалось снижение содержания лигнина (до 3,31%), что свидетельствует о делигнифицирующей способности гриба, являющегося продуцентом лигнолитических ферментов. При этом содержание альфа-целлюлозы снижалось до 68,64% под действием целлюлазных ферментов. Анализ физико-химических изменений волокна показал значительное осветление материала, что свидетельствует о разрушении лигнина и изменениях структуры клеточных стенок. С помощью метода инфракрасной спектроскопии показано снижение интенсивности пиков в областях 1735 см^{-1} , $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, $1510\text{--}1520\text{ см}^{-1}$, $1220\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ и $830\text{--}850\text{ см}^{-1}$, что также подтверждает деструкцию лигнина. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования штамма базидиального гриба *Sporotrichum pulverulentum* для экологически чистой модификации растительных волокон и выделения из него лигнолитических ферментов.

Ключевые слова: лен-долгунец, волокно, базидиальные грибы, ферменты, лигнин, альфа-целлюлоза.

Для цитирования: Захарчук Д. Д., Болтовский В. С. Изменение содержания основных биополимерных компонентов в коротком волокне льна-долгунца под действием базидиального гриба *Sporotrichum pulverulentum* БИМ F-111 // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 79–86.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-11.

D. D. Zakharchuk, V. S. Boltovsky

Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

**CHANGES IN THE CONTENT OF THE MAIN POLYMER COMPONENTS
IN THE SHORT FLAX FIBER UNDER THE ACTION OF THE BASIDIAL
FUNGUS *SPOROTRICHUM PULVERULENTUM* BIM F-111**

This article presents the results of studies on the effect of the basidial fungus *Sporotrichum pulverulentum* BIM F-111 (anamorphic form of *Phanerochaete chrysosporium*) on the chemical composition of a short flax fiber provided by the Orsha Flax Processing Plant. The initial content of alpha-cellulose and lignin in the fiber was 83.97% and 5.88%, respectively. During the 23-day cultivation of the culture of this strain, a decrease in the lignin content (up to 3.31%) was observed, which indicates the delignifying ability of the fungus, which is a producer of lignolytic enzymes, presumably such as laccase, manganese peroxidase and lignin peroxidase. At the same time, the alpha-cellulose content decreased to 68.64% under the action of cellulose enzymes. The analysis of morphological changes in the fiber showed a significant lightening of the material, which indicates the destruction of lignin and changes in the structure of the cell walls. Infrared spectroscopy has shown a decrease in peak intensity in the regions of 1735 cm^{-1} , $1600\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, $1510\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$, $1220\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$ and $830\text{--}850\text{ cm}^{-1}$, which also confirms the destruction of lignin. The data obtained indicate the prospects of using a strain of the basidial fungus *Sporotrichum pulverulentum* for environmentally friendly modification of plant fibers and isolation of lignolytic enzymes from it.

Keywords: flax, fiber, basidial fungi, enzymes, lignin, alpha cellulose.

For citation: Zakharchuk D. D., Boltovsky V. S. Changes in the content of the main polymer components in the short flax fiber under the action of the basidial fungus *Sporotrichum pulverulentum* BIM F-111. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 79–86 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-11.

Введение. В последние десятилетия наблюдается значительный рост спроса на целлюлозу и продукты ее химической переработки в различных отраслях промышленности, что стимулирует разработку эффективных, экономически целесообразных и экологически безопасных методов ее получения. Традиционно промышленное производство целлюлозы базируется на древесном сырье, преимущественно с использованием сульфатного процесса варки, который широко применяется в Республике Беларусь [1, 2].

Однако в последние годы возрастает интерес к альтернативным источникам производства целлюлозы – однолетним недревесным растениям, обладающим высоким содержанием целлюлозы, таким как волокна льна и конопли. В связи с тем, что в Республике Беларусь конопля не культивируется, представляет интерес короткое льняное волокно, являющееся отходом переработки льна. По химическому составу оно не уступает длинному волокну, которое преимущественно используется в текстильной промышленности, что обуславливает возможность использования короткого волокна в качестве сырья для целлюлозного производства [3].

При получении целлюлозы одной из основных задач является делигнификация растительной биомассы. Традиционно данный процесс осуществляется с применением агрессивных химических реагентов и высоких температур, что сопровождается значительным образованием газообразных выбросов, содержащих токсичные вещества, негативно влияющих на окружающую среду. Одним из перспективных направлений разработки экологически безопасных методов получения целлюлозы является применение биотехнологических подходов, в частности обработка ферментными препаратами или микроорганизмами, продуцирующими ферменты лигнолитического действия. При этом процесс осуществляется в более мягких условиях (невысокие температуры и без применения химических активных реагентов), что минимизирует энергозатраты и снижает негативное воздействие на окружающую среду.

Одним из наиболее эффективных деструкторов лигнина являются базидиальные грибы – продуценты окислительных ферментов, перспективных для биотехнологической переработки растительных отходов, очистки сточных вод и модификации природных материалов [4–10], в том числе получения целлюлозы [11–14].

Основными деструкторами лигнина выступают лакказы – гликозилированные медьсодержащие белки, способные окислять как фенольные, так и неароматические соединения. Продуцирование лакказ характерно для представителей более чем 50 родов базидиальных

грибов отдела *Basidiomycetes*, а также некоторых групп аскомицетов и несовершенных грибов [15, 16].

Лакказы обладают способностью к биодegradации лигнина, модификации целлюлозосодержащих материалов и рассматриваются для применения в текстильной, бумажной и деревообрабатывающей промышленности [12, 17–20] в качестве ключевого элемента концепции «зеленой химии» [21].

Один из наиболее известных продуцентов окислительных ферментов – гриб *Sporotrichum pulverulentum*, относящийся к отделу *Basidiomycota*, классу *Agaricomycetes*, порядку *Polyporales* и семейству *Phanerochaetaceae* [22].

Basidiomycota – второй по численности отдел в царстве грибов, насчитывающий более 40 тыс. видов, характеризуется способностью к деградации сложных органических соединений, таких как лигнин, целлюлоза и гемицеллюлозы [23].

Гриб *Sporotrichum pulverulentum* является анаморфной формой гриба *Phanerochaete chrysosporium* [24], что подтверждается молекулярно-генетическими исследованиями идентичности ДНК обоих организмов [25].

Phanerochaete chrysosporium – гриб, вызывающий белую гниль, известен как активный деструктор лигнина и других компонентов растительных клеточных стенок, что делает его ценным объектом для биотехнологических исследований [13, 26–29]. Он продуцирует три основных типа лигнолитических ферментов: лакказы (LAC), марганцевую пероксидазу (MnP) и лигнинпероксидазу (LiP), которые обеспечивают его высокую эффективность в процессах делигнификации [30].

Особый интерес представляет изучение влияния культуры *Sporotrichum pulverulentum* БИМ F-111 на химический состав короткого волокна льна-долгунца.

Лен-долгунец (*Linum usitatissimum*) является важным источником натуральных волокон, однако при его переработке для получения целлюлозы и высококачественной альфа-целлюлозы необходимо удаление лигнина. Ферментативный метод делигнификации, реализуемый с использованием *Sporotrichum pulverulentum*, представляет собой экологически чистую и экономически выгодную альтернативу традиционным химическим методам.

Целью данной работы является изучение закономерностей изменения содержания лигнина и альфа-целлюлозы в коротком волокне льна-долгунца под воздействием *Sporotrichum pulverulentum* БИМ F-111.

Основная часть. Эксперимент проводили с использованием короткого волокна льна-долгунца,

предоставленного РУПТП «Оршанский льнокомбинат», предварительно обработанного автоклавированием при температуре 121°C в течение 40 мин, с исходным содержанием альфа-целлюлозы и лигнина 83,97 и 5,88%, соответственно. Культивирование осуществляли в термостате при температуре 25°C и постоянной влажности, обеспечивающих оптимальные условия для роста микроорганизмов на субстрате с внесенной питательной средой и посевным материалом. Биодеструкцию лигнина изучали в динамике через каждые сутки в течение 3 недель до достижения полного визуального отбеливания субстрата, свидетельствующего о завершении активной фазы биологической обработки. По окончании культивирования и высушивания субстрата оценивали изменения структуры волокна и определяли содержание лигнина и альфа-целлюлозы [31]. Погрешность определения составила $\pm 5\%$.

На рис. 1 приведено изображение базидиального гриба *Sporotrichum pulverulentum* БИМ F-111 на коротком волокне льна под микроскопом Альтами БИО 2 (увеличение $\times 100$).

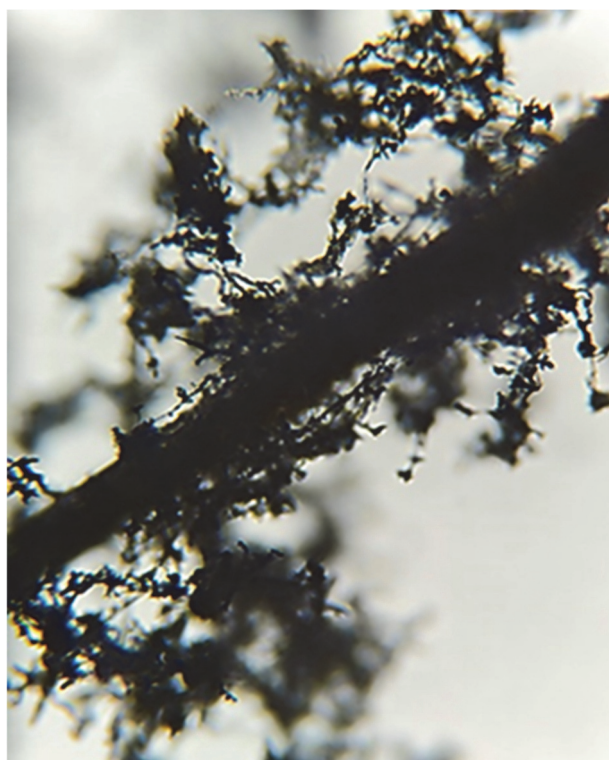


Рис. 1. Гифы базидиального гриба *Sporotrichum pulverulentum* на волокне льна

Sporotrichum pulverulentum имеет тонкие длинные и ветвящиеся гифы, которые образуют септированную гифальную массу, что позволяет эффективно колонизировать субстрат. Колонии базидиальных грибов белой гнили имеют плотную структуру и обычно серовато-

белого цвета с гладкой поверхностью на ранних стадиях роста.

В таблице на фотографиях представлена динамика отбеливания льняного волокна от продолжительности обработки (1–26 сут).

Структурные изменения волокна льна-долгунца при отбелке под действием *Sporotrichum pulverulentum* БИМ F-111 в динамике (в течение 4 недель культивирования)

Продолжительность культивирования	Цвет субстрата
1 сут (после внесения культуральной жидкости)	
5 сут	
12 сут	
19 сут	
26 сут	

После 1 сут культивирования волокно оставалось темным, без видимых изменений, что указывает на начальную стадию адаптации гриба к субстрату. После 5 сут наблюдалась активная колонизация волокна гифами, сопровождающаяся его постепенным осветлением, что свидетельствует о начале процесса биодеструкции. После 12 сут площадь осветления увеличилась, что связано с дальнейшим разрастанием мицелия и усилением воздействия лигнолитических ферментов на субстрат.

После 20 сут эксперимента произошла практически полная отбелка субстрата, что свидетельствует о его делигнификации.

На рис. 2 приведено изображение структуры льняного волокна до и после воздействия *Sporotrichum pulverulentum* (увеличение $\times 100$).

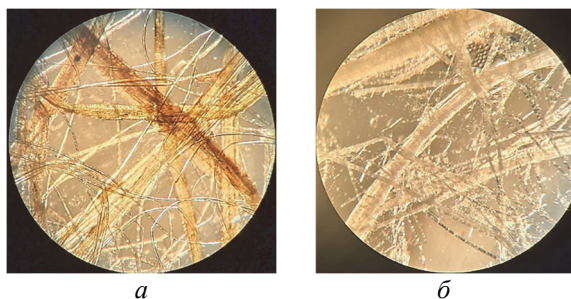


Рис. 2. Изменение структуры льняного волокна до (а) и после (б) воздействия *Sporotrichum pulverulentum*

Как видно из рис. 2, а и б, до и после воздействия *Sporotrichum pulverulentum* происходит изменение в структуре и цветовых характеристиках. Исходное состояние волокна (рис. 2, а) характеризуется темным оттенком, обусловленным естественным содержанием лигнина, который обеспечивает прочность и устойчивость клеточной стенки. Волокно имеет упорядоченную структуру с плотно упакованными фибриллами, параллельной ориентацией и гладкой поверхностью, что указывает на сохранность лигно-углеводного комплекса. После воздействия ферментов (рис. 2, б) наблюдается значительное отбеливание, что говорит о деструкции лигнина. Поверхность волокна становится шероховатой, с множественными микротрещинами, участками деструкции и деформацией фибриллярной структуры. Такие изменения могут быть объяснены удалением связующего компонента – лигнина и частичной деградацией целлюлозы, что приводит к потере упорядоченности структуры и увеличению пористости волокон.

На рис. 3 показано изменение содержания лигнина в субстрате в зависимости от продолжительности воздействия базидиального гриба.

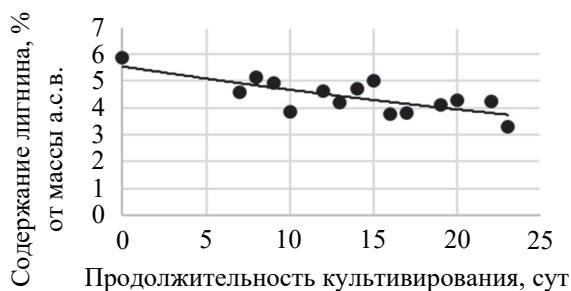


Рис. 3. Изменение содержания лигнина в субстрате в зависимости от продолжительности воздействия базидиального гриба

Как видно из рис. 3, при культивировании *Sporotrichum pulverulentum* в течение 23 сут происходит стабильное снижение содержания лигнина в коротком волокне до 3,31%, что на 43,7% ниже по сравнению с исходным волокном (5,88%).

Изменение содержания альфа-целлюлозы в волокне льна в зависимости от продолжительности воздействия базидиального гриба продемонстрировано на рис. 4.

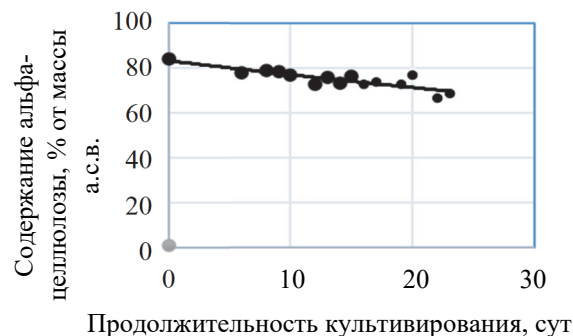


Рис. 4. Изменение содержания альфа-целлюлозы в волокне льна в зависимости от продолжительности воздействия базидиального гриба

После 23 сут культивирования содержание альфа-целлюлозы снижается на 18,2% (с 83,97 до 68,64%). Это можно объяснить тем, что в грибе белой гнили, помимо лигнолитических ферментов, содержатся целлюлазные [32].

Методом инфракрасной спектроскопии образцов на аппарате ИК-Фурье спектрометре NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, США) исходного льняного волокна и после воздействия гриба *Sporotrichum pulverulentum* установлено (рис. 5), что происходит изменение полос поглощения на ИК-спектрах в областях 1735 см^{-1} (карбонильные группы), $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ (ароматические C=C-связи), $1510\text{--}1520\text{ см}^{-1}$ (внутрисистемные колебания ароматических колец), $1220\text{--}1240\text{ см}^{-1}$ (C–O-растяжение) и $830\text{--}850\text{ см}^{-1}$ (C–H-деформация в бензойной группе). Эти изменения согласуются с количественными данными и указывают на делигнификацию волокон льна под действием гриба.

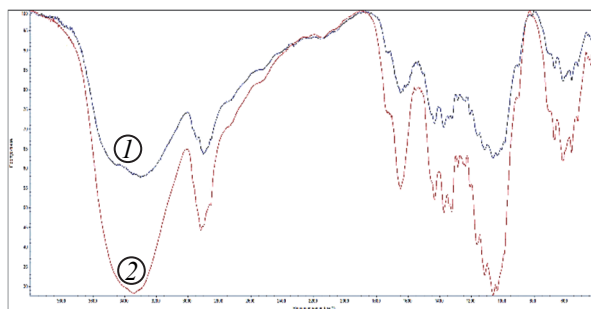


Рис. 5. ИК-спектры образцов: 1-й спектр – исходное льняное волокно; 2-й – волокно после воздействия *Sporotrichum pulverulentum*

Результаты свидетельствуют о возможности использования *Sporotrichum pulverulentum* для разработки экологически чистой модификации растительных волокон.

Заключение. Проведенные исследования показали, что под действием базидиального гриба *Sporotrichum pulverulentum* БИМ F-111 на короткое волокно льна в течение 23 сут содержание лигнина уменьшилось с 5,88 до 3,31% в результате действия лигнолитических ферментов. Одновременно наблюдалось снижение содержания альфа-целлюлозы с 83,97 до 68,64%.

Микроскопический анализ подтвердил значительные изменения структуры волокна льна-долгунца под воздействием гриба. Начальное состояние волокна характеризовалось темным цветом и упорядоченной структурой, обусловленной высоким содержанием лигнина. После

воздействия гриба наблюдалось осветление волокна и увеличение его пористости, что свидетельствует о разрушении лигнина. Результаты ИК-спектроскопии также указывают на деградацию лигнина под действием гриба, что согласуется с количественными данными.

Таким образом, *Sporotrichum pulverulentum* представляет интерес для экологически безопасной и менее энергоемкой делигнификации натуральных волокон, заменяя традиционные химические методы. Однако в связи с длительностью процесса более перспективным является использование выделенных из культуры лигнолитических ферментов.

Результаты могут быть применены в текстильной, целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности для получения материалов с улучшенными технологическими свойствами.

Список литературы

1. Henriksson G., Germgård U., Lindström M. E. A review on chemical mechanisms of kraft pulping // Nordic Pulp & Paper Research Journal. 2024. Vol. 39, no. 3. P. 297–311. <https://doi.org/10.1515/npprj-2023-0015>.
2. Mboowa D. A review of the traditional pulping methods and the recent improvements in the pulping processes // Biomass Conv. Bioref. 2021. Vol. 14. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01243-6>.
3. Захарчук Д. Д., Болтовский В. С. Комплексная переработка льна с получением инновационной продукции (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 2 (283). С. 77–91.
4. Перспективы использования отходов зерноперерабатывающей промышленности и микроскопических грибов для получения древеснонаполненных композиционных материалов / Е. В. Левин [и др.] // Известия ОГАУ. 2015. № 1 (51). С. 143–144.
5. Enhanced bioremediation of pulp effluents through improved enzymatic treatment strategies: A greener approach / M. Dixit [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. Vol. 152. P. 111664. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111664.
6. Metagenomic and enzymatic mechanisms underpinning efficient water treatment of 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDP) by the microbial consortium 8-ZY / Y. Yu [et al.] // Water Research. 2025. Vol. 275. P. 123178. DOI:10.1016/j.watres.2025.123178.
7. Голикова В. И., Гордеева Т. А., Алферов С. В. Биокатоды на основе лакказ в биотопливных элементах (мини-обзор) // Известия ТулГУ. Естественные науки. 2020. № 2. С. 3–11.
8. Improving the Quality and Nutritional Value of a Mixture of Sago Pith and Indigofera Leaves Fermented with *Rhizopus oligosporus* / A. Djulardi [et al.] // WVJ. 2023. Vol. 13, no. 4. P. 580–586. DOI:10.54203/scil.2023.wvj62.
9. Булаев А. Г. Новые направления в развитии биогидрометаллургии // ГИАБ. 2021. № 3–1. С. 56–87. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_56.
10. Lobregas M. O. S., Buniao E. V. D., Leaño Jr. J. L. Alkali-enzymatic treatment of Bambusa blumeana textile fibers for natural fiber-based textile material production // Industrial Crops and Products. 2023. Vol. 194. P. 116268. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116268>.
11. Биодegradация лигнина соломы культурой гриба *Schizophyllum commune*, выделенной с поверхности дерева / А. Б. Алтекей [и др.] // Микробиология және вирусология. 2023. № 1 (40). С. 127–138. DOI:10.53729/MV-AS.2023.01.08.
12. Александрова Г. П., Медведева С. А. Биоотбелка сульфатной целлюлозы оксидазными ферментами гриба *Daedaleopsis confragosa* // Химия растительного сырья. 1999, № 2. С. 81–84.
13. Казарцев И. А. Изменения химического состава древесины под действием лигнинразрушающего гриба *Phanerochaete sanguinea* // Санкт-Петербургская государственная лесотехническая академия. 2009. № 188. С. 253–259.
14. Болотова К. С., Новожилов Е. В. Применение ферментных технологий для повышения экологической безопасности целлюлозно-бумажного производства // Химия растительного сырья. 2015. № 3. С. 5–23.

15. Белова Н. В., Псурцева Н. В., Кияшко А. А. Факторы регуляции лакказной активности базидиомицетов // Микология и фитопатология. 2008. Т. 42, вып. 6. С. 505–515.
16. Baldrian P. Fungal laccases: occurrence and properties // FEMS Microbiology Reviews. 2006. Vol. 30, no. 2. P. 215–242. DOI: 10.1111/j.1574-4976.2005.00010.x.
17. Шубаков А. А., Михайлова Е. А., Мартынов В. В. Биоконверсия целлюлозосодержащего сырья. Ферментативный гидролиз целлюлозы (обзор литературы) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2022. № 4 (56). С. 27–37.
18. Role of laccase in the pulp and paper industry / A. Hussain [et al.] // Nanotechnology in paper and wood engineering. 2022. P. 35–60. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85835-9.00006-4>.
19. Apriyanti D., Matsushita Y., Nakagawa-Izumi A. Comparison of Pulp Properties and Bleachability between *Acacia crassicarpa* and *Eucalyptus grandis* × *pellita* hybrid Kraft Pulps // Japan tappi journal. 2025. Vol. 79, no. 2. P. 154–162.
20. Depolymerization of Lignin and Mediators for Laccase / A. M. S. Hossain [et al.] // Depolymerization: Concept, Progress, and Challenges. 2025. Vol. 2, Advances and Breakthroughs. P. 69–90. DOI:10.1021/bk-2025-1500.ch005.
21. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: principles and practice // Chemical Society Reviews. 2010. Vol. 39. P. 301–312. DOI: 10.1039/b918763b.
22. Biodecomposition with *Phanerochaete chrysosporium*: A review / D. Konan [et al.] // AIMS Microbiol. 2024. Vol. 10 (4). P.1068–1101. doi: 10.3934/microbiol.2024046. eCollection 2024.
23. Kersten P., Cullen D. Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* // Fungal Genetics and Biology. 2007. Vol. 44 (2). P. 77–87. DOI: 10.1016/j.fgb.2006.07.007.
24. Harold H., Burdsall Jr. The Taxonomy of *Sporotrichum pruinosum* and *Sporotrichum pulverulentum* / *Phanerochaete chrysosporium* // Mycologia. 1981. Vol. 73, no. 4. P. 675–680. <https://doi.org/10.2307/3759493> <https://www.jstor.org/stable/3759493>.
25. Raeder U., Broda P. Comparison of the lignin-degrading white rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Sporotrichum pulverulentum* at the DNA level // Curr Genet. 1984. Vol. 8 (7). P. 499–506. DOI: 10.1007/BF00410436.
26. Kersten P., Cullen D. Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* // Fungal Genetics and Biology. 2007. Vol. 44 (2). P. 77–87. DOI:10.1016/j.fgb.2006.07.007.
27. Leonowicz A. Biodegradation of Lignin by White Rot Fungi // Fungal Genetics and Biology. 1999. Vol. 27 (2–3). P. 175–185. DOI:10.1006/fgbi.1999.1150.
28. Activities of ligninolytic enzymes of the white rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium* and its recalcitrant substance degradability / F. Wu [et al.] // Water Science and Technology. 1996. Vol. 34, no. 7–8. P. 69–78. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00726-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00726-3).
29. Aly A. B. A., Shanmugaraj B., Ramalingam S. Industrial applications of *Phanerochaete chrysosporium* lignin-degrading enzymes: current status, production challenges, and future directions // World J Microbiol Biotechnol. 2025. Vol. 41, no. 171. <https://doi.org/10.1007/s11274-025-04388-6>.
30. Singh D., Chen S. The white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*: conditions for the production of lignin-degrading enzymes // Appl Microbiol Biotechnol. 2008. Vol. 81. P. 399–417. DOI: 10.1007/s00253-008-1706-9.
31. Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. Минск: Экология, 1991. 320 с.
32. Effect of Different Inducer Sources on Cellulase Enzyme Production by White-Rot Basidiomycetes *Pleurotus ostreatus* and *Phanerochaete chrysosporium* under Submerged Fermentation / O. Datsomor [et al.] // Fermentation. 2022. Vol. 8. P. 561. <https://doi.org/10.3390/fermentation8100561>.

References

1. Henriksson G., Germgård U., Lindström M. E. A review on chemical mechanisms of kraft pulping. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2024, vol. 39, no. 3, pp. 297–311. DOI: <https://doi.org/10.1515/npprj-2023-0015>.
2. Mboowa D. A review of the traditional pulping methods and the recent improvements in the pulping processes. *Biomass Conv. Bioref.*, 2021, vol. 14, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01243-6>.
3. Zaharchuk D. D., Boltovskij V. S. Promising areas of complex flax processing with the production of innovative products (review). *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2024, no. 2 (283): Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, pp. 77–91 (In Russian).
4. Levin E. V., Sagitov R. F., Fedorov E. A., Alyamov I. D., Akhmetova Z. A. Prospects for the use of grain processing industry waste and microscopic fungi for the production of wood-filled composite materials. *Izvestiya OGAU* [Izvestiya of Orenburg State Agrarian University], 2015, vol. 1 (51), pp. 143–144 (In Russian).

5. Dixit M., Gupta G. K., Usmani Z., Sharma M., Shukla P. Enhanced bioremediation of pulp effluents through improved enzymatic treatment strategies: a greener approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, vol. 152. P. 111664. DOI: 10.1016/j.rser.2021.111664.
6. Yu Y., Huang W., Tang S., Xiang Y., Yuan L., Zhu X., Yin H., Dang Z., Niu J. Metagenomic and enzymatic mechanisms underpinning efficient water treatment of 2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDPP) by the microbial consortium 8-ZY. *Water Research*, 2025, vol. 275. P. 123178. DOI: 10.1016/j.watres.2025.123178.
7. Golikova V. I., Gordeeva T. A., Alferov S. V. Bio-cathodes based on laccases in biofuel cells: a mini-review. *Izvestiya TulGU. Estestvennyye nauki* [Izvestiya of Tula State University. Natural Sciences], 2020, vol. 2 (2), pp. 3–11 (In Russian).
8. Djulardi A., Mirnawati M., Ciptaan G., Kurnia R., Srifani A., Adriani L., Makmur M. Improving the Quality and Nutritional Value of a Mixture of Sago Pith and Indigofera Leaves Fermented with *Rhizopus oligosporus*. *WVJ*, 2023, vol. 13, no. 4, pp. 580–586. DOI: 10.5203/scil.2023.wvj62.
9. Bulaev A. G. New directions in the development of biohydrometallurgy. *GIAB* [Mining Infological and Analytical Bulletin], 2021, no. 3–1, pp. 56–87. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_56 (In Russian).
10. Lobregas M. O. S., Buniao E. V. D., Leaño Jr. J. L. Alkali-enzymatic treatment of *Bambusa blumeana* textile fibers for natural fiber-based textile material production. *Industrial Crops and Products*, 2023, vol. 194. P. 116268. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116268>.
11. Altekey A. B., Sapparbekova A. A., Oleinikova E. A., Seytmagzimov A. A., Mambayeva A. Sh. Biodegradation of wheat straw lignin by the fungus *Schizophyllum commune* isolated from tree surface. *Mikrobiologiya i virusologiya* [Microbiology and Virology], 2023, no. 1 (40), pp. 127–138. DOI: 10.53729/MV-AS.2023.01.08 (In Russian).
12. Aleksandrova G. P., Medvedeva S. A. Bio-bleaching of sulfate pulp using oxidase enzymes from the fungus *Daedaleopsis confragosa*. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 1999, no. 2, pp. 81–84 (In Russian).
13. Kazartsev I. A. Changes in the chemical composition of wood under the influence of the lignin-degrading fungus *Phanerochaete sanguinea*. *Sankt-Peterburgskaya gosudarstvennaya lesotekhnicheskaya akademiya* [St. Petersburg State Forestry Academy], 2009, no. 188, pp. 253–259 (In Russian).
14. Bolotova K. S., Novozhilov E. V. Application of enzyme technologies to improve environmental safety in pulp and paper production. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2015, no. 3, pp. 5–23 (In Russian).
15. Belova N. V., Psurtseva N. V., Kiyashko A. A. Regulation factors of laccase activity in *Basidiomycetes*. *Mikologiya i fitopatologiya* [Mycology and phytopathology], 2008, vol. 42, issue 6, pp. 505–515 (In Russian).
16. Baldrian P. Fungal laccases: occurrence and properties. *FEMS Microbiology Reviews*, 2006, vol. 30, no. 2, pp. 215–242. DOI: 10.1111/j.1574-4976.2005.00010.x.
17. Shubakov A. A., Mikhailova E. A., Martynov V. V. Bioconversion of cellulose-containing raw materials: enzymatic hydrolysis of cellulose (literature review). *Izvestiya Komi NTs UrO RAN* [Proceedings of the Komi Scientific Centre, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences], 2022, no. 4 (56), pp. 27–37 (In Russian).
18. Hussain A., Bilal M., Rafiq H., Jabeen Z., Afsheen N., Sher F., Kumar V., Bharagava R. N., Ferreira L. F. R., Iqbal H. M. N. Role of laccase in the pulp and paper industry. *Nanotechnology in Paper and Wood Engineering*, 2022, pp. 35–60. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85835-9.00006-4>.
19. Apriyanti D., Matsushita Y., Nakagawa-Izumi A. Comparison of pulp properties and bleachability between *Acacia crassior* and *Eucalyptus grandis* × *pellita* hybrid kraft pulps. *Japan Tappi Journal*, 2025, vol. 79, no. 2, pp. 154–162.
20. Hossain A. M. S., et al. Depolymerization of lignin and mediators for laccase. *Depolymerization: Concept, Progress, and Challenges*, 2025, vol. 2, Advances and Breakthroughs, 2025, pp. 69–90. DOI: 10.1021/bk-2025-1500.ch005.
21. Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Reviews*, 2010, vol. 39, pp. 301–312. DOI: 10.1039/b918763b.
22. Konan D., Ndao A., Koffi E., Elkoun S., Robert M., Rodrigue D., Adjallé K. Biodecomposition with *Phanerochaete chrysosporium*: a review. *AIMS Microbiology*, 2024, vol. 10, no. 4, pp. 1068–1101. DOI: 10.3934/microbiol.2024046. eCollection 2024.
23. Kersten P., Cullen D. Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Fungal Genetics and Biology*, 2007, vol. 44 (2), pp. 77–87. DOI: 10.1016/j.fgb.2006.07.007.
24. Harold H. Burdsall, Jr. The Taxonomy of *Sporotrichum pruinosum* and *Sporotrichum pulverulentum* / *Phanerochaete chrysosporium*. *Mycologia*, 1981, vol. 73, no. 4, pp. 675–680. <https://doi.org/10.2307/3759493>. <https://www.jstor.org/stable/3759493>.

25. Raeder U., Broda P. Comparison of the lignin-degrading white rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Sporotrichum pulverulentum* at the DNA level. *Curr Genet*, 1984, vol. 8 (7), pp. 499–506. DOI: 10.1007/BF00410436.
26. Kersten P., Cullen D. Extracellular oxidative systems of the lignin-degrading *Basidiomycete Phanerochaete chrysosporium*. *Fungal Genetics and Biology*, 2007, vol. 44 (2), pp. 77–87. DOI: 10.1016/j.fgb.2006.07.007.
27. Leonowicz A. Biodegradation of Lignin by White Rot Fungi. *Fungal Genetics and Biology*, 1999, vol. 27 (2–3), pp. 175–185. DOI:10.1006/fgbi.1999.1150.
28. Wu F., Ozaki H., Terashima Y., Imada T., Ohkouchi Y. Activities of ligninolytic enzymes of the white rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium* and its recalcitrant substance degradability. *Water Science and Technology*, 1996, vol. 34, no. 7–8, pp. 69–78. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00726-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00726-3).
29. Aly A. B. A., Shanmugaraj B., Ramalingam S. Industrial applications of *Phanerochaete chrysosporium* lignin-degrading enzymes: current status, production challenges, and future directions. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2025, vol. 41, no. 171. <https://doi.org/10.1007/s11274-025-04388-6>.
30. Singh D., Chen S. The white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*: conditions for the production of lignin-degrading enzymes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, vol. 81, pp. 399–417. DOI: 10.1007/s00253-008-1706-9.
31. Obolenskaia A. V., Elnitskaia Z. P., Leonovich A. A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy* [Laboratory work on wood and pulp chemistry]. Minsk, Ecology Publ., 1991. 320 p. (In Russian).
32. Datsomor O., Yan Q., Opoku-Mensah L., Zhao G., Miao L. Effect of different inducer sources on cellulase enzyme production by white-rot *Basidiomycetes Pleurotus ostreatus* and *Phanerochaete chrysosporium* under submerged fermentation. *Fermentation*, 2022, vol. 8. P. 561. <https://doi.org/10.3-390/fermentation8100561>.

Информация об авторах

Захарчук Дарья Дмитриевна – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: bekzarichya@gmail.com

Болтовский Валерий Станиславович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Information about the authors

Zakharchuk Daria Dmitriyevna – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bekzarichya@gmail.com

Boltovsky Valery Stanislavovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v-boltovsky@rambler.ru

Поступила 16.06.2025

УДК 678.067.5

Е. Г. Федарович

Белорусский государственный технологический университет

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ
СТЕКЛОПЛАСТИКА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО (ОБЗОР)**

В статье проведен анализ научно-технической литературы в области утилизации отходов стеклопластика на основе термореактивного связующего. Показано, что проблема накопления отходов стеклопластика является актуальной материаловедческой задачей, решение которой требует использования современных методов утилизации. Наиболее распространенная в настоящее время утилизация отходов стеклопластика методом захоронения приводит к экологическим проблемам. Решением проблемы является утилизация отходов стеклопластика с получением вторичных материальных ресурсов. В статье были подробно рассмотрены химические, термические и механические методы утилизации отходов стеклопластика. Проанализированы результаты зарубежных исследований использования различных технологий утилизации стеклопластика на основе термореактивного связующего с целью получения вторичного армирующего компонента. Показано влияние различных методов утилизации отходов стеклопластика на прочностные свойства получаемого вторичного волокна. Проведена сравнительная характеристика достоинств и недостатков рассмотренных методов утилизации стеклопластиков. Сформулированы выводы о пригодности рассмотренных методов для получения из отходов стеклопластика на основе термореактивного связующего вторичных материалов. Сделано заключение о перспективности использования механического метода утилизации стеклопластиков на основе термореактивного связующего.

Ключевые слова: стеклопластик, термореактивное связующее, утилизация отходов, вторичный материал, стекловолокно.

Для цитирования: Федарович Е. Г. Перспективные технологии утилизации отходов стеклопластика на основе термореактивного связующего (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 87–101.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-12.

E. G. Fedarovich

Belarusian State Technological University

**ADVANCED WASTE DISPOSAL TECHNOLOGIES GLASS FIBER REINFORCED
PLASTIC BASED ON A THERMOREACTIVE BINDING AGENT (REVIEW)**

The article analyzes scientific and technical literature in the field of recycling of waste fiberglass-reinforced plastic based on a thermosetting binder. It is shown that the problem of accumulation of waste fiberglass-reinforced plastic is an urgent materials science task, the solution of which requires the use of modern recycling methods. The most common method of recycling fiberglass-reinforced plastic waste is burial, which leads to environmental problems. The solution to the problem is recycling fiberglass-reinforced plastic waste to obtain secondary materials. The article examines in detail chemical, thermal and mechanical methods of recycling fiberglass-reinforced plastic waste. The results of foreign studies on the use of various technologies for recycling fiberglass-reinforced plastic based on a thermosetting binder in order to obtain a secondary reinforcing component are considered. The influence of various methods of recycling fiberglass-reinforced plastic waste on the strength properties of the resulting secondary fiber is shown. A comparative characteristic of the advantages and disadvantages of the considered methods of recycling fiberglass-reinforced plastic is carried out. Conclusions are formulated on the suitability of the considered methods for obtaining secondary materials from waste plastic reinforced with glass fiber based on a thermosetting binder. A conclusion is made on the prospects of using a mechanical method for recycling plastic reinforced with glass fiber based on a thermosetting binder.

Keywords: glass fiber plastic, thermosetting binder, waste recycling, recycled material, fiberglass.

For citation: Fedarovich E. G. Advanced waste disposal technologies glass fiber reinforced plastic based on a thermoreactive binding agent (review). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Genecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 87–101 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-12.

Введение. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются во всем мире в качестве заменителей традиционных. Связано это в первую очередь с их эксплуатационными и потребительскими свойствами: высокой прочностью в соотношении с небольшой удельной плотностью, химической и биологической стойкостью, низкой теплопроводностью, долговечностью, возможностью задавать различные формы готовых изделий и простотой изготовления [1, 2].

Наибольшее распространение среди производимых ПКМ получили стеклопластики на основе термореактивного связующего. Использование стекловолокна для производства на его основе композиционных материалов во многом определяется его высокими физико-механическими свойствами. При сравнительно малой плотности $(2,4\text{--}2,6) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ оно имеет высокую прочность при растяжении и сжатии, обладает низкой теплопроводностью и повышенной химической инертностью. Наибольшее распространение получили стеклянные волокна бесщелочного состава (Е-стекло, АБС) [3–5]. Применение термореактивных полимеров (эпоксидные, фенолформальдегидные смолы, ненасыщенные полиэфир, виниловые эфиры и кремнийорганические полимеры) в качестве матричного материала обусловлено не только причиной высоких потребительских качеств, но и тем, что низкая вязкость исходных смол, используемых в процессе получения армированных пластиков, позволяет применять широкий ряд технологических приемов, обеспечивающих быструю и равномерную пропитку армирующей фазы. Спектр термореактивных связующих, для полимеризации в которых применяют инициаторы (катализаторы), дает возможность использовать системы, которые могут отверждаться при достаточно низких температурах в заданных временных интервалах [6, 7].

Согласно данным *Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe eV* (Немецкая ассоциация производителей ПКМ), мировой рынок композиционных материалов в 2024 г. составил 13,5 млн т с ежегодным приростом около 4%. Стеклопластики занимают приблизительно 95% всего рынка ПКМ. Крупнейшими производителями ПКМ в настоящее время являются Германия (19%) и страны Восточной Европы (18,9%) [8]. Более 50% стеклопластика используется в транспортном секторе и около 18% – для производства электроники и электротехники.

Массовое производство стеклопластика непременно приводит к образованию большого количества отходов. В настоящее время в разных странах мира уже присутствует проблема

утилизации. В Китае накопилось миллионы тонн отходов стеклопластика, и их количество увеличивается со скоростью более 100 тыс. т в год [9]. В Соединенных Штатах спрос на ПКМ в 2017 г. вырос почти до 2 млн т с количеством производственных отходов около 5% [10, 11]. С ростом ветроэнергетики в таких странах, как Дания, Германия, Испания и Нидерланды, остро встает межотраслевая проблема утилизации вышедших из эксплуатации лопастей ветряных турбин, которые на 80–90% состоят из композиционных материалов, в частности стеклопластика. К 2050 г. ожидается, что количество отходов лопастей ветряных турбин составит около 43 млн т [12, 13]. Международная ассоциация воздушного транспорта (IATA) подсчитала, что в ближайшие 10 лет (2020–2030 гг.) из эксплуатации будет выведено 11 000 самолетов, которые в своей конструкции содержат до 50% композиционных материалов, армированных стекловолокном [14]. Помимо вышеперечисленных источников образования отходов стеклопластика, значительную долю в общем объеме мировых отходов составляют вышедшие из эксплуатации электронные платы, изготавливаемые на 27,5–45,5% из стеклопластика [15, 16]. Вблизи гаваней и центров выгрузки рыбы вдоль побережья Керала в Индии брошенные суда встречаются в количестве 13–48 судов на километр, что соответствует 1,42 т отходов стеклопластика на 1 км. По оценкам ЕС, ежегодно количество вышедших из эксплуатации и брошенных судов, изготавливаемых на 95% из пластика, армированного стекловолокном, составляет от 6000 до 9000 [17, 18].

Образующиеся отходы в настоящее время в большинстве случаев утилизируются методом захоронения, что непосредственно оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Обнаружено, что отходы стеклопластика, образующиеся при утилизации или ремонте судов в море, со временем распадаются на микропластик и стекловолокно, которые задерживаются в организмах ракообразных, вызывая воспалительные процессы, нарушение функции плавания и затопление животных [19]. Отходы лопастей ветряных турбин, выведенные из эксплуатации самолеты ввиду отсутствия совершенных способов переработки утилизируются на полигонах, занимая с каждым годом все больше площадей, влияя на эксплуатационную функцию почвы, среду обитания животных и нанося вред земельным ресурсам [20].

В результате с целью решения экологических проблем и снижения потребности в природных ресурсах большинство государств принимает законопроекты, ограничивающие или полностью запрещающие возможность утилизации

отходов стеклопластика и композиционных материалов методом захоронения. Германия одна из первых ввела запрет на захоронение отходов ПКМ с содержанием органической составляющей (связующего) более 5%. В Нидерландах, согласно 3-му изданию Национального плана по управлению отходами, запрещается захоронение отходов ПКМ, за исключением случаев, если стоимость вторичной переработки составляет свыше 200 евро/т. Франция рассматривает возможность введения целевого показателя переработки для ветряных турбин на основе стеклопластика в свою нормативную базу [21, 22].

Решением проблемы накопления отходов стеклопластика на основе термореактивного связующего является его утилизация с получением вторичных материалов и их частичным или полным возвратом в промышленное производство. Такой подход позволит снизить нагрузку на окружающую среду, получить новые конкурентоспособные изделия, содержащие вторичные материалы, что приведет к замкнутому циклу процесса производства ПКМ в соответствии с циркулярной экономикой.

Основная часть. В настоящее время известны три основные группы методов утилизации отходов стеклопластиков на основе термореактивных смол: механические, химические и термические (рис. 1).

Термические методы утилизации ПКМ в зависимости от содержания кислорода разделяются на методы сжигания (при содержании кислорода, близком или превышающем стехиометрическое), газификации (при недостатке кислорода) и пиролиза (отсутствие кислорода). Также к этой группе методов зачастую относят окисление в псевдоожигенном слое.

Сжигание представляет собой полное окисление полимерной матрицы. В данном случае целевым продуктом переработки является не материал, а энергия. Эта тема достаточно широко изучена в научных работах S. J. Pickering [23, 24], в которых автор рассматривает теплотворную

способность различных термореактивных смол, влияние наполнителей, входящих в состав композита на процесс горения. К примеру, было установлено, что большинство изученных смол (полиэфирные, винилэфирные, фенольные и эпоксидные) имеет теплотворную способность 30 000 кДж/кг, за исключением карбамидоформальдегидной, теплотворная способность которой составляет 15 700 кДж/кг. При этом теплотворная способность будет напрямую зависеть от количества горючего материала в ПКМ и может уменьшаться за счет наполнителя, который поглощает тепло. Например, распространенный карбонат кальция, входящий в составе ПКМ в качестве наполнителя, поглощает при сжигании 1800 кДж/кг.

Наибольшее распространение данный метод получил при сжигании отходов стеклопластика в цементных печах: полимерная матрица выступает в качестве альтернативного топлива, а минеральная часть армирующего компонента – кремний, карбонат кальция, глинозем и т. д. – как часть цементного клинкера [25, 26]. Также есть исследования, показывающие возможность использования отходов стеклопластика на основе термореактивного связующего в качестве частичного заменителя твердого топлива при производстве кирпича [27].

Несмотря на высокую теплотворную способность термореактивного связующего, его содержание в композитах, как правило, не превышает 40%, что ограничивает их использование в качестве топлива в цементных печах и при производстве кирпича. Кроме того, наличие в отходах ПКМ бора в больших количествах негативно влияет на поведение цемента при схватывании. Использование отходов стеклопластика также невозможно без стадии сортировки и измельчения, так как отходы должны иметь определенный гранулометрический состав без присутствия посторонних материалов (металлические вставки и др.) с теплотворной способностью не ниже 5000 ккал/кг [24, 25, 28].



Рис. 1. Методы утилизации отходов стеклопластиков на основе термореактивного связующего

Как указано выше, сжигание отходов стеклопластика имеет ряд недостатков, однако ввиду непрерывного роста цен на невозобновляемое органическое топливо получение энергии за счет сжигания отходов привлекает большое внимание. По некоторым оценкам, в настоящее время сжигается до 40% всех полимерных отходов [29]. При этом необходимо учитывать, что около 50% композитных отходов остается в виде золы, которую также следует утилизировать методами захоронения, что требует дополнительных затрат [30]. В дополнение ко всему, в процессе сжигания могут образовываться токсичные газы, хлорид водорода, оксиды азота, цианистые соединения и др. [31]. Известно, что на некоторых станциях по сжиганию отходов обнаружен диоксин в количествах, представляющих опасность для человека [32].

Утилизация ПКМ с целью получения альтернативного топлива также возможна с помощью метода газификации, основанного на преобразовании органических веществ в смесь оксидов углерода и водорода в результате воздействия смеси кислорода и водяного пара. Получаемый при газификации синтез-газ используют для производства тепловой и электрической энергии. По имеющимся данным, количество газа, полученного из одной тонны твердых бытовых отходов при помощи плазменной газификации, будет достаточным для производства более чем 1 МВт электроэнергии [32, 33]. Данный метод очень перспективен для углепластиков, но ввиду малого содержания газифицирующихся веществ экономически не выгоден для стеклопластиков.

Одним из наиболее исследуемых до настоящего времени методов утилизации ПКМ является пиролиз. Пиролиз, представляющий собой деструктивный процесс, позволяет отделить синтетические волокна от полимерной матрицы за счет ее разложения в инертной среде при нагреве до температур от 450 до 1050°C [34, 35].

Сущность пиролиза отходов ПКМ заключается в следующем: отходы нагреваются при отсутствии воздуха, в результате чего образуются жидкие, газообразные и твердые фракции. Жидкая фракция представляет собой ароматический углеводород, теплотворная способность которого составляет 37 МДж/кг, что сопоставимо с топливом, поэтому она может быть использована в самой установке пиролиза, как и газовая фракция. Твердый продукт процесса представляет собой волокна [36, 37].

К сожалению, утилизация отходов стеклопластика данным методом не получила широкого распространения, что обусловлено спецификой процесса пиролиза, оказывающего негативное влияние на вторичное армирующее

волокно. За счет проведения процесса пиролиза при почти полном отсутствии кислорода на поверхности волокон образуется углерод, существенно снижающий механические свойства волокон. Для удаления углерода в процессе пиролиза используют большие объемы воздуха и дополнительную постпиролизную обработку путем окисления, проводимого при определенных параметрах температуры и времени выдержки [38]. Также многими исследователями отмечается, что процессы пиролиза и постпиролиза существенно изменяют структуру поверхности волокна, ухудшая адгезию на границе раздела фаз «волокно – матрица» и непосредственно снижая механические свойства вторичных волокон [39–43].

Указанные выше недостатки частично решаются при использовании относительно нового процесса микроволнового пиролиза. В данном случае за счет более быстрого и равномерного нагрева материала при сравнительно низких температурах стекловолокно в меньшей степени подвержено термической деструкции. Проведенные исследования показывают противоречивые результаты. Так, микроволновой пиролиз отходов ветряных турбин позволил получить стекловолокно с потерей прочности в 25% [42]. Исследования процессов микроволновой переработки стеклопластиков на основе полиэфирной смолы показали снижение прочности на разрыв композитов, изготовленных из вторичных волокон на 76% [44].

Более совершенным с точки зрения решения проблемы загрязнения вторичных волокон углеродом в процессе пиролиза является процесс переработки стеклопластиковых материалов методом окисления в псевдоожигенном слое. Сущность метода заключается в разложении полимерной матрицы композита в слое кварцевого песка, который под действием потока воздуха (450–550°C) переходит в состояние псевдоожигения [24, 45].

На рис. 2 представлена схема процесса переработки стеклопластика методом окисления в псевдоожигенном слое. Отходы стеклопластика на основе термореактивных смол, предварительно измельченные до более мелких кусков, поступают на разогретый и находящийся в состоянии псевдоожигения кварцевый песок. За счет высокой скорости теплопередачи и механического воздействия полимерная матрица сгорает. Оставшиеся волокна и неразложившиеся наполнители подхватываются воздушным потоком и выносятся из камеры реактора на стадию их разделения. Образующийся при этом газ может быть повторно использован в реакторе как теплоноситель [33, 45, 46].

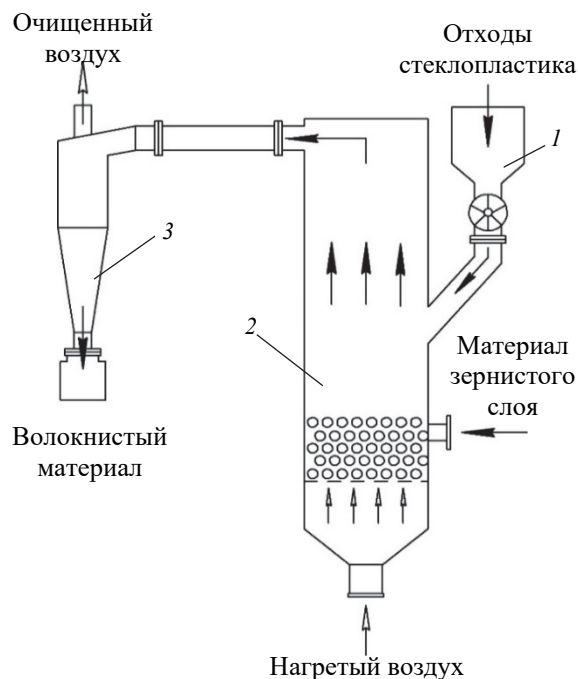


Рис. 2. Переработка стеклопластика методом окисления в псевдоожиженном слое [33]:

1 – питатель подачи отходов стеклопластика;
2 – камера псевдоожижения; 3 – циклон

Однако исследования [45, 47] показывают ограничения применения данного метода, так как в результате переработки за счет воздействия на волокна достаточно высоких температур вторичное стекловолокно теряет до 50–80% прочности на разрыв в зависимости от температуры относительно первичных волокон. Уменьшение прочности также связано с воздействием на волокна частиц псевдоожиженного слоя, которые за счет истирания приводят к измельчению волокон и образованию на их поверхности дефектной структуры. Кроме того, образующиеся в ходе разложения полимерной матрицы вредные летучие компоненты нуждаются в дополнительной системе очистки воздуха. Заинтересованность в данном методе переработки в основном заключается в возможности обработки смешанных отходов термореактивного стеклопластика с различными видами армирования и наличием металлических вставок.

Рассмотрев возможные термические методы утилизации стеклопластика, можно с уверенностью говорить об их пригодности только для преобразования отходов в источник тепла. Получение данными методами вторичных материалов является малоперспективным ввиду нерешенных задач деградации волокон за счет воздействия высоких температур и в случае пиролиза образования на его поверхности углерода. Помимо того, серьезным препятствием к распространению данных методов является возможное присутствие в обработанных газах вредных компонентов.

Утилизация стеклопластика без воздействия относительно высоких температур, влияющих на механические свойства вторичных волокон, осуществляется химическими методами, наиболее перспективными из которых считаются низкотемпературный и сверхкритический сольволиз [48, 49].

Сольволиз представляет собой процесс, в котором полимеры химически превращаются в олигомеры или частично деполимеризуются в олигомеры посредством химических реакций. В зависимости от природы растворителя сольволиз называют гидролизом (использование воды), гликолизом (с использованием гликоля, метанола, этанола, ацетона) и т. д. [50, 51].

Низкотемпературный сольволиз осуществляется при атмосферном давлении и температурах до 200°C с использованием добавок и катализаторов. Основным достоинством данного метода выступает проведение процесса при атмосферном давлении, что существенно уменьшает затраты на переработку отходов стеклопластика за счет использования менее дорогостоящих реакторов. Однако применение в процессе низкотемпературного сольволиза агрессивных растворителей, которые при нагреве приводят к образованию токсичных газов, делает данный метод сомнительным с точки зрения экологической безопасности [52]. Сверхкритический сольволиз происходит в диапазоне температур 350–450°C и давлении 4–27 МПа. Сверхкритические жидкости имеют свойства, промежуточные между газовой и жидкой фазами: низкая вязкость, высокий коэффициент диффузии, высокая растворяющая способность. Благодаря им, процесс сольволиза происходит эффективнее с более полным растворением матрицы [53, 54].

В настоящее время имеется ряд исследований, изучающих процесс сольволиза стеклопластика в зависимости от типа полимерной матрицы и используемых в процессе переработки растворителей. В работах [50, 55] изучали способность перерабатывать отходы стеклопластика на основе полиэфирного связующего методами сольволиза. В качестве растворителей были использованы сверхкритические растворы на водной основе. В результате получили волокна, механическая прочность которых снижена на 50–60% по сравнению с первичными. Такие результаты свидетельствуют о трудностях применения сольволиза для переработки композитов, армированных стекловолокном, ввиду хрупкости волокон при воздействии высоких температур и растворителей. В исследовании [56] сольволиз стеклопластика на основе эпоксидного и эпоксивинилэфирного связующих осуществляли в среде сверхкритического этанола при температуре 280°C. Установлено, что на поверхности вторичных волокон, полученных

из эпоксивинилэфирного стеклопластика, содержится 24,5% остатков матрицы, что говорит о недостаточной эффективности процесса для данного материала, в отличие от волокон, полученных из эпоксидного пластика, в которых содержание матрицы на поверхности составляет всего 0,96%. В работе [57] определен оптимальный режим сольволиза, осуществляемый при температуре 180°C и концентрации катализатора 5% в течение 6 ч, позволяющий получать волокна из эпоксивинилэфирного стеклопластика с прочностью на разрыв, равной 92% от прочности исходных волокон. Схожие результаты получены в исследовании [58], в котором практически полное разложение полимерной матрицы достигнуто путем использования сверхкритического метанола в присутствии катализатора 4-диметиламинопиридина, с практически полным сохранением механических свойств вторичных волокон.

Как видно из упомянутых исследований, сольволиз позволяет с помощью растворителей в определенных условиях разложить полимерную матрицу с практически полным высвобождением волокон. Однако, как и в случае с термическими методами, в процессе сольволиза волокна также в значительной степени подвергаются деструкции. За счет относительно меньших температур термическое воздействие имеет гораздо меньшее влияние на снижение прочностных характеристик вторичных волокон, но присутствие в процессе сольволиза агрессивных растворителей приводит к их хрупкости. При этом проведение процесса сольволиза с использованием растворителей при условиях повышенного давления и заданных температур требует создания весьма дорогостоящего оборудования. Кроме того, применение в процессе химической переработки растворителей создает новые проблемы их утилизации, требующие дополнительных систем очистки и затрат.

Наиболее распространенным, перспективным и практически реализуемым методом утилизации отходов стеклопластиков на основе термореактивного связующего выступает механический метод.

Механическая переработка стеклопластиковых отходов предполагает уменьшение их размеров до более мелких кусков с последующей сортировкой на продукты. Измельчение до кусков с размером 50–100 мм преимущественно используется в совокупности с ранее перечисленными методами переработки, так как в большинстве случаев процессы пиролиза, сольволиза и т. д. требуют предварительного измельчения материала. Для более тонкого измельчения используются высокоскоростные мельницы. Продукты измельчения в данном случае можно разделить на два основных класса: «грубый» и «тонкий». «Грубый» класс состоит из крупных частиц, пучков волокон, скрепленных смолой, слишком крупных для использования в

качестве наполнителя, но потенциально пригодных для применения в качестве армирующих компонентов в других новых материалах. К данному классу можно отнести частицы размером более 0,5 мм. «Тонкий» класс представляет собой более мелкие частицы измельченного волокна и полимерного связующего, которые могут быть использованы только в качестве наполнителя [59, 60].

Несмотря на ухудшение механических свойств вторичного стекловолокна и его адгезионного взаимодействия с полимерным связующим [61], многими авторами подчеркивается возможность применения вторичных волокон как частичной замены первичных при производстве новых композиционных материалов. В работах [62–64] из продуктов измельчения отходов стеклопластика методами рассева на сите и пневмокласификации выделяли волокна, длина которых более 3–4 мм. Полученный волокнистый материал в количестве до 5–10% использовался для изготовления образцов стеклопластика, которые по своим физико-механическим свойствам практически не отличались от эталонных. Известны исследования, использующие продукты (волокна и наполнители) разных марок механической переработки стеклопластика фирмы ERCOM для получения на их основе новых ПКМ. Исследователями из Западнопоморского технологического университета [65] сделан вывод, что введение 15% вторичных волокон длиной 3–6 мм совместно с наполнителем с размером зерен до 0,2 мм приводит к снижению механических свойств композитов на 20–30 %. При этом введение только наполнителя в количестве до 10% вызвало улучшение прочности на изгиб новых изделий на 10–30% в зависимости от его гранулометрического состава, что связано с наличием в нем мелких волокон. J. Petterson и P. Nils-son [66] использовали комбинацию, состоящую из волокон длиной 0,5–3,0 мм и наполнителя с размером зерен 0,2–0,5 мм, в результате чего изделия обладали прочностью на изгиб 59% и ударной вязкостью 64% в зависимости от эталонного образца.

Немаловажную роль в механическом методе утилизации стеклопластика играет классификация продуктов измельчения композита. S. J. Pickering в исследовании [67] показывает возможность использования продуктов измельчения стеклопластика в цементных растворах. Отмечается важность процессов классификации продуктов механической переработки, так как введение в цементный раствор условно средней, мелкой и тонкой фракций в количествах до 3% уменьшают прочность на сжатие цемента на 26–41%, при этом использование крупной фракции в количестве до 5% позволяет увеличить прочность на изгиб на 36%.

Основным препятствием более широкого применения механических методов переработки стеклопластика, как отмечают авторы вышеперечисленных работ, является уменьшение качества изделий при введении большего количества вторичных волокон, что обусловлено несколькими причинами. Как уже упоминалось ранее, без качественной классификации продуктов измельчения стеклопластика во вторичном волокнистом материале будут присутствовать волокна разной длины, от которой зависит, будут они улучшать или ухудшать механические свойства композита. Наличие в волокнистой фракции недоизмельченных волокон, скрепленных матрицей, ухудшает прочность готовых изделий. За счет неполного измельчения полимерной матрицы на поверх-

ности волокон содержатся ее частицы, уменьшающие фактическое количество стекловолокна в волокнистой фракции [68, 69].

При этом к достоинствам механического метода переработки отходов термореактивного стеклопластика можно отнести сравнительную простоту технологического оформления, применимость для практически любых видов термореактивного стеклопластика, одновременную переработку армирующих волокон и полимерного связующего, отсутствие вредных выбросов и испарений.

По итогам выполненного литературного анализа наиболее распространенных и перспективных методов утилизации отходов термореактивного стеклопластика, для проведения сравнительного анализа в таблицу были сведены их основные достоинства и недостатки.

Достоинства и недостатки методов переработки отходов стеклопластика на основе термореактивного связующего

Группа методов	Метод	Достоинства	Недостатки
Механические	Измельчение	Отсутствие выбросов вредных газов в окружающую среду Простота технологического оформления процесса Возможность переработки больших объемов отходов Возможность переработки как армирующего компонента с получением вторичных волокон, так и полимерной матрицы с получением наполнителя	Снижение механических свойств армирующих компонентов Сложность регулирования размеров волокон во время измельчения Сложность осуществления процессов классификации продуктов измельчения Наличие частиц матрицы на поверхности волокон, снижающих фактическое содержание стекловолокна в волокнистой фракции Высокая энергоемкость процессов измельчения, дробления, резания
	Сжигание	Получение тепла	Полное уничтожение ценных компонентов стеклопластика Образование вредных выбросов, загрязняющих окружающую среду Образование золы
	Газификация	Получение синтез-газа	Полное уничтожение ценных компонентов стеклопластика Экономически не выгоден для отходов стеклопластика Образование вредных выбросов, загрязняющих окружающую среду
Термические	Пиролиз	Возможность переработки смешанных отходов ПКМ Получение жидкой и газовой фракций, сопоставимых по теплотворной способности с топливом Высокий выход волокон	Снижение механических свойств вторичных волокон из-за высокой температуры Образование углерода на поверхности волокон, уменьшающего их механические и адгезионные свойства Необходимость проведения постпиролизной обработки волокон Необходимость обезвреживания пиролизных газов, содержащих опасные вещества Неравномерность прогрева рабочей камеры реактора Невысокая эффективность теплопередачи между отходами ПКМ и горячим газом

Окончание табл.

Группа методов	Метод	Достоинства	Недостатки
Термические	Окисление в псевдоожиженном слое	Получение волокон с меньшим содержанием на их поверхности углерода по сравнению с пиролизом Получение газа, используемого в качестве теплоносителя в самой установке Возможность обработки смешанных отходов	Снижение механических свойств вторичных волокон за счет воздействия высоких температур и частиц псевдоожиженного слоя Необходимость проведения дополнительной очистки отработанного газа
Химические	Низкотемпературный сольволиз	Проведение процесса при атмосферном давлении, способствующего меньшим экономическим затратам Простота регулирования процесса Более низкие температуры в сравнении с термическими методами, способствующие более полному сохранению механических свойств вторичных волокон	Сложность переработки смешанных отходов Малая пригодность для отходов стеклопластика из-за хрупкости волокон при воздействии растворителя Использование опасных растворителей и катализаторов, оказывающих негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду Образование токсичных газов при нагреве растворителей и катализаторов Высокое энергопотребление
	Сверхкритический сольволиз	Более полное растворение матрицы по сравнению с низкотемпературным сольволизом Использование менее агрессивных растворителей по сравнению с низкотемпературным сольволизом, оказывающих меньшее негативное воздействие на механические свойства вторичных волокон и окружающую среду	Применение дорогостоящего оборудования Высокое энергопотребление Использование растворителей и катализаторов, оказывающих негативное воздействие на здоровье человека и окружающую среду

Заключение. Представленный в статье обзор по проблемам утилизации отходов стеклопластика показывает, что ежегодные темпы роста производства стеклопластика существенно выше роста объемов его переработки. Ввиду ужесточения законодательства по обращению с отходами и требований к экологичной безопасности утилизация отходов стеклопластика представляет собой актуальную материаловедческую задачу.

Утилизация отходов стеклопластика на основе термореактивных смол термическими методами связана с необходимостью проведения дополнительных мероприятий по очистке образующихся вредных газообразных выбросов. С помощью методов сжигания и газификации возможно перерабатывать большие объемы отходов с получением тепловой энергии, однако, помимо указанной выше экологической проблемы, с экономической точки зрения и ресурсосбережения в ходе проведения процессов окисления происходит полное уничтожение ценных армирующих волокон, что делает процесс

нерентабельным. Применение методов пиролиза и окисления в псевдоожиженном слое частично решает указанные проблемы. Вместе с тем полученные в ходе пиролиза волокна, которые на своей поверхности содержат углерод, нуждаются в дополнительной постпиролизной подготовке, что требует дополнительных энергетических и экономических затрат. Кроме того, полученные волокна ввиду воздействия относительно высоких температур подвергаются частичной деструкции, а это ухудшает их механические свойства. Окисление в псевдоожиженном слое не сопровождается образованием углерода на поверхности волокон, однако высокие температуры теплоносителя и механическое воздействие частиц псевдоожиженного слоя также значительно снижают прочность вторичных волокон.

Использование химических методов утилизации, в отличие от термических, позволяет перерабатывать отходы стеклопластика при меньших температурах и с практически полным разложением матрицы. Однако серьезным препятствием к

распространению данных методов является применение в процессе агрессивных растворителей, утилизация которых требует дополнительного оборудования и затрат. Кроме того, для их использования, особенно в случае сверхкритического сольволиза, требуется разработка и производство дорогостоящих реакторов для создания определенных условий. При этом поверхность вторичных волокон при контакте с агрессивными растворителями частично разрушается, что снижает их прочностные свойства относительно первичных.

Наиболее перспективным с точки зрения соотношения экономических затрат и качества получаемых вторичных материалов является механический метод переработки стеклопластиков. В отличие от ранее перечисленных, в процессе механической переработки не образуется вредных газообразных продуктов и токсичных растворов,

нуждающихся в дополнительных системах очистки. Механическая переработка отходов стеклопластика не требует использования дорогостоящего оборудования и позволяет в рамках одного технологического процесса осуществлять утилизацию больших объемов разного вида термореактивных стеклоармированных композитов.

Применение механического метода позволит решить серьезную проблему утилизации отходов стеклопластика и осуществить замкнутый цикл производства в рамках зеленой экономики. Для этого необходимым выступает проведение комплекса исследований, направленных на разработку и совершенствование известных методов измельчения стеклопластиков и классификации получаемых продуктов с возможностью извлечения вторичного волокнистого материала.

Список литературы

1. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. Т. 34, № 1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е. Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36–39.
3. Преображенский А. И. Стеклопластики – свойства, применение, технологии // *Главный механик*. 2010. № 5. С. 27–36.
4. Вавилова М. И., Кавун Н. С. Свойства и особенности армирующих стеклянных наполнителей, используемых для изготовления конструкционных стеклопластиков // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № 3. С. 33–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-33-37.
5. Бородулин А. С. Свойства и особенности структур стеклянных волокон, используемых для изготовления стеклопластиков // *Материаловедение*. 2012. № 7. С. 34–37.
6. Новые полимерные связующие для перспективных методов изготовления конструкционных волокнистых ПКМ / Р. Р. Мухаметов [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. № 2. С. 38–42.
7. Термореактивные связующие и полимерные биндеры для полимерных композиционных материалов, получаемых методом вакуумной инфузии (обзор) / Л. В. Чурсова [и др.] // *Пластические массы*. 2018. № 1–2. С. 57–64.
8. Witten E., Mathes V. The European Market for Fibre-reinforced Plastics. Composites 2024. Market developments, trends, challenges and outlook. GmbH: AVK-TV, 2025. 37 p.
9. Using recycled waste glass fiber reinforced polymer (GFRP) as filler to improve the performance of asphalt mastics / J. Lin [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 336. P. 13. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130357.
10. Witten E. Composites Market Report 2015. Market developments, trends, outlook and challenges. GmbH: AVK-TV, 2015. 44 p.
11. Economic aspects of fiber reinforced polymer composite recycling / C. V. Amaechi [et al.] // *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*. 2020. Vol. 2. P. 377–397. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.10738-6.
12. Liu P., Barlow C. Y. Wind turbine blade waste in 2050 // *Waste management*. 2017. Vol. 62. P. 229–240. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.02.007.
13. Zero-waste recycling of fiber-epoxy from scrap wind turbine blades for effective resource utilization / C. Du [et al.] // *Polymers*. 2022. Vol. 14, no. 24. P. 15. DOI: 10.3390/polym14245408.
14. Elsayed A., Roetger T., Bann A. Best Practices and Standards in Aircraft End-of-Life and Recycling // *Environmental report aviation and environment*. 2019. P. 279–284.
15. Long L., Sun S., Zhong S. Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards // *J. Hazard Mater*. 2010. Vol. 177, no. 3. P. 626–632. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.078.
16. Liu K., Zhang Z., Zhang F. Advanced degradation of brominated epoxy resin and simultaneous transformation of glass fiber from waste printed circuit boards by improved supercritical water oxidation processes // *Waste management*. 2016. Vol. 56. P. 423–430. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.05.022.
17. Sustainability considerations for end-of-life fibre-reinforced plastic boats / R. Geraghty [et al.] // *Regional Studies in Marine Science*. 2025. Vol. 83. P. 20. DOI: 10.1016/j.rsma.2025.104054.

18. Abandonment of fibreglass reinforced plastic fishing boats in Kerala, India, and chemical emissions arising from their burning / N. M. Lekshmi [et al.] // *Environ Monit Assess.* 2023. Vol. 195, no. 12. P. 21. DOI: 10.1007/s10661-023-12033-8.
19. Glass reinforced plastic (grp) a new emerging contaminant – first evidence of grp impact on aquatic organisms / C. Ciocan [et al.] // *Marine Pollution Bulletin.* 2020. Vol. 160. P. 22. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111559.
20. Cooperman A., Eberle A., Lantz E. Wind turbine blade material in the United States: Quantities, costs, and end-of-life options // *Resources, Conservation and Recycling.* 2021. Vol. 168. P. 10. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105439.
21. Elen M., Kumar V., Fifield L. S. Feasibility of recovering and recycling polymer composites from end-of-life marine renewable energy structures: a review // *Sustainability.* 2024. Vol. 16, no. 23. P. 31. DOI: 10.3390/su162310515.
22. Composite material recycling technology – state-of-the-art and sustainable development for the 2020s / A. E. Krauklis [et al.] // *Journal of composites science.* 2021. Vol. 28, no. 5. P. 33. DOI: 10.3390/jcs5010028.
23. Successful closed-loop recycling of thermoset composites / J. Palmer [et al.] // *Composites part A: applied science and manufacturing.* 2009. Vol. 40, no. 4. P. 490–498. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.02.002.
24. Pickering S. J. Recycling technologies for thermoset composite materials – current status // *Composites part A: applied science and manufacturing.* 2006. Vol. 37, no. 8. P. 1206–1215. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.05.030.
25. Recycling approach towards sustainability advance of composite materials' industry / M. C. S. Ribeiro [et al.] // *Recycling.* 2016. Vol. 1. P. 178–193. DOI: 10.3390/recycling1010178.
26. Correia J. R., Almeida N. M., Figueira J. R. Recycling of FRP composites: reusing fine GFRP waste in concrete mixtures // *Journal of Cleaner Production.* 2011. Vol. 19, no. 15. P. 1745–1753. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.05.018.
27. Abbasi S. A. Utilization of fiber-reinforced plastic (FRP) waste generated by a wind-turbine manufacturing company // *International Journal of Engineering & Scientific Research.* 2018. Vol. 6, no. 2. P. 103–129.
28. Composite Recycling: Where Are We Now? / S. Job [et al.] // *Berkhamsted, Composites UK Ltd.* 2016. 20 p.
29. Современные технологии переработки полимерных отходов и проблемы их использования / В. Н. Шахова [и др.] // *Современные наукоемкие технологии.* 2016. № 11. С. 320–325.
30. Jacob A. Composites can be recycled // *Reinforced Plastics.* 2011. Vol. 55, no. 3. P. 45–46. DOI: 10.1016/S0034-3617(11)70079-0.
31. Kelley D. Fiberglass-reinforced plastic (FRP) equipment for treating waste incineration gases // *Proceedings of the corrosion.* 2004. P. 9. DOI: 10.5006/C2004-04617.
32. Базунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // *Вестник Башкирского университета.* 2008. Т. 13, № 4. С. 875–885.
33. Goodship V. *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites.* Cambridge: Woodhead, 2009. 624 p.
34. Thermoset composite recycling – driving forces, development, and evolution of new opportunities / M. Overcash [et al.] // *Journal of composite materials.* 2018. Vol. 52, no. 8. P. 1033–1043. DOI: 10.1177/0021998317720000.
35. Thermo-catalytic treatment of vapors in the recycling process of carbon fiber-poly (benzoxazine) composite waste by pyrolysis / N. Gastelu [et al.] // *Catalysts.* 2018. Vol. 8, no. 523. P. 15. DOI: 10.3390/catal8110523.
36. Asmatulu E., Twomey J., Overcash M. Recycling of fiber reinforced composites and direct structural composite recycling concept // *Journal of composite materials.* 2014. Vol. 48, no. 5. P. 593–608. DOI: 10.1177/0021998313476325.
37. Can thermally degraded glass fibre be regenerated for closed-loop recycling of thermosetting composites? / L. Yang [et al.] // *Composites: Part A.* 2015. Vol. 72, no. 5. P. 167–174. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.01.030.
38. Retracted: a critical review on recycling composite waste using pyrolysis for sustainable development / R. Abdallah [et al.] // *Energies.* 2021. Vol. 14. P. 25. DOI: 10.3390/en14185748.
39. Nahil M. A., Williams P. T. Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres // *Journal of analytical and applied pyrolysis.* 2011. Vol. 91, no. 1. P. 67–75. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.01.005.
40. Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen–oxygen atmosphere / J. Yang [et al.] // *Journal of analytical and applied pyrolysis.* 2015. Vol. 112. P. 253–261. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.01.017.
41. Recycling and characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel super-heated-steam method / K. W. Kim [et al.] // *Journal of environmental management.* 2017. Vol. 203. P. 872–879. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.015.
42. Microwave pyrolysis as a method of recycling glass fibre from used blades of wind turbines / D. Akesson [et al.] // *Journal of reinforced plastics and composites.* 2012. Vol. 31, no. 17. P. 1136–1142. DOI: 10.1177/0731684412453512.
43. Charitidis J. P. Recycling of carbon fiber-reinforced composites-a review // *Environmental engineering.* 2024. Vol. 4, no. 4. P. 431–445. DOI: 10.48175/IJARSCT-17474.

44. Microwave-assisted recycling process to recover fiber from fiberglass polyester composites / V. T. Moraes [et al.] // *Materials Research*. 2020. Vol. 22. P. 8. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2019-0389.
45. A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites / S. J. Pickering [et al.] // *Composites science and technology*. 2000. Vol. 60. P. 509–523. DOI: 10.1016/S0266-3538(99)00154-2.
46. Current practices in recycling and reusing of aircraft materials and equipment / M. A. Habib [et al.] // *Materials circular economy*. 2025. Vol. 7, no. 12. P. 36. DOI: 10.1007/s42824-025-00165-w.
47. The characterisation and reuse of glass fibres recycled from scrap composites by the action of a fluidised bed process / J. R. Kennerley [et al.] // *Composites. Part A: applied science and manufacturing*. 1998. Vol. 29, no. 7. P. 839–845. DOI: 10.1016/S1359-835X(98)00008-6.
48. Петров А. В., Дориомедов М. С., Скрипачев С. Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2015. № 8. С. 62–73.
49. Pimenta S., Pinho S. T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: technology review and market outlook // *Waste management*. 2011. Vol. 31, no. 2. P. 378–392. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.09.019.
50. Oliveux G., Dandy L. O., Leeke G. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: review of technologies, reuse and resulting properties // *Progress in materials science*. 2015. Vol. 72. P. 61–99. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.004.
51. Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: state of the art / C. Morin [et al.] // *The journal of supercritical fluids*. 2012. Vol. 66. P. 232–240. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.02.001.
52. Acute lung injury following exposure to nitric acid / T. K. Jayalakshmi [et al.] // *Lung India*. 2009. Vol. 26, no. 4. P. 149–151. DOI: 10.4103/0970-2113.56354.
53. Gharde S., Kandasubramanian B. Mechanochemical and chemical recycling methodologies for the fibre reinforced plastic (FRP) // *Environmental technology & innovation*. 2019. Vol. 14. P. 89. DOI: 10.1016/j.eti.2019.01.005.
54. Supercritical propanol, a possible route to compo-site carbon fibre recovery: a viability study / J. R. Hyde [et al.] // *Composites. Part A: applied science and manufacturing*. 2006. Vol. 37, no. 11. P. 2171–2175. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.12.006.
55. Oliveux G., Bailleul J. L., Salle E. L. G. L. Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water // *Composites. Part A: applied science and manufacturing*. 2012. Vol. 43, no. 11. P. 1809–1818. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.06.008.
56. Химический рециклинг стеклопластиков с термореактивной матрицей в среде сверхкритического этанола / А. Е. Проценко [и др.] // *Ползуновский вестник*. 2023. № 2. С. 193–200. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.025.
57. Protsenko A. E., Petrov V. V. Recycling of fiberglass fillers obtained from polymer composites based on an epoxy vinyl ester binder // *Mechanics of composite materials*. 2022. Vol. 58, no. 4. P. 537–544. DOI: 10.1007/s11029-022-10048-9.
58. DMAP as an effective catalyst to accelerate the solubilization of waste fiber-reinforced plastics / A. Kamimura [et al.] // *ChemSusChem*. 2008. Vol. 1, no. 10. P. 845–850. DOI: 10.1002/cssc.200800151.
59. DeRosa R. L., Telfeyan E., Mayes S. Expanding the use of recycled SMC in BMCs // *Plastics: Helping Grow a Greener Environment: proceedings of global plastics environmental conference*, 2004. P. 371–383.
60. Bream C. E., Hornsby P. R. Comminuted thermoset recyclate as a reinforcing filler for thermoplastics. Part I: Characterisation of recyclate feed-stocks // *Journal of materials science*. 2001. Vol. 36. P. 2965–2975. DOI: 10.1023/A:1017962722495.
61. Recycling of composite materials / Y. Yang [et al.] // *Chemical engineering and processing: process intensification*. 2012. Vol. 51. P. 53–68. DOI: 10.1016/j.cep.2011.09.007.
62. Recycling of the fibrous fraction of reinforced thermoset composites / C. E. Kouparitsas [et al.] // *Polymer composites*. 2002. Vol. 23, no. 4. P. 682–689. DOI: 10.1002/pc.10468.
63. Schiebisch J. Zum recycling von faserverbundkunststoffen mit duroplastmatrix. Dissertation DSc. Augsburg, 1995. 147 p.
64. Sustainable waste recycling solution for the glass fibre reinforced polymer composite materials industry / A. C. Meira [et al.] // *Construction and building materials*. 2013. Vol. 45. P. 87–94. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.092.
65. Bledzki A. K., Goracy K. The use of recycled fibre composites as reinforcement for thermosets // *Mechanics of composite materials*. 1994. Vol. 29, no. 4. P. 352–356. DOI: 10.1007/BF00617160.
66. Petterson J., Nilsson P. Recycling of SMC and BMC in standard process equipment // *Composite materials*. 1994. Vol. 7, no. 1. P. 56–63. DOI: 10.1177/089270579400700105.
67. Pickering S. J. Recycling thermoset composite materials // *Wiley encyclopedia of composites*. 2012. Vol. 5. P. 17. DOI: 10.1002/9781118097298.weoc214.

68. Peters S. T. Handbook of composites. New York: Springer, 1998. 1118 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-6389-1.
69. Howarth J., Sada S. R., Mativenga P. T. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite // *Journal of cleaner production*. 2014. Vol. 81. P. 46–50. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.06.023.

References

1. Kablov E. N. Innovative developments of the federal state unitary enterprise “VIAM” of the state research center of the Russian Federation for the implementation of “Strategic research on the development of materials and technologies for their implementation for the period up to 2030”. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2015, vol. 34, no. 1, pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33 (In Russian).
2. Kablov E. N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii* [Metals of Eurasia], 2015, no. 1, pp. 36–39 (In Russian).
3. Preobrazhenskij A. I. Fiberglass – properties, application, technologies. *Glavnyy mekhanik* [Chief mechanic], 2010, no. 5, pp. 27–36 (In Russian).
4. Vavilova M. I., Kavun N. S. Properties and features of reinforcing glass fillers used for the production of structural fiberglass. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2014, no. 3, pp. 33–37. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-3-33-37 (In Russian).
5. Borodulin A. S. Properties and structural features of glass fibers used for the production of fiberglass. *Materialovedeniye* [Materials science], 2012, no. 7, pp. 34–37 (In Russian).
6. Muhametov R. R., Ahmadiyeva K. R., Chursova L. V., Kogan D. I. New polymer binders for promising methods of manufacturing structural fibrous polymer composite materials. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii* [Aviation Materials and Technologies], 2011, no. 2, pp. 38–42 (In Russian).
7. Chursova L. V., Panina N. N., Grebeneva T. A., Terekhov I. V., Doneckij K. I. Thermosetting binders and polymer binders for polymer composites obtained by vacuum infusion method (review). *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2018, no. 1–2, pp. 57–64 (In Russian).
8. Witten E., Mathes V. The European Market for Fibre-reinforced Plastics. Composites 2024. *Market developments, trends, challenges and outlook*. GmbH, AVK-TV Publ., 2025. 37 p.
9. Lin J., Guo Z., Hong B., Xu J., Fan Z., Lu G., Wang D., Oeser M. Using recycled waste glass fiber reinforced polymer (GFRP) as filler to improve the performance of asphalt mastics. *Journal of Cleaner Production*, 2022, vol. 336. P. 13. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130357.
10. Witten E. Composites Market Report 2015. *Market developments, trends, outlook and challenges*. GmbH, AVK-TV Publ., 2015. 44 p.
11. Amaechi C. V., Agbomerie C. O., Orok E. O., Ye J. Economic aspects of fiber reinforced polymer composite recycling. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, 2020, vol. 2, pp. 377–397. DOI: 10.1016/b978-0-12-803581-8.10738-6.
12. Liu P., Barlow C. Y. Wind turbine blade waste in 2050. *Waste management*, 2017, vol. 62, pp. 229–240. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.02.007.
13. Du C., Jin G., Zhang L., Tong B., Wang B., Zhang G., Cheng Y. Zero-waste recycling of fiber-epoxy from scrap wind turbine blades for effective resource utilization. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 24. P. 15. DOI: 10.3390/polym14245408.
14. Elsayed A., Roetger T., Bann A. Best Practices and Standards in Aircraft End-of-Life and Recycling. *Environmental report aviation and environment*, 2019, pp. 279–284.
15. Long L., Sun S., Zhong S. Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards. *J. Hazard Mater.*, 2010, vol. 177, no. 3, pp. 626–632. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.078.
16. Liu K., Zhang Z., Zhang F. Advanced degradation of brominated epoxy resin and simultaneous transformation of glass fiber from waste printed circuit boards by improved supercritical water oxidation processes. *Waste management*, 2016, vol. 56, pp. 423–430. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.05.022.
17. Geraghty R., Graham-Jones J., Pemberton R., Summerscales J., Bray S. Sustainability considerations for end-of-life fibre-reinforced plastic boats. *Regional Studies in Marine Science*, 2025, vol. 83. P. 20. DOI: 10.1016/j.rsma.2025.104054.
18. Lekshmi N. M., Kumar S. S., Ashraf P. M., Xavier K. M., Prathish K. P., Ajay S. V., Edwin L., Turner A. Abandonment of fiberglass reinforced plastic fishing boats in Kerala, India, and chemical emissions arising from their burning. *Environ Monit Assess*, 2023, vol. 195, no. 12. P. 21. DOI: 10.1007/s10661-023-12033-8.
19. Ciocan C., Kristova P., Annels C., Derjean M., Hopkinson L. Glass reinforced plastic (grp) a new emerging contaminant – first evidence of grp impact on aquatic organisms. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, vol. 160. P. 22. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111559.
20. Cooperman A., Eberle A., Lantz E. Wind turbine blade material in the United States: Quantities, costs, and end-of-life options. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, vol. 168. P. 10. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105439.

21. Elen M., Kumar V., Fifield L. S. Feasibility of recovering and recycling polymer composites from end-of-life marine renewable energy structures: a review. *Sustainability*, 2024, vol. 16, no. 23. P. 31. DOI:10.3390/su162310515.
22. Krauklis A. E., Karl C. W., Gagani A. I., Jorgensen J. K. Composite material recycling technology – state-of-the-art and sustainable development for the 2020s. *Journal of composites science*, 2021, vol. 28, no. 5. P. 33. DOI: 10.3390/jcs5010028.
23. Palmer J., Ghita O. R., Savage L., Evans K. E. Successful closed-loop recycling of thermoset composites. *Composites. Part A: applied science and manufacturing*, 2009, vol. 40, no. 4, pp. 490–498. DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.02.002.
24. Pickering S. J. Recycling technologies for thermoset composite materials – current status. *Composites. Part A: applied science and manufacturing*, 2006, vol. 37, no. 8, pp. 1206–1215. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.05.030.
25. Ribeiro M. C. S., Fiúza A., Ferreira, A., Dinis M. D. L., Castro A. C. M., Meixedo J. P., Alvim M. R. Recycling approach towards sustainability advance of composite materials' industry. *Recycling*, 2016, vol. 1, pp. 178–193. DOI: 10.3390/recycling1010178.
26. Correia J. R., Almeida N. M., Figueira J. R. Recycling of FRP composites: reusing fine GFRP waste in concrete mixtures. *Journal of Cleaner Production*, 2011, vol. 19, no. 15, pp. 1745–1753. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.05.018.
27. Abbasi S. A. Utilization of fiber-reinforced plastic (FRP) waste generated by a wind-turbine manufacturing company. *International Journal of Engineering & Scientific Research*, 2018, vol. 6, no. 2, pp. 103–129.
28. Job S., Mativenga P., Shuaib N. A., Oliveux G., Leeke G. A., Pickering S. Composite Recycling: Where Are We Now? Berkhamsted, Composites UK Ltd. Publ., 2016. 20 p.
29. Shahova V. N., Vorob'eva A. A., Vitkalova I. A., Torlova A. S., Pikalov E. S Modern technologies for processing polymer waste and problems of their use. *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii* [Modern high-tech technologies], 2016, no. 11, pp. 320–325 (In Russian).
30. Jacob A. Composites can be recycled. *Reinforced Plastics*, 2011, vol. 55, no. 3, pp. 45–46. DOI: 10.1016/S0034-3617(11)70079-0.
31. Kelley D. Fiberglass-reinforced plastic (FRP) equipment for treating waste incineration gases. *Proceedings of the corrosion*, 2004. P. 9. DOI: 10.5006/C2004-04617.
32. Bazunova M. V., Prochuhan Yu. A. Methods of recycling polymer waste. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2008, vol. 13, no. 4, pp. 875–885 (In Russian).
33. Goodship V. Management, Recycling and Reuse of Waste Composites. Cambridge, Woodhead Publ., 2009. 624 p.
34. Overcash M., Twomey J., Asmatulu E., Vozzola E., Griffing E. Thermoset composite recycling – driving forces, development, and evolution of new opportunities. *Journal of composite materials*, 2018, vol. 52, no. 8, pp. 1033–1043. DOI: 10.1177/0021998317720000.
35. Gastelu N., Lopez-Urionabarrenechea A., Solar J., Acha E., Caballero B., Lopez F., de Marco I. Thermo-catalytic treatment of vapors in the recycling process of carbon fiber-poly (benzoxazine) composite waste by pyrolysis. *Catalysts*, 2018, vol. 8, no. 523. P. 15. DOI: 10.3390/catal8110523.
36. Asmatulu E., Twomey J., Overcash M. Recycling of fiber reinforced composites and direct structural composite recycling concept. *Journal of composite materials*, 2014, vol. 48, no. 5, pp. 593–608. DOI: 10.1177/0021998313476325.
37. Yang L., Saez E. R., Nagel U., Thomason J. L. Can thermally degraded glass fibre be regenerated for closed-loop recycling of thermosetting composites? *Composites. Part A*, 2015, vol. 72, no. 5, pp. 167–174. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.01.030.
38. Abdallah R., Juaidi A., Savas M. A., Çamur H., Albatayneh A., Abdala S., Manzano-Agugliaro F. Retracted: a critical review on recycling composite waste using pyrolysis for sustainable development. *Energies*, 2021, vol. 14. P. 25. DOI: 10.3390/en14185748.
39. Nahil M. A., Williams P. T. Recycling of carbon fibre reinforced polymeric waste for the production of activated carbon fibres. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2011, vol. 91, no. 1, pp. 67–75. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.01.005.
40. Yang J., Liu J., Liu W., Wang J., Tang T. Recycling of carbon fibre reinforced epoxy resin composites under various oxygen concentrations in nitrogen–oxygen atmosphere. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2015, vol. 112, pp. 253–261. DOI: 10.1016/j.jaap.2015.01.017.
41. Kim. K. W., Lee H. M., An J. H., Chung D. C., An K. H., Kim B. J. Recycling and characterization of carbon fibers from carbon fiber reinforced epoxy matrix composites by a novel super-heated-steam method. *Journal of environmental management*, 2017, vol. 203, pp. 872–879. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.05.015.
42. Akesson D., Foltynowicz Z., Christeen J., Skrifvars M. Microwave pyrolysis as a method of recycling glass fibre from used blades of wind turbines. *Journal of reinforced plastics and composites*, 2012, vol. 31, no. 17, pp. 1136–1142. DOI: 10.1177/0731684412453512.

43. Charitidis J. P. Recycling of carbon fiber-reinforced composites-a review. *Environmental engineering*, 2024. vol. 4, no. 4, pp. 431–445. DOI: 10.48175/IJARSCT-17474.
44. Moraes V. T., Jermolovicius L. A., Tenorio J. A. S., Lebrao M. G., Lebrao G. W. Microwave-assisted recycling process to recover fiber from fiberglass polyester composites. *Materials Research*, 2020, vol. 22. P. 8. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2019-0389.
45. Pickering S. J., Kelly R. M., Kennerley J. R., Rudd C. D., Fenwick N. J. A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites. *Composites science and technology*, 2000, vol. 60, pp. 509–523. DOI: 10.1016/S0266-3538(99)00154-2.
46. Habib M. A., Subeshan B., Kalyanakumar C., Asmatulu R., Rahman M. M., Asmatulu E. Current practices in recycling and reusing of aircraft materials and equipment. *Materials circular economy*, 2025, vol. 7, no. 12. P. 36. DOI: 10.1007/s42824-025-00165-w.
47. Kennerley J. R., Kelly R. M., Fenwick N. J., Pickering S. J., Rudd C. D. The characterisation and reuse of glass fibres recycled from scrap composites by the action of a fluidised bed process. *Composites. Part A: applied science and manufacturing*, 1998, vol. 29, no. 7, pp. 839–845. DOI: 10.1016/S1359-835X(98)00008-6.
48. Petrov A. V., Doriomedov M. S., Skripachev S. Yu. Technologies for recycling polymer composite materials (review). *Trudy VIAM [Works of VIYAM]*, 2015, no. 8, pp. 2–73 (In Russian).
49. Pimenta S., Pinho S. T. Recycling carbon fibre reinforced polymers for structural applications: technology review and market outlook. *Waste management*, 2011, vol. 31, no. 2, pp. 378–392. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.09.019.
50. Oliveux G., Dandy L. O., Leeke G. Current status of recycling of fibre reinforced polymers: review of technologies, reuse and resulting properties. *Progress in materials science*, 2015, vol. 72, pp. 61–99. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2015.01.004.
51. Morin C., Loppinet-Serani A., Cansell F., Aymonier C. Near- and supercritical solvolysis of carbon fibre reinforced polymers (CFRPs) for recycling carbon fibers as a valuable resource: state of the art. *The journal of supercritical fluids*, 2012, vol. 66, pp. 232–240. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.02.001.
52. Jayalakshmi T. K., Shah S., Lobo I., Uppe A., Mehta A. Acute lung injury following exposure to nitric acid. *Lung India*, 2009, vol. 26, no. 4, pp. 149–151. DOI: 10.4103/0970-2113.56354.
53. Gharde S., Kandasubramanian B. Mechanochemical and chemical recycling methodologies for the fibre reinforced plastic (FRP). *Environmental technology & innovation*, 2019, vol. 14. P. 89. DOI: 10.1016/j.eti.2019.01.005.
54. Hyde J. R., Lester E., Kingman S., Pickering S., Wong K. H. Supercritical propanol, a possible route to compo-site carbon fibre recovery: a viability study. *Composites. Part A: applied science and manufacturing*, 2006, vol. 37, no. 11, pp. 2171–2175. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.12.006.
55. Oliveux G., Bailleul J. L., Salle E. L. G. L. Chemical recycling of glass fibre reinforced composites using subcritical water. *Composites. Part A: applied science and manufacturing*, 2012, vol. 43, no. 11, pp. 1809–1818. DOI: 10.1016/j.compositesa.2012.06.008.
56. Prochenko A. E., Petrov V. V., Prochenko A. N., Lyuho I. A. Chemical recycling of glass-reinforced plastics with a thermosetting matrix in a supercritical ethanol environment. *Polzunovskiy vestnik [Polzunovsky Bulletin]*, 2023, no. 2, pp. 193–200. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.025 (In Russian).
57. Protsenko A. E., Petrov V. V. Recycling of fiberglass fillers obtained from polymer composites based on an epoxy vinyl ester binder. *Mechanics of composite materials*, 2022, vol. 58, no. 4, pp. 537–544. DOI: 10.1007/s11029-022-10048-9.
58. Kamimura A., Yamada K., Kuratani T., Oishi Y., Watanabe T., Yoshida T., Tomonaga F. DMAP as an effective catalyst to accelerate the solubilization of waste fiber-reinforced plastics. *ChemSusChem*, 2008, vol. 1, no. 10, pp. 845–850. DOI: 10.1002/cssc.200800151.
59. DeRosa R. L., Telfeyan E., Mayes S. Expanding the use of recycled SMC in BMCs. *Plastics: Helping Grow a Greener Environment: proceedings of global plastics environmental conference*, 2004, pp. 371–383.
60. Bream C. E., Hornsby P. R. Comminuted thermoset recyclate as a reinforcing filler for thermoplastics. Part I: Characterisation of recyclate feed-stocks. *Journal of materials science*, 2001, vol. 36, pp. 2965–2975. DOI: 10.1023/A:1017962722495.
61. Yang Y., Boom R., Irion B., Heerden D. J., Kuiper P., Wit H. Recycling of composite materials. *Chemical engineering and processing: process intensification*, 2012, vol. 51, pp. 53–68. DOI: 10.1016/j.cep.2011.09.007.
62. Kouparitsas C. E., Kartalis C. N., Varelidis P. C., Tsenoglou C. J., Papaspyrides C. D. Recycling of the fibrous fraction of reinforced thermoset composites. *Polymer composites*, 2002, vol. 23, no. 4, pp. 682–689. DOI: 10.1002/pc.10468.
63. Schiebisch J. *Zum recycling von faserverbundkunststoffen mit duroplastmatrix*. Dissertation DSc. Augsburg, 1995. 147 p.

64. Meira A. C., Ribeiro M. C. S., Santos J., Meixedo J. P., Silva F. J. G., Fiuza A., Dinis M. L., Alvim M. R. Sustainable waste recycling solution for the glass fibre reinforced polymer composite materials industry. *Construction and building materials*, 2013, vol. 45, pp. 87–94. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.03.092.
65. Bledzki A. K., Goracy K. The use of recycled fibre composites as reinforcement for thermosets. *Mechanics of composite materials*, 1994, vol. 29, no. 4, pp. 352–356. DOI: 10.1007/BF00617160.
66. Petterson J., Nilsson P. Recycling of SMC and BMC in standard process equipment. *Composite materials*, 1994, vol. 7, no. 1, pp. 56–63. DOI: 10.1177/089270579400700105.
67. Pickering S. J. Recycling thermoset composite materials. *Wiley encyclopedia of composites*, 2012, vol. 5. P. 17. DOI: 10.1002/9781118097298.weoc214.
68. Peters S. T. Handbook of composites. New York, Springer Publ., 1998. 1118 p. DOI: 10.1007/978-1-4615-6389-1.
69. Howarth J., Sada S. R., Mativenga P. T. Energy intensity and environmental analysis of mechanical recycling of carbon fibre composite. *Journal of cleaner production*, 2014, vol. 81, pp. 46–50. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.06.023.

Информация об авторе

Федарович Евгений Геннадьевич – аспирант кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhenya.fedorovich.1999@mail.ru

Information about the author

Fedarovich Evgeniy Gennad'yevich – Postgraduate student, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhenya.fedorovich.1999@mail.ru

Поступила 15.05.2025

УДК 662.6.9

И. И. Пятаев¹, Л. Н. Москалев¹, В. С. Францкевич², Р. И. Ланкин²¹Казанский национальный исследовательский технологический университет (Российская Федерация)²Белорусский государственный технологический университет**СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВНУТРЕННИХ УСТРОЙСТВ КОЛОННЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕСТАБИЛЬНОГО БЕНЗИНА**

В данной статье рассматриваются конструктивные и технологические характеристики колонн стабилизации переработки нестабильного бензина, образующихся в процессе перегонки нефти. Основная цель исследования – сравнить эффективность внутренних устройств колонны и оценить различные конструкции и эксплуатационные характеристики колонн, используемых в процессе стабилизации углеводородов, что является актуальным вопросом для нефтеперерабатывающей промышленности. В статье также представлен сравнительный анализ эффективности различных типов внутренних устройств колонн стабилизации, применяемых в процессе переработки нестабильного бензина. Проанализированы как традиционные (насадочные и тарельчатые), так и современные конструкции, применяемые в нефтехимической промышленности, с акцентом на их конструктивные и технологические характеристики. Особое внимание уделено свойствам насадочных (регулярных и нерегулярных) и тарельчатых (с переливными устройствами и провальными) устройств, а также их влиянию на производительность и гидравлическое сопротивление колонн.

Отдельно рассматриваются устаревшие желобчатые тарелки, их недостатки (низкая эффективность, высокое гидравлическое сопротивление, склонность к засорению), а также причины их постепенного вытеснения более современными решениями. В заключение ставится задача модернизации колонн стабилизации бензина с учетом физико-химических свойств бензина, приводящих к снижению производительности ввиду образования отложений. Предлагается рассмотреть возможность применения клапанных тарелок для повышения эффективности процесса и снижения риска отложений, несмотря на риск прилипания клапанов.

Ключевые слова: колонна стабилизации, эффективность, внутренние устройства колонн, гидравлическое сопротивление, модернизация.

Для цитирования: Пятаев И. И., Москалев Л. Н., Францкевич В. С., Ланкин Р. И. Сравнение эффективности внутренних устройств колонны стабилизации при переработке нестабильного бензина // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 102–108. DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-13.

I. I. Pyataev¹, L. N. Moskalev¹, V. S. Frantskevich², R. I. Lankin²¹Kazan National Research Technological University (Russian Federation)²Belarusian State Technological University**COMPARISON OF THE EFFICIENCY OF THE INTERNAL DEVICES OF THE STABILIZATION COLUMN IN PROCESSING UNSTABLE GASOLINE**

This article discusses the design and technological characteristics of stabilization columns for processing unstable gasoline formed during oil distillation. The main objective of the study is to compare the efficiency of column internals and evaluate various designs and performance characteristics of columns used in the hydrocarbon stabilization process, which is a topical issue for the oil refining industry. The article also presents a comparative analysis of the efficiency of various types of internals of stabilization columns used in the processing of unstable gasoline. Both traditional (packed and tray) and modern designs used in the petrochemical industry are considered, with an emphasis on their design and technological characteristics. Particular attention is paid to the analysis of packed (regular and irregular) and tray (with overflow devices and failure) devices, as well as their impact on the productivity and hydraulic resistance of the columns.

Separately, obsolete grooved trays, their disadvantages (low efficiency, high hydraulic resistance, tendency to clogging) and the reasons for their gradual displacement by more modern solutions are considered. In conclusion, the task of modernizing gasoline stabilization columns is set, taking into account the physical and chemical properties of gasoline, leading to a decrease in productivity due to the formation of deposits. It is proposed to consider the possibility of using valve trays to improve the efficiency of the process and reduce the risk of deposits, despite the risk of valve sticking.

Keywords: stabilization column, efficiency, column internals, hydraulic resistance, modernization.

For citation: Pyataev I. I., Moskalov L. N., Frantskevich V. S., Lankin R. I. Comparison of the efficiency of the internal devices of the stabilization column in processing unstable gasoline. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnology, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 102–108 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-13.

Введение. В настоящее время существует значительное количество различных технологических тепломассообменных процессов. В химической и нефтехимической промышленности используется такой тип оборудования, как емкостный, а именно колонны. Основной задачей данных колонн является проведение в них процессов ректификации, абсорбции, адсорбции, деаэрации, экстракции и т. д.

В представленной публикации рассматриваются конструктивные и технологические характеристики колонн стабилизации переработки нестабильного бензина, образующихся в процессе перегонки нефти.

Основная часть. Традиционные технологические колонны стабилизации или ректификации конструктивно имеют различные виды внутренних устройств, которые отличаются в зависимости от проводимого технологического процесса. Конструкции внутренних элементов колонны классифицируют на насадочные и тарельчатые [1].

Насадочные устройства можно разделить на два типа: регулярные, нерегулярные. Регулярные – это хордовые, блочные, плоскопараллельные. Нерегулярные представляет собой россыпь мелких элементов, складывающихся в неупорядоченном виде и имеющих разнообразную геометрию [2]. Однако считается, что у регулярных насадок меньшее гидравлическое сопротивление при их правильной установке по сравнению с нерегулярными. Низкое гидравлическое сопротивление обеспечивает более высокую производительность колонн и установки в целом. Кроме того, их пропускная способность выше, чем у колонн с нерегулярной насадкой. Такие насадки чаще используют в вакуумных колоннах [3, 4]. Отличительными характеристиками насадок также являются производительность, эффективность, гидравлическое сопротивление и т. п. Данные характеристики и показатели представлены в табл. 1 [5].

Тарельчатые устройства [6]. Тарелки представляют собой металлические диски, которые могут иметь различные конструкции и принципы функционирования.

В настоящее время в промышленности контактные тарелки классифицируют следующим образом:

- 1) по способу передачи жидкости с тарелки на тарелку;
- 2) способу взаимодействия жидкой и паровой фаз;

- 3) характеру диспергирования взаимодействующих фаз.

Таблица 1

Сравнение контактных устройств

Параметр	Контактные устройства		
	регулярные насадки	нерегулярные насыпные насадки	прочие виды
Высота, эквивалентная теоретической тарелке, м	0,175–1,500 0,5–2,5*	0,35–0,45	0,2–0,3
Рабочая скорость по газовой фазе, м/с	0,20–8,00 0,4–1,2*	1,0–2,5	2,0–6,0
Диапазон рабочих плотностей орошения, м ³ /(м ² ·ч)	0,1–120 20–100*	20–40	20–100
Гидравлическое сопротивление, кПа/м	0,133–0,600 2,5–0,8*	1,0–2,0	0,75–2,00

*Насадка Mellapak.

По способу передачи жидкости различают тарелки со специальными переточными устройствами и тарелки провальные (рис. 1) [6].

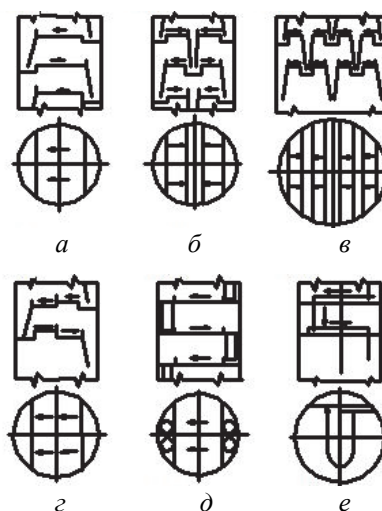


Рис. 1. Схемы организации движения потока жидкости на тарелках с переливными устройствами:

- а – однопоточная; б – двухпоточная;
в – четырехпоточная; г – каскадная;
д – с переливными трубами;

е – с кольцевым движением жидкости на тарелке

По способу взаимодействия жидкой и паровой фаз (рис. 2) тарелки делятся [7]:

- 1) на тарелки перекрестного тока (тарелки с переливными устройствами);
- 2) тарелки противотока (провальные тарелки);
- 3) перекрестно-прямоточные контактные устройства;
- 4) скоростные прямоточные тарелки.

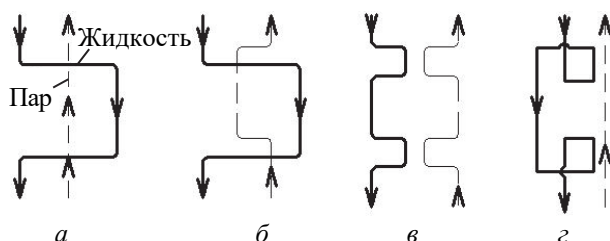


Рис. 2. Основные схемы движения пара и жидкости в контактной зоне тарелки: а – перекрестный ток; б – перекрестный прямоток; в – противоток; г – прямоток

По характеру диспергирования взаимодействующих фаз выделяют тарелки барботажного и струйного типов. На тарелках пар (газ), диспергируясь на мелкие пузырьки и струи, с большой скоростью проходит через слой жидкости [6].

Тарельчатые колонны имеют аналогичные с насадочными измеряемые характеристики и показатели, которые представлены в табл. 2 [8].

На некоторых предприятиях нашей страны до сих пор применяются желобчатые тарелки [9], несмотря на то, что они морально устарели и практически не выпускаются. На действующих предприятиях переработки нестабильного бензина такие конструкции встречаются все реже, и их использование значительно снижено, что объясняется развитием более эффективных и современных

технологий, таких как другие виды тарелок. В связи с этим желобчатые тарелки либо полностью исключаются из проектирования, либо модернизируются путем замены на более эффективные устройства.

Желобчатые тарелки обладают рядом достоинств, но также имеют много недостатков. Единственным их практическим преимуществом выступает относительно небольшое число желобов и колпачков, которые требуется устанавливать при монтажных и ремонтных работах. В остальном все показатели таких тарелок низкие, поэтому их повсеместно заменяют на более современные [10].

Эффективность указанных тарелок составляет 30–55%, при этом существует ряд недостатков таких внутренних устройств:

- их конструкция может приводить к образованию значительных гидравлических сопротивлений, что увеличивает потребление энергии на перекачку [3];

- ограниченная площадь контакта между фазами может снижать эффективность массопередачи, особенно при высоких нагрузках [6];

- желобчатые тарелки подвержены засорению, что требует регулярного обслуживания и очистки, увеличивая эксплуатационные затраты [6];

- конструкция данных тарелок может ограничивать диапазон рабочих условий, таких как температура и давление, что делает их менее универсальными по сравнению с другими типами тарелок [11];

- в условиях высоких скоростей потока возможно возникновение явления «пульсации», что также негативно сказывается на стабильности работы колонны [6].

Профили зависимости гидравлического сопротивления тарелки от скорости газа представлены на (рис. 3).

Таблица 2

Основные показатели тарелок

Тип тарелок	Относительная производительность	Относительная эффективность (при нагрузке, составляющей 85% от максимальной)	Устойчивость работы* при $H = 450-600$ мм и двух значениях L_v^{***} , м ³ /(мч)		Величина гидравлического сопротивления при оптимальной нагрузке, Па
			30–60	≤ 30	
Колпачковая	1	1	2	3,5	700–1000
S-образные элементы	1,0–1,1	1,0–1,1	2	2,5	700–100
Клапанная	1,2–1,5	1,0–1,1	3	4	500–800
Ситчатая**	1,2–1,4	1,0–1,1	2	3	300–400
Струйная	1,2	0,8	2	3	200–500
Ситчатая с отбойниками	1,4	0,8–0,9	2	3	100–300
Решетчатая провальная	1,2–1,4	0,75	1,5	1,8	300–400

*Отношение максимально и минимально допустимых нагрузок.

**Свободное сечение тарелки составляет не более 10%.

***Расход жидкости на единицу длины (метр) в час.

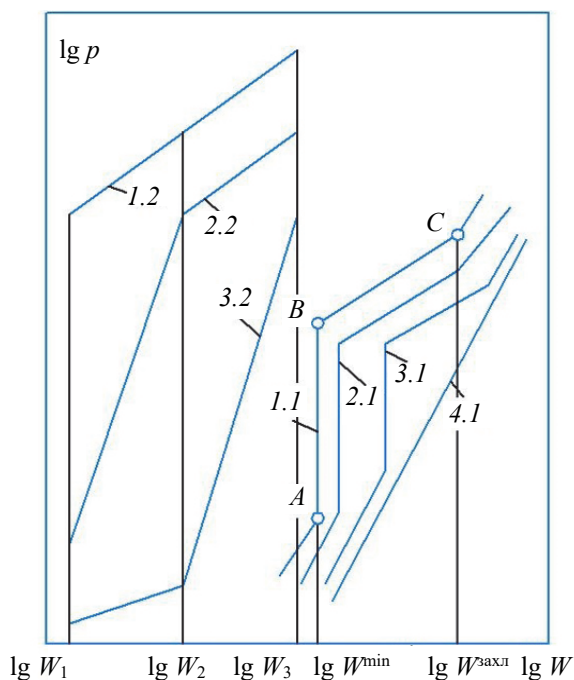


Рис. 3. Профили зависимости гидравлического сопротивления тарелок провального (желобчатого) и клапанного типов от скорости газа:

- 1.1 – при больших нагрузках по жидкости (желобчатая тарелка);
- 2.1 – при средних нагрузках по жидкости (желобчатая тарелка);
- 3.1 – при малых нагрузках жидкости (желобчатая тарелка);
- 4.1 – сухая тарелка (желобчатая тарелка);
- 1.2 – при орошении $L_v = 100$ л/ч (клапанная тарелка);
- 2.2 – при орошении $L_v = 300$ л/ч (клапанная тарелка);
- 3.3 – сухая тарелка $L_v = 0$ л/ч (клапанная тарелка)

Постановка задачи. На многих предприятиях переработки бензина в Российской Федерации в настоящее время используются как традиционные, так и современные внутренние устройства: клапанные тарелки или колпачковые тарелки с S-образными элементами. В связи с тем, что бензин имеет определенные физико-химические свойства, которые могут влиять на эффективность процессов, применение стандартных насадок может привести к снижению производительности из-за возможного образования отложений. Такие отложения, как правило, образуются вследствие накопления механических примесей, коррозионных продуктов или высокомолекулярных смолистых соединений, которые могут присутствовать в прямогонном или нестабильном бензине и осажаться на контактных элементах колонн в процессе стабилизации. При использовании высокоэффективных клапанных

тарелок также существует риск прилипания клапана к поверхности тарелки. Тем не менее в данной публикации рассматривается возможность модернизации колонн стабилизации прямогонного бензина за счет внедрения в колонну клапанных тарелок вместо желобчатых.

Таким образом, основной задачей исследования является модернизация существующей колонны с помощью внутренних устройств, которые будут значительно эффективнее, при этом будут отсутствовать следующие недостатки:

- ограниченная площадь контакта между фазами;
- образование значительных гидравлических сопротивлений;
- засорение желобчатых тарелок.

Математическое моделирование. Математическое моделирование эффективности работы колонн представлено в литературе [11]. Эффективность ступени (тарелок) известна как КПД Мерфри, зависящий от скорости массопереноса газового и жидкостного потоков. Существуют известные модели расчета КПД Мерфри с помощью различных моделей [11].

1. Модель идеального смешения для двух фаз (паровой и жидкостной).

2. Модель идеального смешения для жидкой фазы и модель идеального вытеснения для газовой.

3. Модель идеального вытеснения для жидкой фазы при перекрестном движении фаз.

4. Ячеечная модель для жидкой фазы при перекрестном движении фаз.

5. Диффузионная модель для жидкой фазы при перекрестном движении фаз.

6. Модель идеального вытеснения для обеих фаз при прямоточном движении.

7. Модель идеального вытеснения для двух фаз (паровой и жидкостной) при противоточном движении.

Особое влияние на работу колонн оказывает гидравлическое сопротивление, создаваемое внутренними устройствами. Гидравлическое сопротивление массообменного оборудования можно рассчитать по математической модели, представленной в литературном источнике [12, 13]. В целом при перемещении газа через колонну требуется значительное количество энергии, определяемой его гидравлическим сопротивлением. Оно равно гидравлическому сопротивлению единичной тарелки, умноженному на количество тарелок в колонне [14, 15].

На рис. 4 представлены результаты физических экспериментов, проведенных на кафедре «Машины и аппараты химических производств» Казанского научного исследовательского технологического университета.

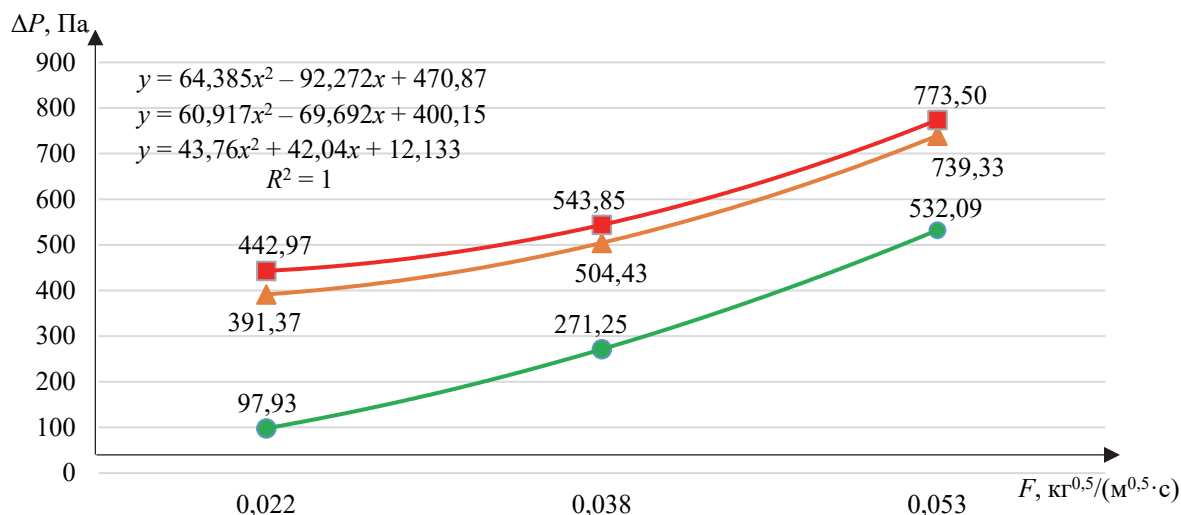


Рис. 4. Зависимость гидравлического сопротивления клапанной тарелки от нагрузки:

- — экспериментальные точки при орошении $L_v = 0$ л/ч;
- ▲ — экспериментальные точки при орошении $L_v = 100$ л/ч
- — экспериментальные точки при орошении $L_v = 300$ л/ч
- линии — расчетные показатели

Эксперименты осуществлялись на экспериментальном стенде на системе «вода – воздух». Описание экспериментальной установки и методики расчетов гидравлических сопротивлений контактных внутренних устройств изложены в источнике [16].

Фактор газовой (паровой) нагрузки рассчитывался по формуле [16].

$$F = V(\rho_g)^{0,5},$$

где V — скорость движения газа в колонне, м/с; ρ_g — плотность газа (пара), $\text{кг}/\text{м}^3$.

Заключение. Клапанные тарелки демонстрируют значительные преимущества перед желобчатыми в эффективности разделения фаз. Анализ зависимости гидравлического сопротивления от нагрузки (см. рис. 3, 4) показывает, что для клапанных тарелок характерно плавное увеличение гидравлического сопротивления при повышении нагрузки. Это позволяет поддерживать стабильность потока в определенном диапазоне нагрузок. В то же время, как видно из графиков зависимости гидравлического сопротивления от скорости газа для желобчатых тарелок (рис. 3), сопротивление резко возрастает даже при относительно небольшом увеличении скорости.

Анализ данных, представленных на рис. 3, свидетельствует, что клапанные тарелки создают большее сопротивление потоку газа, чем желобчатые, при идентичных скоростях. Следовательно, применение клапанных тарелок в процессе стабилизации бензина требует более детального изучения [17].

Выбор клапанных тарелок для модернизации колонн стабилизации бензина нуждается в тщательном анализе. Важно учитывать ряд факторов, таких как гидравлические характеристики, эффективность теплообмена, а также потенциальные проблемы (например, риск прилипания клапанов при различных условиях работы).

В процессе выбора внутренних устройств массообменного оборудования необходимо также обратить внимание на такие особенности процесса стабилизации, как состав сырья, температура и давление (они могут существенно влиять на технологический процесс).

Кроме того, стоит учитывать эксплуатационные условия и экономические показатели, включая стоимость установки и обслуживания выбранного типа устройства. Правильная оценка всех названных аспектов позволит выбрать оптимальное решение, подходящее для конкретных условий переработки нефти.

Список литературы

1. Банных О. П. Оборудование для нефтехимических производств. СПб.: ИТМО, 2014. 40 с.
2. Массообменные характеристики нерегулярной насадки инжехим / Д. А. Бурмистров [и др.] // Вестник КТУ, 2011. № 12. С. 74–76.
3. Расчет ректификационных колонн установок перегонки нефти / А. А. Гречухина [и др.]. Казань: Минобрнауки России, 2017. 92 с.

4. Ясавеев Х. Н., Лаптев А. Г., Фарахов М. И. Модернизация установок переработки углеводородных смесей. Казань: ФЭН, 2004. 307 с.
5. ПВН для интенсификации тепло- и массообменных колонных и других процессов химической и нефтехимической промышленности // Обзор – ИХТУ. Иваново; Пересвет, 2012. 18 с.
6. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии / А. И. Скобло [и др.]. М.: ООО «НедраБизнесцентр», 2000. 677 с.
7. Дахин О. Х. Массообменные колонные аппараты (конструкция, принцип работы, комплексный расчет, ремонт и монтаж). Волгоград: Политехник, 2011. 161 с.
8. Лаптев А. Г., Николаев Н. А., Башаров М. М. Методы интенсификации и моделирования тепломассообменных процессов. М.: Теплотехник, 2011. 335 с.
9. Moodle. Аппаратурное и технологическое оформление процессов первичной переработки нефти и газа. URL: <https://moodle.kstu.ru/mod/resource/view.php?id=73931> (дата обращения: 23.03.2025).
10. Беляев В. М., Миронов В. М. Расчет и конструирование основного оборудования отрасли. Томск: ТПУ, 2009. 288 с.
11. Дытнерский В. П., Борисов Г. С., Брыков В. П. Основные процессы и аппараты химической технологии. 2-е изд. М.: Химия, 1991. 496 с.
12. Леканова Т. Л., Казакова Е. Г. Расчет абсорбционных установок. URL: https://xn--hlaftr.xn--plai/files/tig/ucheb_posob_kaf_tig_2010.pdf (дата обращения: 23.03.2025).
13. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 7-е изд. М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1961. 830 с.
14. Бабицкий И. Ф., Вихман Г. Л., Вольфсон С. И. Расчет и конструирование аппаратуры нефтеперерабатывающих заводов. М.: НЕДРА, 1965. 904 с.
15. Броунштейн Б. И., Щеголев В. В. Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах. Л.: Химия, 1988. 336 с.
16. Лабораторный практикум по курсу МАХП / В. В. Алексеев [и др.]. Казань: КНИТУ, 2011. 114 с.
17. Насадки регулярные стальных колонных аппаратов. Типы, параметры, конструкция и размеры: ОСТ 26-01-1029–86. Харьков: УкрНИИХиммаш, 1986. 31 с.

References

1. Bannykh O. P. *Oborudovaniye dlya neftekhimicheskikh proizvodstv* [Equipment for petrochemical production]. St. Petersburg, ITMO Publ., 2014. 40 p. (In Russian).
2. Burmistrov D. A., Farakhov M. M., Malygin A. V., Klinov A. V. Mass transfer characteristics of irregular packing in zhekhim. *Vestnik KTU* [Bulletin KTU], 2011, no. 12, pp. 74–76 (In Russian).
3. Grechukhina A. A., Elpidinsky A. A., Mingazov R. R., Plokhova S. E. *Raschet rektifikatsionnykh kolonn ustanovok peregonki nefii* [Calculation of distillation columns of oil distillation]. Kazan, Minobrnauki Rossii Publ., 2017. 92 p. (In Russian).
4. Yasaveev H. N., Laptev A. G., Farakhov M. I. *Modernizatsiya ustanovok pererabotki uglevodorodnykh smesey* [Modernization of hydrocarbon mixture processing units]. Kazan, FEN Publ., 2004. 307 p. (In Russian).
5. PVN for intensification of heat and mass transfer column and other processes of the chemical and petrochemical industry. *Obzor – IKhtTU* [Review – IHTU]. Ivanovo; Peresvet, 2012. 18 p. (In Russian).
6. Skoblo A. I., Molokanov Yu. K., Vladimirov A. I., Shchelkunov V. A. *Protsessy i apparaty neftegazopererabotki i neftekhimii* [Processes and apparatuses of oil and gas refining and petrochemistry]. Moscow, ООО “NedraBiznestsentr” Publ., 2000. 677 p. (In Russian).
7. Dakhin O. Kh. *Massoobmennyye kolonnyye apparaty (konstruktsiya, printsip raboty, kompleksnyy raschet, remont i montazh)* [Mass transfer column apparatuses (design, operating principle, complex calculation, repair and installation)]. Volgograd, Politekhnik Publ., 2011. 161 p. (In Russian).
8. Laptev A. G., Nikolaev N. A., Basharov M. M. *Metody intensifikatsii i modelirovaniya teplomas-soobmennyykh protsessov* [Methods of intensification and modeling of heat and mass transfer processes]. Moscow, Teplotekhnika Publ., 2011. 335 p. (In Russian).
9. Moodle. Hardware and technological design of primary oil and gas processing processes. Available at: <https://moodle.kstu.ru/mod/resource/view.php?id=73931> (accessed 23.03.2025) (In Russian).
10. Belyaev V. M., Mironov V. M. *Raschet i konstruirovaniye osnovnogo oborudovaniya otrasli* [Calculation and design of the main equipment of the industry]. Tomsk, TPU Publ., 2009. 288 p. (In Russian).
11. Dytnersky V. P., Borisov G. S., Brykov V. P. *Osnovnyye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Main processes and apparatuses of chemical engineering. 2nd ed.]. Moscow, Chemistry Publ., 1991. 496 p.

12. Lekanova T. L., Kazakova E. G., Calculation of absorption units. Available at: https://xn--hlafr.xn--plai/files/tig/ucheb_posob_kaf_tig_2010.pdf (accessed 23.03.2025) (In Russian).
13. Kasatkin A. G. *Osnovnyye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and apparatuses of chemical engineering]. Moscow, Gossydarstvennoye nauchno-tekhnicheskoye izdatel'stvo khimicheskoy literatury Publ., 1961. 830 p. (In Russian).
14. Babitsky I. F., Vikhman G. L., Wolfson S. I. *Raschet i konstruirovaniye apparatury neftepererabatyvayushchikh zavodov* [Calculation and design of equipment for oil refineries]. Moscow, NEDRA Publ., 1965. 904 p. (In Russian).
15. Brounstein B. I., Shchegolev V. V. *Gidrodinamika, masso- i teploobmen v kolonnykh apparatakh* [Hydrodynamics, mass and heat transfer in column apparatuses]. Leningrad, Khimiya Publ., 1988. 336 p. (In Russian).
16. Alekseev V. V., Rachkovsky S. V., Gainullin M. G., Khomenko A. A. *Laboratornyy praktikum po kursu MAIP* [Laboratory workshop on the MAIP course]. Kazan, KNITU Publ., 2011. 114 p. (In Russian).
17. OST 26-01-1029-86. Regular packings for steel column apparatuses. Types, parameters, design and dimensions. Kharkov, UkrNIIkhim mash Publ., 1986. 31 p. (In Russian).

Информация об авторах

Пятаев Ильгам Ислямович – магистр кафедры «Машины и аппараты химических производств». Казанский национальный исследовательский технологический университет (ул. Карла Маркса, 68, 420015, г. Казань, Российская Федерация). E-mail: pyataev-2016@mail.ru

Москалев Леонид Николаевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств». Казанский национальный исследовательский технологический университет (ул. Карла Маркса, 68, 420015, г. Казань, Российская Федерация). E-mail: MoskalevLN@corp.knrtu.ru

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: fvs2@tut.by

Ланкин Роман Игоревич – ассистент кафедры машин и аппаратов химических и силикатных производств. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: roman1471@icloud.co

Information about the authors

Pyataev Ilgam Islyamovich – Master, the Department of Machines and Apparatus for Chemical Production. Kazan National Research Technological University (68 Karl Marx str., 420015, Kazan, Russian Federation). E-mail: pyataev-2016@mail.ru

Moskalev Leonid Nikolayevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Machines and Apparatus for Chemical Production. Kazan National Research Technological University (68 Karl Marx str., 420015, Kazan, Russian Federation). E-mail: MoskalevLN@corp.knrtu.ru

Frantskevich Vitaliy Stanislavovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fvs2@tut.by

Lankin Roman Igorevich – Assistant Lecturer, the Department of Machines and Apparatus for Chemical and Silicate Production. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., Minsk, 220006, Republic of Belarus). E-mail: roman1471@icloud.com

Поступила 30.05.2025

УДК 667.6

Е. Н. Сабадаха¹, И. К. Божелко¹, А. М. Тригубович², Е. А. Степаньков¹Белорусский государственный технологический университет¹Институт микробиологии НАН Беларуси²**СИНЕРГЕТИЧЕСКОЕ УСИЛЕНИЕ ОГНЕБИОЗАЩИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ZnO И БИОЦИДОМ**

Разработано водно-дисперсионное огнебиозащитное покрытие на основе акриловой дисперсии, модифицированное наночастицами оксида цинка и биоцидом октилизотиазолиноном. Для обеспечения стабильности композиции наночастицы ZnO предварительно диспергировали ультразвуком с добавлением ПАВ, что предотвратило агломерацию. Введение наночастиц ZnO до 1,0% не ухудшает физико-механические свойства покрытия: адгезия (≥ 1 МПа), стойкость к статическому воздействию воды (≥ 24 ч), время высыхания (1 ч) и внешний вид сохраняются на уровне контрольного образца.

Установлен синергизм ZnO с интумесцентной системой (полифосфат аммония/пентаэритрит/меламин): при 1,0% ZnO достигнута I группа огнезащиты по ГОСТ 16363–98 «Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств». Наночастицы интенсифицируют процесс разложения полифосфата аммония, что приводит к образованию термостабильного коксового барьера.

Биозащитные свойства покрытия существенно снижаются на деревянной подложке по сравнению со свободной пленкой. На древесине (лаг-фаза микромицетов >10 сут) полный фунгитоксичный эффект достигнут комбинацией 1,0% ZnO и 0,6% октилизотиазолинона, в то время как на свободной пленке полное ингибирование роста и развития грибов наблюдалось при 1,0% ZnO и 0,01% биоцида. Комбинирование наночастиц цинка (ZnO) с органическим биоцидом усиливает защиту от микробов. Разные механизмы действия антимикробных веществ делают их более эффективными и усложняют развитие устойчивости у микроорганизмов.

Ключевые слова: наночастицы ZnO, огнебиозащитные покрытия, октилизотиазолинон, интумесцентные системы, водно-дисперсионные материалы.

Для цитирования: Сабадаха Е. Н., Божелко И. К., Тригубович А. М., Степаньков Е. А. Синергетическое усиление огнебиозащитных характеристик водно-дисперсионного лакокрасочного материала, модифицированного наночастицами ZnO и биоцидом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 109–115.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-14.

E. N. Sabadakh¹, I. K. Bozhelko¹, A. M. Trigubovich², E. A. Stepan'kov¹Belarusian State Technological University¹Institute of Microbiology of the National Academy of Sciences of Belarus²**SYNERGISTIC ENHANCEMENT OF FIRE-RESISTANT PROPERTIES
IN WATER-DISPERSIBLE COATING MATERIALS
MODIFIED WITH ZnO NANOPARTICLES AND BIOCIDES**

A water-dispersible fire-retardant and bioprotective coating based on acrylic dispersion, modified with zinc oxide nanoparticles and the biocide octylisothiazolinone, has been developed. To ensure the stability of the composition, ZnO nanoparticles were pre-dispersed using ultrasonic treatment with the addition of surfactants, which prevented agglomeration. The introduction of ZnO nanoparticles up to 1.0% does not impair the physicochemical properties of the coating: adhesion (≥ 1 MPa), resistance to static water exposure (≥ 24 hours), drying time (1 hour), and appearance are maintained at the level of the control sample.

Synergism between ZnO and an intumescent system (ammonium polyphosphate/pentaerythritol/melamine) was established: at 1.0% ZnO, fire protection class I according to GOST 16363–98 “Fire protective means for wood. Methods for determination of fire protective properties” was achieved. Nanoparticles intensify the decomposition process of ammonium polyphosphate, resulting in the formation of a thermally stable char barrier.

The bioprotective properties of the coating significantly decrease on a wooden substrate compared to a free film. On wood (mold fungi lag phase >10 days), complete fungitoxic effect was achieved with a combination of 1.0% ZnO and 0.6% OIT, whereas on a free film, complete inhibition of fungal growth and development was observed at 1.0% ZnO and 0.01% octylisothiazolinone. Combining zinc nanoparticles (ZnO) with an organic biocide enhances protection against microbes. Different mechanisms of action of antimicrobial agents make them more effective and complicate the development of resistance in microorganisms.

Keywords: ZnO nanoparticles, fire and bioprotective coatings, octylisothiazolinone, intumescent systems, wood bioresistance, water-dispersion materials.

For Citation: Sabadakha E. N., Bozhelko I. K., Trigubovich A. M., Stepankov E. A. Synergistic enhancement of fire-resistant properties in water-dispersible coating materials modified with ZnO nanoparticles and biocide. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 109–115 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-14.

Введение. Современное развитие нанотехнологий значительно расширяет горизонты применения наноматериалов в различных отраслях промышленности. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам – высокой площади поверхности, улучшенной механической прочности, фотокаталитическим и антибактериальным характеристикам – наноматериалы находят все более широкое применение в электронике, медицине, энергетике и материаловедении [1, 2].

Особое значение приобретает использование наноматериалов в полимерных композиционных материалах. Внедрение наночастиц в полимерные матрицы позволяет значительно улучшить их механические свойства, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, а также придать новые функциональные свойства, например антибактериальные или самовосстанавливающиеся характеристики [3, 4]. Такие композиции находят применение в строительстве, автомобильной промышленности и упаковке.

Одним из наиболее перспективных видов наночастиц являются оксиды металлов, особенно оксид цинка (ZnO). Наночастицы ZnO обладают уникальными свойствами: высокой фотокаталитической активностью, антивирусными и антибактериальными эффектами, а также способностью защищать материалы от ультрафиолетового излучения [5, 6]. Эти свойства делают наночастицы цинка особенно привлекательными для использования в лакокрасочных покрытиях и других защитных материалах.

В последние годы активно исследуются возможности интеграции наночастиц ZnO в полимерные матрицы для получения покрытий с расширенными функциональными возможностями. Такой подход позволяет создавать покрытия с антивандальной стойкостью, самовосстанавливающимися свойствами и повышенной долговечностью [7, 8].

Основная часть. Целью исследования является изучение влияния различных концентраций наночастиц оксида цинка на свойства огнебиозащитного лакокрасочного материала и покрытия на его основе. Свойства наночастиц оксида цинка представлены в табл. 1.

В водно-дисперсионную композицию в виде суспензии вводили наночастицы оксида цинка в количестве 0,005; 0,01; 0,1; 1,0% от массовой доли нелетучих веществ лакокрасочного материала.

Для обеспечения равномерного распределения наночастиц оксида цинка в лакокрасочном материале их предварительно диспергировали в ультразвуковой ванне с добавлением смачивающей и диспергирующей добавки. Наночастицы ZnO склонны к образованию прочных агрегатов из-за высокого поверхностного натяжения и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Ультразвуковая обработка обеспечивает кавитацию, которая механически разрушает агломераты, способствуя получению стабильной и однородной дисперсии. Использование диспергирующей и смачивающей добавки дополнительно снижает поверхностное натяжение и предотвращает повторное агломерирование, обеспечивая стабильность полученной суспензии. Такой подход является одним из наиболее универсальных для введения наночастиц в полимерные и водно-дисперсионные матрицы. Эффективность ультразвука и ПАВ для стабилизации дисперсий ZnO описана в источниках [9, 10].

Таблица 1

Характеристика наночастиц оксида цинка

Характеристика	Показатель
Химическое наименование	Порошок оксида цинка
Химическая формула	ZnO
Фазовый состав	ZnO
Чистота, %	99,8
Размер, нм	20–80

Вспучивающиеся огнезащитные материалы являются многокомпонентными системами. Традиционно специальные компоненты, чаще всего применяемые во вспучивающихся покрытиях, разделяют на три основные группы: а) коксообразователи (как правило, это многоатомные спирты или полиолы – органические гидроксилсодержащие соединения с большим содержанием углерода); б) катализаторы (кислотные компоненты): неорганические кислоты или вещества, выделяющие кислоту при 100–250°C; в) вспенивающие агенты: органические амины или амиды, некоторые неорганические соли, способные при термическом разложении выделять значительное количество негорючих газов (как правило, это карбонаты щелочных металлов и аммонийные соли). Поэтому для придания огнезащитных свойств в рецептуру вводили интумесцентную систему (полифосфат аммония/пентаэритрит/меламин) [11].

Технологический процесс изготовления водно-дисперсионных лакокрасочных материалов, модифицированных наночастицами оксида цинка, по рецептуре, указанной в табл. 2, осуществлялся следующим образом.

Таблица 2
Рецептура огнезащитного состава

Компонент	Действующее вещество	Содержание, %
Дисперсия	Акриловая	20,00
Вспучивающий наполнитель	Меламин	6,00
Коксообразователь	Пентаэритрит	6,00
Катализатор	Полифосфат аммония	6,00
Диспергатор	ПАВ на основе полигликолевых эфиров	0,30
Загуститель	Целлюлозный	0,40
	Акриловый	0,40
Пеногаситель	Полиэфирмодифицированный силикон	0,20
Тарный консервант	Комбинация изотиазолинонов	0,10
Разбавитель	Вода	60,60
Итого		100,00

Для обеспечения разрушения агломератов наполнителя, их смачивания, снижения поверхностного натяжения за счет электростатического отталкивания, стабилизации всей дисперсной системы и ликвидации пены на первой стадии равномерно распределяли по объему такие добавки, как пеногаситель, диспергатор и загуститель в течение 20 мин при 500 об/мин. Далее вносили суспензию наноматериалов. После распределения по объему наночастиц оксида цинка в раствор небольшими порциями вносились наполнители согласно загрузочной рецептуре. Скорость вращения фрезы увеличивали до 2000 об/мин. Суспензию диспергировали в течение 40 мин. Далее снижали скорость вращения фрезы до 500 об/мин и

добавляли дисперсию. Перемешивание вели до получения однородной суспензии в течение 30 мин. Далее проверялся pH системы.

Были исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства водно-дисперсионного материала и покрытия на его основе, а также составов, содержащих наноксид. Свойства представлены в табл. 3. Введение наночастиц оксида цинка до 1,0% не повлияло на основные физико-механические и эксплуатационные параметры покрытий с учетом точности измерений, которые могут быть достигнуты современными инструментальными методами при оценке свойств лакокрасочных материалов и покрытий, что является подтверждением тому, что ZnO не ухудшает базовые характеристики лакокрасочной пленки. Низкие концентрации хорошо диспергированных наночастиц в полимерных матрицах (особенно в дисперсиях, в которых матрица уже сформирована) могут не оказывать значимого влияния на основные механические свойства покрытия, в то время как существенно улучшать функциональные свойства (огнезащита, антимикробность). Работа [12] подтверждает этот тезис для других нанонаполнителей.

Определение огнестойкости покрытий проводилось в соответствии с ГОСТ 16363. Сущность метода заключается в определении потери массы древесины, обработанной испытываемыми покрытиями, при огневом испытании в условиях, благоприятствующих аккумуляции тепла.

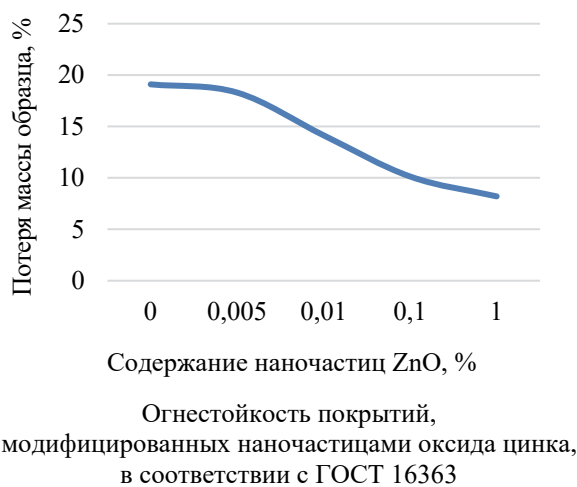
По результатам испытания устанавливают группу огнезащитной эффективности испытанного покрытия. При потере массы образца не более 9% для средства защиты древесины устанавливают I группу огнезащитной эффективности. При потере массы более 9%, но не более 25% для средств защиты древесины устанавливают II группу огнезащитной эффективности. При потере массы более 25% считают, что данное средство не обеспечивает огнезащиту древесины.

Таблица 3

Свойства лакокрасочного материала и покрытия

Наименование показателя	Характеристика	
	без нанодобавок	с добавками
Внешний вид покрытия	пленка с ровной, однородной матовой поверхностью	
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	28,01 ± 0,05	28,01–29,00
pH краски	8–9	8–9
Время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2)°C, ч, не более	1	1
Адгезия, МПа, не менее	1	1
Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (20 ± 2)°C, ч, не менее	24	24

Поскольку состав характеризуется низким содержанием нелетучих веществ, а обрабатываемый субстрат является пористым, для обеспечения требуемой огнестойкости критически важна толщина формируемой пленки. В связи с этим нанесение осуществляли в три слоя. Результаты исследований представлены на рисунке. На графике видна четкая зависимость улучшения огнезащиты: минимальный эффект при 0,005%, значительное улучшение при 0,01% и 0,1%, достижение I группы при 1,0%. Это указывает на сильный синергизм между нано-ZnO и классической интумесцентной системой полифосфат аммония/пентаэритрит/меламин.



Синергизм нано-ZnO с интумесцентными добавками – активно изучаемая область. В литературе [13] описано, что ZnO может действовать как катализатор: ускоряет разложение полифосфата аммония (ПФА) и реакцию этерификации между ПФА и пентаэритритом, способствуя более раннему, интенсивному и равномерному вспучиванию. Это приводит к формированию более толстого, прочного и когерентного углеродного слоя (кокса). Также наночастицы оксида цинка интегрируются в образующийся углеродный слой, повышая его механическую прочность, термостабильность и барьерные свойства против тепла и летучих продуктов пиролиза. Также ZnO обладает хорошей теплопроводностью и может способствовать рассеиванию тепла на поверхности [13–15].

Так как лучшая огнестойкость без снижения эксплуатационных параметров покрытия была достигнута при содержании нано-ZnO 1%, а ранее проведенные исследования [16] показали, что наличие наночастиц оксида цинка ингибирует рост плесневых грибов, однако полностью не подавляет, то для придания биозащитных свойств покрытию необходимо вводить дополнительно биоцид. В качестве биоцида использовали октиллизотиазолинон (ОИТ) торговой марки Росима 243 (технические характеристики представлены в табл. 4).

Таблица 4

Технические характеристики Росима 243

Характеристика	Показатель
Вид	Желтая прозрачная жидкость
Действующее вещество	Октиллизотиазолинон, растворенный в диэтиленгликоле
Плотность, г/мл	0,963 ± 0,02
pH	3,7

Преимущества Росима 243 при использовании в качестве биоцида для лакокрасочного водно-дисперсионного материала и покрытия включают: высокую антимикробную эффективность; совместимость с водными системами – хорошо растворимы и стабилизируются в водных дисперсиях, что облегчает их внедрение в лакокрасочные материалы; минимальное влияние на свойства покрытия; относительно низкую токсичность для человека и окружающей среды.

В связи с необходимостью выбора действительно эффективных средств борьбы с плесневым поражением особую актуальность приобретает метод «агаровой сетки», разработанный в Институте микробиологии НАН Беларуси [17], который моделирует условия роста плесневых грибов, максимально приближенные к реальным. Метод экспресс-оценки фунгитоксичности материалов разработан с целью оптимизации и стандартизации условий роста микроскопических мицелиальных грибов на поверхности бетона, древесины, бумаги, лакокрасочных покрытий и других природных и синтетических материалов.

Сущность метода заключалась в том, что на поверхность испытуемых образцов, помещенных в чашки Петри с увлажненными бумажными фильтрами, наносили небольшое количество агаризованной питательной среды. Плесневые грибы нуждаются в легкодоступных источниках углерода, умеренной влажности, хорошей аэрации. Агаризованные питательные среды создают оптимальные условия для их развития. Однако нанесение слоя агаризованной среды на образец сплошным слоем не позволяет достоверно оценить фунгитоксичность из-за отсутствия контакта грибов с поверхностью материала. Устранить этот недостаток позволяет разделение тонкого слоя агаризованной среды сетью борозд на микроблоки с помощью сетчатого шаблона, толщина которого ограничивает высоту микроблоков. При этом создаются оптимальные условия для роста микромицетов, развитие которых тормозит только токсическое действие материала. Для формирования агаровой сетки мягкий агар переносили на образец, накладывали сверху сетчатый шаблон и равномерно распределяли агаризованную среду по нему с помощью шпателя, удаляя избыток среды. После снятия шаблона на образце должен оставаться слой равных по высоте миниатюрных блоков, разделенных сетью борозд.

Чашки Петри с образцами (не менее 5), инокулированными спорами тест-культуры, инкубировали в термостате при температуре 25°C и влажности, близкой 100%, в течение 10 сут. Критерием оценки действия материала на развитие микроскопических грибов служила лаг-фаза (время от посева до начала активного роста мицелия). Для определения длительности лаг-фазы ячейки «агаровой сетки» периодически (не реже 1 раза в сутки) снимали с поверхности образцов, переносили на предметное стекло и микроскопировали в проходящем свете для определения степени прорастания спор.

За результат испытаний принимали максимальную степень прорастания, установленную не менее чем для трех образцов. Если максимальная степень установлена на меньшем числе образцов, испытания повторяли на новых образцах, окрашенных лакокрасочным материалом из той же партии.

В качестве тест-культур использовали агрессивные штаммы грибов *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus terreus*, *Penicillium chrysogenum*, выделенные из очагов плесневого поражения поверхности лакокрасочных покрытий, возникших в условиях различной температуры и влажности.

Результаты приведены в табл. 5. Критерием оценки фунгитоксичности покрытия служила лаг-фаза грибов (время от посева до массового прорастания спор).

Таблица 5

Лаг-фаза плесневых грибов на покрытиях, содержащих 1% наночастиц ZnO и биоцид

Содержание биоцида, %	Лаг-фаза, сут	
	деревянная поверхность	свободная пленка
0	3	3
0,005	3	5
0,01	3	>10
0,1	7	>10
0,2	9	>10
...	...	...
0,6	>10	>10

Лаг-фаза роста плесневых грибов увеличивается с ростом концентрации биоцида.

На деревянной подложке, окрашенной составом без биоцида, лаг-фаза микромицетов составила 3 сут, тогда как полное ингибирование роста грибов достигалось при 0,6%-м содержании биоцида в покрытии. На свободной пленке значительный эффект наблюдался уже при 0,01% окти-

лизотиазолинона. Эффективность биоцида существенно снижается на деревянной подложке по сравнению со свободной пленкой. Компоненты древесины (лигнин, целлюлоза, экстрактивные вещества) активно сорбируют ОИТ, снижая его доступную концентрацию на поверхности. ОИТ может диффундировать вглубь древесины по порам. Таким образом, комбинация неорганических наночастиц (ZnO) с органическими биоцидами (ОИТ) – перспективная стратегия для синергизма и преодоления ограничений. Разные механизмы действия антимикробных веществ делают их более эффективными и усложняют развитие устойчивости у микроорганизмов. Вещества, такие как оксид цинка, при контакте с микроорганизмами могут стимулировать образование реактивных форм кислорода, таких как свободные радикалы, перекиси и другие окислительные агенты. Эти активные формы повреждают клеточные компоненты бактерий или грибов – мембраны, белки, ДНК – что приводит к их гибели. Также ионы Zn^{2+} могут проникать внутрь клеток и взаимодействовать с важными ферментами и структурами, нарушая их функции. Это вызывает стресс у микроорганизмов и способствует их уничтожению. Некоторые вещества, например использование ОИТ, блокируют ключевые ферменты или метаболические пути внутри микроорганизмов, что мешает их росту и размножению. Применение веществ с разными механизмами действия усложняет развитие устойчивости у микроорганизмов. В результате такие антимикробные средства обеспечивают более долгосрочную защиту покрытий и материалов от биологического разрушения [18].

Заключение. Разработано мультифункциональное водно-дисперсионное огнебиозащитное покрытие на основе акриловой дисперсии, модифицированное наночастицами ZnO (до 1,0%) и биоцидом октиллизотиазолиноном (ОИТ), которое сохраняет физико-механические свойства (адгезия ≥ 1 МПа, стойкость к воде ≥ 24 ч) и демонстрирует синергизм компонентов: наночастицы ZnO катализируют формирование термостабильного коксового барьера в интумесцентной системе (полифосфат аммония/пентаэритрит/меламин), обеспечивая I группу огнезащиты по ГОСТ 16363, а в комбинации с ОИТ (0,6% для деревянной подложки) полностью подавляют развитие микромицетов (лаг-фаза >10 сут) за счет многокомпонентного механизма действия, что снижает риск резистентности и создает эффективное решение для комплексной защиты древесины.

Список литературы

1. Subramanian K. S. Nanomaterials: a review of their applications in Industry // Materials Today. 2020. Vol. 33, part 1. P. 26–35. DOI: 10.1016/j.mattod.2020.02.001.
2. Recent Advances in Nanomaterials for Energy and Environmental Applications / M. R Islam [et al.] // Nano Energy. 2019. Vol. 65. P. 104056. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.104056.

3. Singh S. K., Kumar A., Jain S. Polymer Nanocomposites: A Review of Their Mechanical and Functional Properties // *Progress in Polymer Science*. 2019. Vol. 98. P. 101149. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101149.
4. Modern Strategies for the Enhancement of Polymer Properties by Incorporation of Nanoparticles / J. Wang [et al.] // *ACS Nano*. 2021. Vol. 15, no. 4. P. 6193–6210. DOI: 10.1021/acsnano.1c01393.
5. Properties and Applications of Zinc Oxide Nanoparticles / Y. Zhang [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. 2019. Vol. 2019, art. ID 3719028. DOI: 10.1155/2019/3719028.
6. Antimicrobial and UV-Blocking Properties of ZnO Nanoparticles / L. Chen [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. 2020. Vol. 110. P. 110708. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110708.
7. Nanocomposite Coatings with Zinc Oxide for Protective Applications / A. Kumar [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. 2022. Vol. 445. P. 128766. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128766.
8. Functionalization of Polymer Matrices with ZnO Nanoparticles for Advanced Coatings / P. Garcia [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. 2023. Vol. 181. P. 107629. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107629.
9. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites – A review / S. Kango [et al.] // *Progress in Polymer Science*. 2013. Vol. 38, № 8. P. 1232–1261. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003.
10. Tjong S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2006. Vol. 53, no. 3–4. P. 73–197. DOI: 10.1016/j.mser.2006.06.001.
11. Сабирзянова Р. Н. Исследование влияния составляющих компонентов вспучивающего антипирена на огнестойкие свойства материалов // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18, № 2. С. 283–287.
12. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica / S. Zhou [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. 2002. Vol. 45, no. 1. P. 33–42.
13. Alongi J., Frache A. Polyamide 6 nanocomposites with ZnO: Fire behaviour and thermal stability // *Journal of Composite Materials*. 2013. Vol. 47, no. 25. P. 3165–3172. DOI: 10.1177/0021998312464079.
14. Wang Z., Han E., Ke W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating // *Progress in Organic Coatings*. 2006. Vol. 55, no. 4. P. 329–335. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.01.003.
15. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene / L. Costes [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 2017. Vol. 144. P. 411–422. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.006.
16. Сабадаха Е. Н., Гончарова И. А. Влияние наноксида цинка на биозащитные свойства водно-дисперсионного лакокрасочного материала // *Материалы 88-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов: сб. тез. докл., Минск, 29 янв. – 16 февр. 2024 г. Минск, 2024. С. 225–227.*
17. Гончарова И. А., Мицкевич А. Г., Ровбель Н. М. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов // *Успехи медицинской микологии: III Всерос. конгресс по медицинской микологии, Москва, 24–25 марта 2005 г. М., 2005. Т. 5. С. 61–63.*
18. Appalah B., Anand S. C. Synergistic antimicrobial effect of zinc oxide nanoparticles and biocides against microbes // *Journal of Applied Microbiology*. 2019. Vol. 127, no. 6. P. 1681–1693. DOI: 10.1111/jam.14415.

References

1. Subramanian K. S. Nanomaterials: A Review of Their Applications in Industry. *Materials Today*, 2020, vol. 33, part 1, pp. 26–35. DOI: 10.1016/j.mattod.2020.02.001.
2. Islam M. R., Islam M. M., Ashaduzzaman M., Shamsuzzaman M., Haque S., Sarker S., Mamun M. A. A. Recent Advances in Nanomaterials for Energy and Environmental Applications. *Nano Energy*, 2019, vol. 65. P. 104056. DOI: 10.1016/j.nanoen.2019.104056.
3. Singh S. K., Kumar A., Jain S. Polymer Nanocomposites: A Review of Their Mechanical and Functional Properties. *Progress in Polymer Science*, 2019, vol. 98. P. 101149. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.101149.
4. Wang J., Liu H., Tong Z., Liu C. Enhancement of Polymer Properties by Incorporation of Nanoparticles. *ACS Nano*, 2021, vol. 15, no. 4, pp. 6193–6210. DOI: 10.1021/acsnano.1c01393.
5. Zhang Y., Chen M.-M., Yang R.-Q., Wang L. Properties and Applications of Zinc Oxide Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2019, vol. 2019, art. ID 3719028. DOI: 10.1155/2019/3719028.
6. Chen L., Li H., Liu R., Liu C., Zhang C., Li S., Wu D., Wang X., Wang Q. Antimicrobial and UV-Blocking Properties of ZnO Nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, vol. 110. P. 110708. DOI: 10.1016/j.msec.2020.110708.
7. Kumar A., Singh N., Singh D.P., Kuma P., Kaur J., Yadav R. S. Nanocomposite Coatings with Zinc Oxide for Protective Applications. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 445. P. 128766. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128766.

8. Garcia P., Saldivia L., Cifuentes S., Salazar O., Morales J. R., Cifuentes G. Functionalization of Polymer Matrices with ZnO Nanoparticles for Advanced Coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2023, vol. 181. P. 107629. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.107629.
9. Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites – A review. *Progress in Polymer Science*, 2013, vol. 38, no. 8, pp. 1232–1261. DOI: 10.1016/j.propolymsci.2013.02.003.
10. Tjong S. C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2006, vol. 53, no. 3–4, pp. 73–197. DOI: 10.1016/j.mser.2006.06.001.
11. Sabirzyanova R. N. Investigation of the influence of intumescent flame retardant components on fire-resistant properties of materials. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 2, pp. 283–287 (In Russian).
12. Zhou S., Wu L., Sun J., Shen W. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Progress in Organic Coatings*, 2002, vol. 45, no. 1, pp. 33–42.
13. Alongi J., Frache A. Polyamide 6 nanocomposites with ZnO: Fire behaviour and thermal stability. *Journal of Composite Materials*, 2013, vol. 47, no. 25, pp. 3165–3172. DOI: 10.1177/0021998312464079.
14. Wang Z., Han E., Ke W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating. *Progress in Organic Coatings*, 2006, vol. 55, no 4, pp. 329–335. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2006.01.003.
15. Costes L., Laoutid F., Brohez S., Delvosalle C., Dubois Ph. Synergistic effect between hydrophobic oxide nanoparticles and ammonium polyphosphate on fire properties of poly(methyl methacrylate) and polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, vol. 144, pp. 411–422. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.09.006.
16. Sabadakha E. N., Goncharova I. A. Influence of zinc oxide nanoparticles on bioprotective properties of water-dispersion paint materials. *Materialy 88-y nauchno-tekhnicheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnykh sotrudnikov i aspirantov: sbornik tezisov dokladov* [Proceedings of the 88th Scientific and Technical Conference of Faculty, Researchers, and Postgraduates: collection of Abstracts]. Minsk, 2024, pp. 225–227 (In Russian).
17. Goncharova I. A., Mitskevich A. G., Rovbel N. M. Rapid assessment of material protection effectiveness against mold fungi. *Uspekhi meditsinskoy mikologii: III Vserossiyskiy kongress po meditsinskoy mikologii* [Advances in Medical Mycology: III Russian National Congress on Medical Mycology]. Moscow, 2005, vol. 5, pp. 61–63 (In Russian).
18. Appalah B., Anand S. C. Synergistic antimicrobial effect of zinc oxide nanoparticles and biocides against microbes. *Journal of Applied Microbiology*, 2019, vol. 127, no. 6, pp. 1681–1693. DOI: 10.1111/jam.14415.

Информация об авторах

Сабадаха Елена Николаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Божелко Игорь Константинович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологий деревообрабатывающих производств, экодомостроения, дизайна мебели и интерьера. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: bikbstu@mail.ru

Тригубович Андрей Михайлович – научный сотрудник. Институт микробиологии НАН Беларуси (ул. Академика Купровича, 2, 220048, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: trigubovich777@gmail.com

Степаньков Евгений Александрович – студент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: evginiy171@gmail.com

Information about the authors

Sabadakha Elena Nikolayevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Bozhelko Igor Konstantinovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Wood Processing Technology, Eco-House Construction, and Furniture & Interior Design. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bikbstu@mail.ru

Trigubovich Andrei Mikhaylovich – Researcher, the National Academy of Sciences of Belarus (2 Akademika Kuprevicha str., 220048, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trigubovich777@gmail.com

Stepankov Evgenii Aleksandrovich – student. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evginiy171@gmail.com

Поступила 09.06.2025

УДК 676.2.017.4:678.675

Я. В. Боркина

Белорусский государственный технологический университет

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ПОЛИАМИДНОЙ СМОЛЫ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА**

Модифицированная полиамидная смола представляет собой продукт, полученный ацилированием полиамида канифольно-малеиновым аддуктом с последующей его нейтрализацией и применяемый для проклейки и упрочнения бумаги и картона.

Установлено, что гидрофобизирующее и упрочняющее действие модифицированной полиамидной смолы зависит от вида волокнистой суспензии и способа ее применения в бумажных массах. Особенность использования модифицированной полиамидной смолы заключается в ее высокой эффективности для улучшения гидрофобности и физико-механических свойств бумаги и картона, изготовленных из макулатурных суспензий, по сравнению с целлюлозными. Предпочтительным является последовательное введение в макулатурную суспензию модифицированной полиамидной смолы в количестве 0,25% от абсолютно сухого волокна и полиоксихлорида алюминия (Аква-Аурат 18) до значений pH бумажных масс, равных 6,5–7,2, на что указывали снижение впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги (элементарных слоев картона) до 18 г/м² и повышение их разрывной длины до 4900 м, что на 80,9% и 19,5% выше соответствующих показателей качества образцов, изготовленных без применения химических вспомогательных веществ.

Апробация модифицированной полиамидной смолы при изготовлении картона для гильз (марка КГ) в производственных условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» позволила полностью заменить импортное проклеивающее вещество (канифольная дисперсия Fennosize RS KN 12A), снизить его расход на 56,1% и улучшить гидрофобность и физико-механические свойства продукции на 10,8 и 7,9–10,2% соответственно.

Ключевые слова: модифицированная полиамидная смола, бумага, картон, гидрофобность, прочность.

Для цитирования: Боркина Я. В. Особенности применения модифицированной полиамидной смолы в технологии бумаги и картона // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии и геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 116–127.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-15.

Ya. V. Borkina

Belarusian State Technological University

**FEATURES OF APPLICATION OF MODIFIED POLYAMIDE RESIN
IN PAPER AND CARDBOARD TECHNOLOGY**

The article considers features of application of modified polyamide resin in paper and cardboard technology. Modified polyamide resin is a partially neutralized product of polyamide acylation with rosin-maleic adduct, used for sizing and strengthening paper and cardboard.

It was found that the hydrophobic and strengthening effect of modified polyamide resin depends on the type of fibrous suspension and the method of its application in paper pulps. The feature of application of modified polyamide resin is its high efficiency for improving hydrophobic and physicomachanical properties of paper and cardboard made from waste paper suspensions, compared to cellulose ones. It is preferable to sequentially introduce into the waste paper suspension a modified polyamide resin in an amount of 0.25% of absolutely dry fiber and aluminum polyoxychloride (Aqua-Aurat 18) to the pH values of the paper pulp equal to 6.5–7.2, which was indicated by a decrease in absorbency during one-sided wetting of paper samples (elementary layers of cardboard) to 18 g/m² and an increase in their breaking length to 4900 m, which is 80.9 and 19.5% higher than the corresponding quality indicators of samples manufactured without the use of chemical auxiliary substances. During testing of the modified polyamide resin in the production of cardboard for tubes (grade KG) in the production conditions of JSC Slonim Cardboard and Paper Mill Albertin, the imported sizing agent (Fennosize RS KN 12A) was completely replaced, its consumption was reduced by 56.1% and the hydrophobic and physical and mechanical properties of the products were improved by 10.8 and 7.9–10.2%, respectively.

Keywords: modified polyamide resin, paper, cardboard, hydrophobicity, strength.

For citation: Borkina Ya. V. Features of application of modified polyamide resin in paper and cardboard technology. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 116–127 (In Russian).
DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-15.

Введение. Наиболее эффективным и экономически оправданным способом повышения качества бумаги и картона из вторичного сырья является применение химических вспомогательных веществ (ХВВ) при их изготовлении. Современным ХВВ присуще наличие поверхностного заряда. Исходя из этого протекающие процессы представляют собой совокупность электростатических взаимодействий. В настоящее время для улучшения качества бумаги и картона в производственных условиях главным образом используются ХВВ катионного типа, что обусловлено несколькими причинами:

- во-первых, возможностью их адсорбции и фиксации на поверхности отрицательно заряженных целлюлозных волокон и, как следствие, увеличением степени их удержания в структуре бумаги и картона;

- во-вторых, переходом к нейтральному способу производства бумаги и картона, явившимся причиной проблемы катионной потребности.

Среди применяемых ХВВ на целлюлозно-бумажных предприятиях особое значение имеют канифольные проклеивающие материалы (канифольные дисперсии Fennosize RS KN 12A, Hi-pHase 40T AP), упрочняющие (катионные крахмалы Hi-Cat 5283A, полиакриламид и его производные Fennostrenght PA 13, Fennobond 3300E, полиамидаминэпихлоргидридные смолы Melapret PAE/A), алюминийсодержащие электролиты (полиоксихлорид алюминия Аква-Аурат 18) и удерживающие (Superfloc C-496) вещества. Указанные вещества различаются механизмом и характером взаимодействия с волокнами, при этом упрочняющие часто применяются в качестве средств удержания проклеивающих материалов.

Эффект гидрофобизации бумаги и картона канифольными дисперсиями (например, Fennosize RS KN 12A, Hi-pHase 40T AP) достигается за счет распределения и плавления частиц дисперсной фазы, осажденных на волокнах в результате изменения заряда под действием электролита. При этом весомый вклад в достигаемый результат вносят резинаты алюминия, обладающие высокой гидрофобизирующей способностью и образующиеся в результате реакции между анионами резинатов и осажденными на волокнах ионами гидроксоалюминия [1–3].

Упрочняющие вещества (Hi-Cat 5283A), в большинстве своем представляющие полиэлектролиты (высокомолекулярные соединения, в структуре макромолекул которых присутствуют ионогенные группы, способные к диссоциа-

ции [4]), осаждаются на волокнах, сообщая им положительный заряд. Прочность бумаги и картона повышается в результате электростатического взаимодействия адсорбированных на волокнах высокомолекулярных соединений и/или противоположно заряженных участков волокон [5].

Свойство влагонепрочности бумаге и картону придают влагонепрочные (термореактивные) смолы (Melapret PAE/A), адсорбируясь и образуя на волокнах сетчатые полимеры, препятствующие воздействию на них воды за счет реакции между собой или с волокнами [6].

Удерживающие и фиксирующие средства (Superfloc C-496), обладая механизмом действия, подобным упрочняющим веществам, обеспечивают адсорбцию частиц проклеивающих веществ на отрицательно заряженных волокнах и прочную фиксацию образующихся комплексов [7–9].

Названные особенности применения известных химических вспомогательных веществ позволяют сделать вывод о том, что эффективное повышение качества бумаги и картона достигается при совместном использовании гидрофобизирующего и упрочняющего (удерживающего) веществ.

В связи с этим перспективным способом повышения качества макулатурных видов бумаги и картона является использование при их изготовлении бифункциональных веществ, т. е. проявляющих одновременно несколько функциональных действий и представляющих собой, как правило, сополимеры смоляных кислот канифоли или их производных, дикарбоновых кислот и полиэтиленполиаминов. К таким веществам относится разработанная на кафедре химической переработки древесины Белорусского государственного технологического университета модифицированная полиамидная смола [10], полученная ацилированием полиамида канифольно-малеиновым аддуктом с последующей нейтрализацией образующегося продукта. Отличительной особенностью нового функционального вещества является многокомпонентность состава, представленного преимущественно ацилированными полиамидами на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина, резинатами и малеопимаратом натрия и свободными смоляными кислотами. Наличие в композиционном составе модифицированной полиамидной смолы резинатов и малеопимарата натрия и относительно высокий отрицательный заряд дисперсной системы (–51,89 мВ) обуславливают необходимость использования электролитов, обеспечивающих ее осаждение и фиксацию на поверхности макулатурных волокон.

Установлено [11], что модифицированная полиамидная смола является полиамфолитом и вместе с тем в присутствии алюминийсодержащих электролитов подвергается коагулированию в интервале рН, равном 6,10–9,62, с образованием проклеивающих комплексов сложного состава, причем наибольшей эффективностью по отношению к разработанному ХВВ обладает полиоксихлорид алюминия. Благодаря этому, модифицированная полиамидная смола проявляет эффективное гидрофобизирующее и упрочняющее действие на бумажные массы в диапазоне рН, равном 5,8–7,2.

Поскольку эффективность действия ХВВ определяется их строением и взаимодействием с другими компонентами бумажных масс [3], научный и практический интерес представляло изучение влияния порядка введения модифицированной полиамидной смолы и полиоксихлорида алюминия в волокнистые суспензии на электрокинетические свойства бумажных масс, гидрофобность и физико-механические свойства бумаги и картона, что позволит разработать способ ее применения при их изготовлении.

Цель работы – установить особенности применения модифицированной полиамидной смолы (далее – смола) при изготовлении бумаги и картона в лабораторных и производственных условиях.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

– изучено влияние порядка введения смолы и полиоксихлорида алюминия в бумажные массы на их электрокинетические свойства, гидрофобность и прочность изготовленных из них образцов бумаги (элементарных слоев картона) в лабораторных условиях;

– установлены предпочтительные расход и порядок введения смолы и полиоксихлорида алюминия в бумажные массы, при которых обеспечивается улучшение гидрофобности и физико-механических свойств макулатурных видов бумаги и картона;

– апробирован способ проклейки и упрочнения бумажных масс смолой при изготовлении картона марки КГ в производственных условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» (г. Слоним) и проведен сравнительный анализ гидрофобности и физико-механических свойств опытной и серийной партий продукции.

Основная часть. Бумажные массы, различающиеся порядком введения ХВВ и, следовательно, составом, в лабораторных условиях готовили из волокнистых суспензий, полученных путем роспуска в дезинтеграторе БМ-3 и размолу на лабораторном ролле целлюлозы сульфатной беленой из листовных пород древесины (далее – целлюлоза, ГОСТ 28172–89 «Целлюлоза сульфатная беленой из листовных пород древесины. Технические условия») и макулатуры марки МС-5Б (далее – макулатура, ГОСТ 10700–97 «Макулатура бумажная и картонная. Технические условия») до степени помола волокон, равной 40 ± 2 °ШР. В приготовленные волокнистые суспензии добавляли модифицированную полиамидную смолу и электролит следующими способами, различающимися порядком введения ХВВ:

- способ 1 «целлюлоза + смола + электролит»;
- способ 2 «целлюлоза + электролит + смола»;
- способ 3 «макулатура + смола + электролит»;
- способ 4 «макулатура + электролит + смола».

Состав бумажных масс представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав бумажных масс

Виды составов бумажных масс		рН бумажной массы
Номер бумажной массы	Компоненты	
Состав 1	Целлюлоза	8,28
Состав 2	Целлюлоза + смола (0,25% от а. с. в.)	8,86
Состав 3	Целлюлоза + смола (0,25% от а. с. в.) + электролит (3,7 г Al_2O_3 /г смолы)	7,25
Состав 4	Целлюлоза + электролит (3,7 г Al_2O_3 /г смолы)	6,82
Состав 5	Целлюлоза + электролит (3,7 г Al_2O_3 /г смолы) + смола (0,25% от а. с. в.)	6,97
Состав 6	Макулатура	8,60
Состав 7	Макулатура + смола (0,25% от а. с. в.)	8,54
Состав 8	Макулатура + смола (0,25% от а. с. в.) + электролит (3,7 г Al_2O_3 /г смолы)	6,99
Состав 9	Макулатура + электролит (3,7 г Al_2O_3 /г смолы)	6,80
Состав 10	Макулатура + электролит (3,7 г Al_2O_3 /г смолы) + смола (0,25% от а. с. в.)	6,80

Смолу использовали в виде 1,0%-го водного раствора. Выбор количества смолы обусловлен экспериментальными данными, полученными ранее [12]. В качестве электролита использовали полиоксихлорид алюминия Аква-Аурат 18 (далее – электролит), подвергающийся в водной среде гидролизу и диссоциации (рис. 1), что обуславливает его высокий положительный заряд.

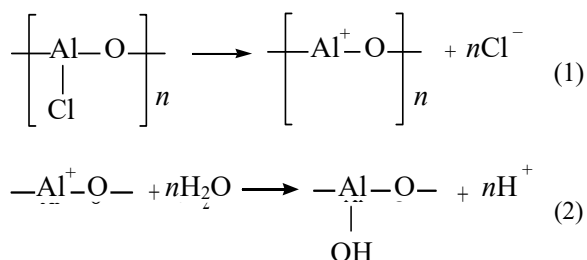


Рис. 1. Диссоциация и гидролиз полиоксихлорида алюминия в водной среде

Микроскопические исследования бумажных масс проводили с использованием микроскопа Optika Microscopy B-380Ti 40–1000 Trino Onfinity (Италия) с целью оценки характера распределения смолы и ее проклеивающих комплексов на поверхности волокон. Одновременно осуществляли контроль ξ -потенциала волокон и pH бумажных масс, применяя анализатор дзета-потенциала целлюлозных волокон FPA (AFG Analytic GmbH, Германия).

Из приготовленных бумажных масс получали образцы бумаги (элементарные слои картона) с массой 1 м², равной 80 г, на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Naage, Германия) с последующей термообработкой при температуре 125°C в течение 2 мин на скоростной сушке LABTECH SD24E (Labtech Instruments Inc., Канада).

Гидрофобность образцов бумаги (элементарных слоев картона) оценивали по впитываемости при одностороннем смачивании по ГОСТ 12605–97 (ИСО 535–91) «Бумага и картон. Метод определения поверхностной впитываемости при одностороннем смачивании (метод Кобба)» (продолжительность испытания – 30 с), физико-механические свойства характеризовали разрывной длиной (ГОСТ 13525.1–79 «Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении»). Характер распределения на волокнах и элементный состав проклеивающих комплексов изучали методом электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония). Сте-

пень удержания смолы в структуре бумаги определяли методами экстракции [13] и Кьельдала [14].

В *производственных* условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» при изготовлении картона для гильз марки КГ из макулатуры марок МС-5Б и МС-6Б использована опытно-промышленная партия смолы (товарный продукт ПроХим МРА с содержанием сухих веществ, равным 12,5%), выпущенная на оборудовании ООО «ПромХимТехнологии» (г. Смоленичи) в соответствии с ТР ПР 190526670.003–2023 [15], вместо импортной канифольной дисперсии Fenposize RS KN 12A (Финляндия). Составление композиции картона по волокну, роспуск и размол волокнистого сырья, формование, пресование и сушка полотна осуществлялись по принятой на предприятии технологии. Смолу и электролит дозировали по действующей на предприятии технологической схеме. Расходы ХВВ контролировали с учетом скорости картоноделательной машины № 1 (КДМ-1) и массы 1 м² выпускаемой продукции. Показатели качества опытной партии картона сравнивали с серийными партиями, изготовленными с использованием Fenposize RS KN 12A.

Исследования проводили в 2 этапа.

1. На *лабораторном* этапе изучали влияние последовательности введения смолы и электролита в макулатурные суспензии на свойства бумажных масс, характер распределения на волокнах и состав проклеивающих комплексов, гидрофобность и физико-механические свойства образцов бумаги (элементарных слоев картона).

2. На *производственном* этапе апробировали способ проклейки и упрочнения картона марки КГ, модифицированной полиамидной смолой, в условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» и проводили сравнительный анализ свойств опытной и серийной партий продукции.

Лабораторный этап исследования. При введении смолы в целлюлозную суспензию (состав 1) ξ -потенциал волокон (рис. 2, а) изменялся от –24,9 до –22,6 мВ, что обусловлено ее адсорбцией на их поверхности (рис. 3). Это приводило к снижению впитываемости при одностороннем смачивании (рис. 2, б) образцов бумаги (элементарных слоев картона) от 87 до 78 г/м² (на 11,5%) и их разрывной длины (рис. 2, в) от 6450 до 6150 м (на 4,7%). Повышение ξ -потенциала волокон (рис. 2, а) от –22,6 до –6,1 мВ при введении электролита в бумажную массу состава 2 указывало на приближение системы к изоэлектрическому состоянию. При этом в бумажной массе состава 3

последовательно протекали электролитная коагуляция смолы и адсорбция образующихся проклеивающих комплексов на целлюлозных волокнах, на что указывало снижение впитываемости при одностороннем смачивании (рис. 2, б) образцов бумаги (элементарных слоев картона) от 78 до 42 г/м² (на 46,2%).

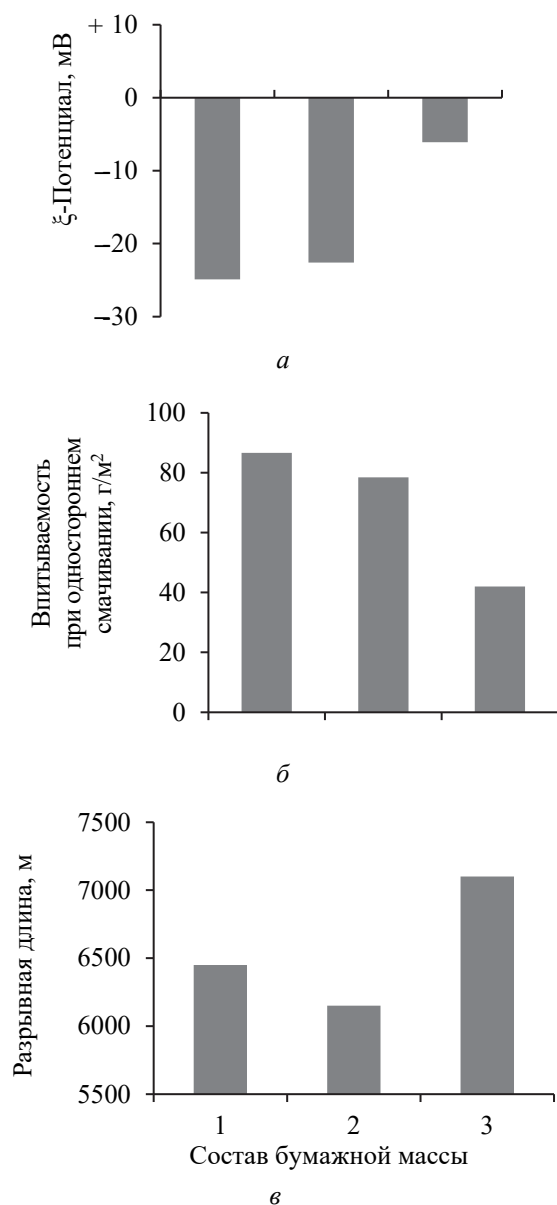


Рис. 2. Изменение ξ -потенциала волокон (а), гидрофобности (б) и физико-механических (в) свойств образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из бумажных масс составов 1–3 по способу 1

Вместе с тем разрывная длина (рис. 2, в) образцов бумаги (элементарных слоев картона) значительно увеличивалась с 6150 до 7100 м (на 15,5%), что обусловлено присутствием в структуре проклеивающих комплексов положительно заряженных amino- и амидогрупп,

способных к образованию дополнительных межволоконных связей. Отмечено, что распределение образующихся проклеивающих комплексов на поверхности целлюлозных волокон равномерно (рис. 3).

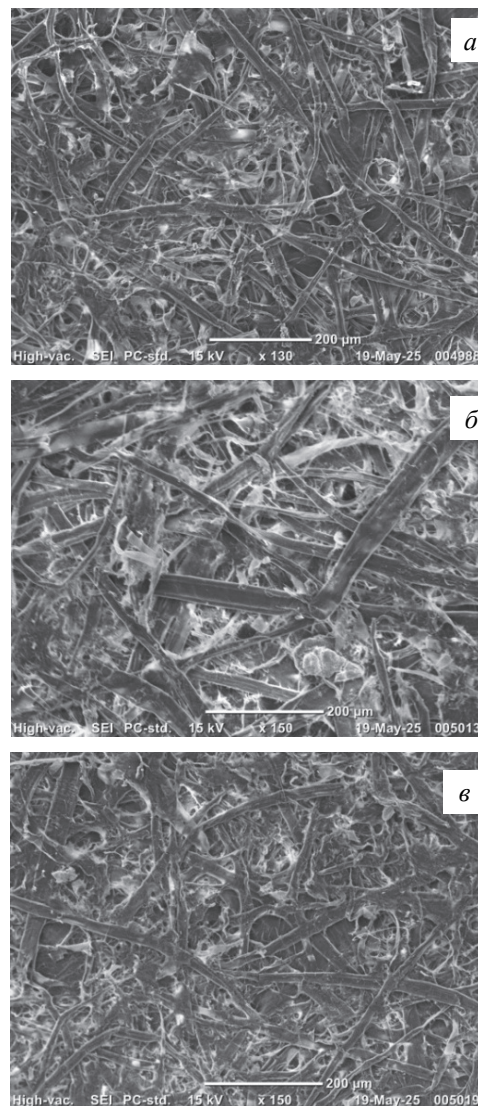


Рис. 3. Структура поверхности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из бумажных масс составов 1–3 (а–в) по способу 1, полученные методом электронной микроскопии (увеличение $\times 150$)

При введении ХВВ в целлюлозные суспензии по способу 2 наблюдалось значительное ухудшение гидрофобизирующего и упрочняющего действий смолы. Изменение ξ -потенциала волокон (рис. 4, а) от $-24,9$ до $-17,1$ мВ обусловлено адсорбцией положительно заряженного электролита на их поверхности (рис. 5, б), что способствовало повышению разрывной длины (рис. 4, в) образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из бумажной массы состава 4, от 6450

до 6700 м (на 3,9%). Введение смолы в бумажную массу состава 4 приводило к снижению впитываемости при одностороннем смачивании (рис. 4, б) и разрывной длины (рис. 4, в) образцов бумаги (элементарных слоев картона) до 79 г/м² и 6600 м. Ухудшение эффективности действия смолы при применении в целлюлозных суспензиях по способу 2 связано, на наш взгляд, блокировкой активных центров (гидроксильных групп) целлюлозы макромолекулами электролита.

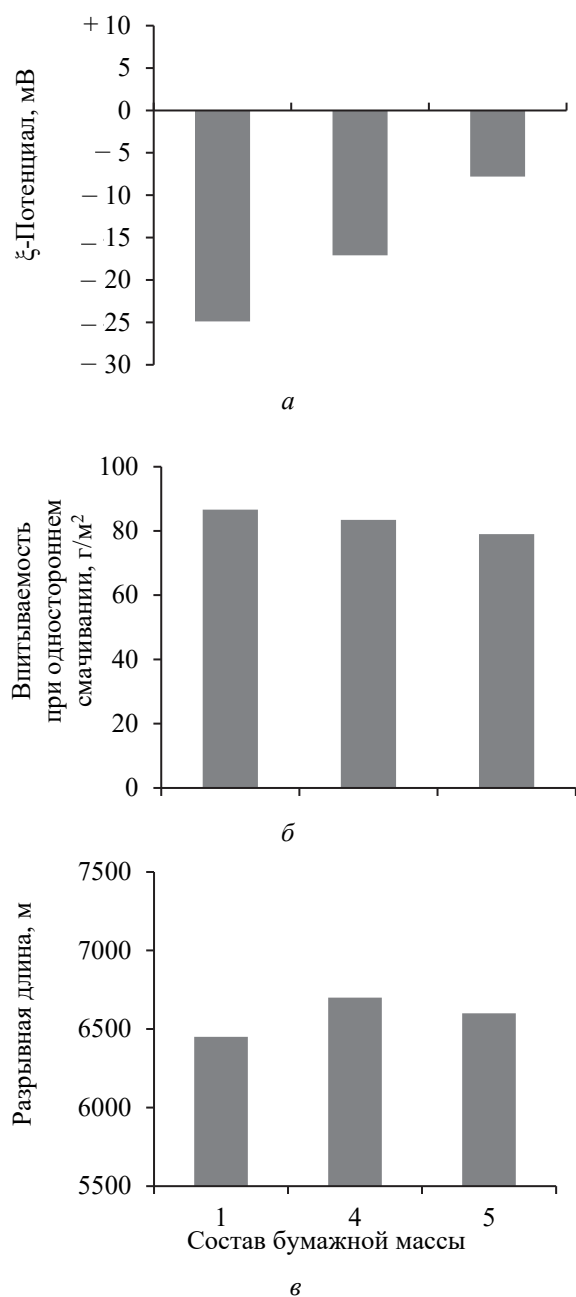


Рис. 4. Изменение ξ -потенциала волокон (а), гидрофобности (б) и физико-механических (в) свойств образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из бумажных масс составов 1, 4, 5 по способу 2

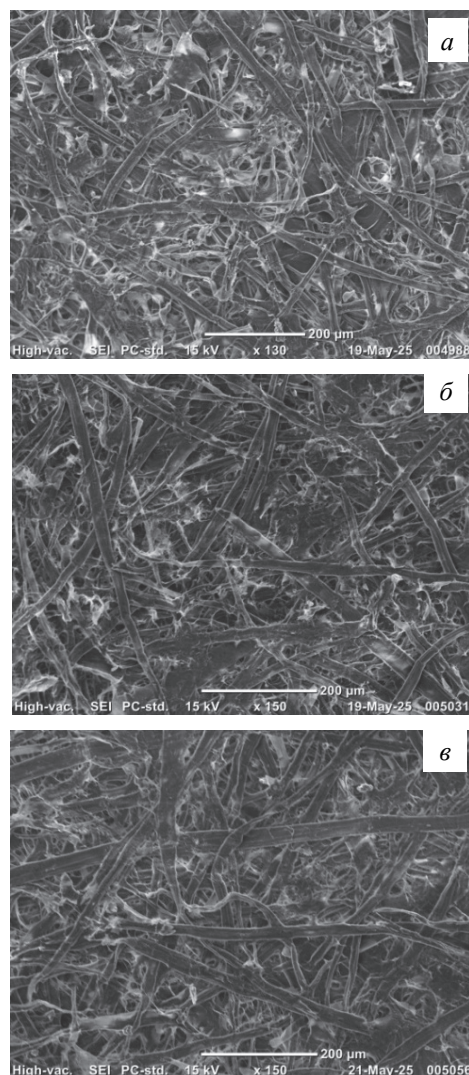


Рис. 5. Структура поверхности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из бумажных масс составов 1, 4, 5 (а–в) по способу 2, полученные методом электронной микроскопии (увеличение $\times 150$)

Отмечено, что эффективность применения смолы повышалась при замене целлюлозных суспензий макулатурными (рис. 6, 9).

Введение смолы в макулатурную суспензию, характеризующуюся значением pH, равным 8,60 (состав 6), сопровождалось повышением ξ -потенциала волокон от $-17,2$ до $-16,1$ мВ (рис. 6, а), обусловленным специфической адсорбцией отрицательно заряженных частиц смолы (44,4% от исходного количества) на одноименно заряженной поверхности волокон [4]. Гидрофобность (рис. 6, б) и физико-механические свойства (рис. 6, в) образцов бумаги (элементарных слоев картона) при этом практически не отличались от свойств образцов, изготовленных без использования ХВВ. Проклеивающие комплексы, образующиеся после введения электролита в бумажную массу с составом 7 до достижения значения pH,

равного 6,99, равномерно распределялись на поверхности волокон (рис. 7), что приводило к увеличению ξ -потенциала волокон от $-16,1$ до $-5,6$ мВ (рис. 6, *а*) и в совокупности обеспечивало улучшение гидрофобности и физико-механических свойств образцов бумаги (элементарных слоев картона): впитываемость при одностороннем смачивании (рис. 6, *б*) снизилась с 89 до 18 г/м² (на 79,8%), разрывная длина (рис. 6, *в*) увеличилась с 4350 до 4900 м (на 12,6%). Изображение поверхности образца бумаги (рис. 8, *а*) подтвердило, что проклеивающие комплексы равномерно распределялись на поверхности волокон. Согласно элементному анализу (рис. 8, *б*), количество алюминия в составе проклеивающих комплексов, образующихся при последовательном введении в бумажные массы смолы и электролита и равномерно адсорбирующихся на поверхности волокон, в пересчете на Al_2O_3 составляло 30,75 мас. %.

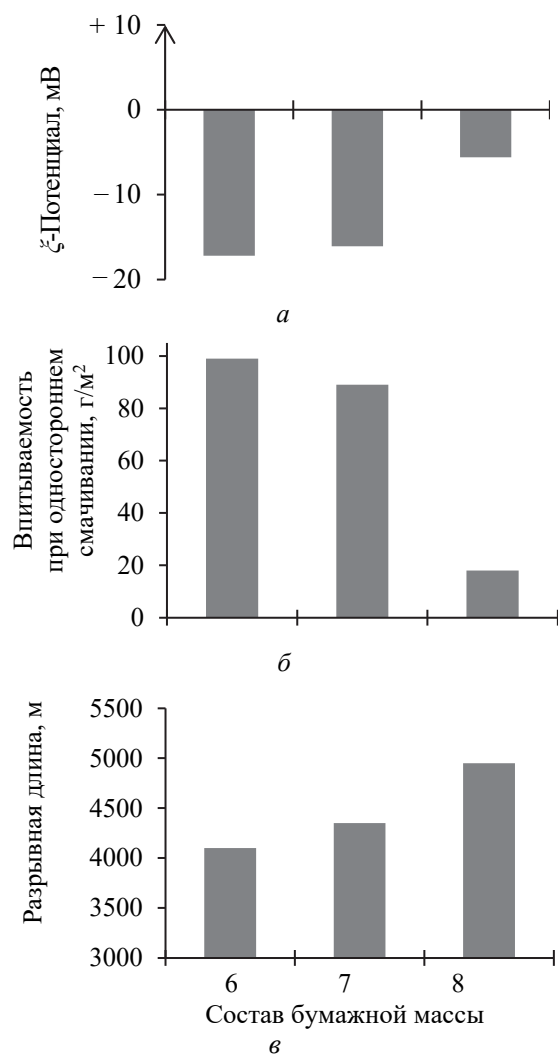


Рис. 6. Изменение ξ -потенциала волокон (*а*), гидрофобности (*б*) и физико-механических (*в*) свойств образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из бумажных масс составов 6–8 по способу 3

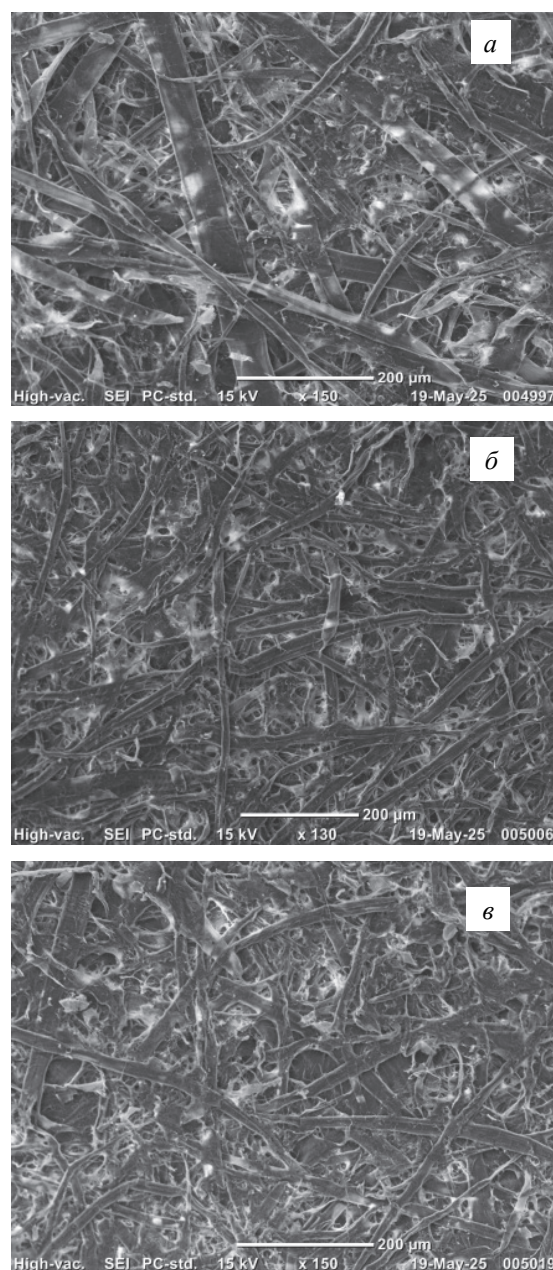


Рис. 7. Структура поверхности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из бумажных масс составов 6–8 (*а–в*) по способу 3, полученных методом электронной микроскопии (увеличение $\times 150$).

При изменении порядка введения ХВВ в волокнистые суспензии (вначале – электролит, затем – смола) происходила адсорбция положительно заряженного электролита на макулатурных волокнах, на что указывало повышение их ξ -потенциала от $-17,2$ до $-7,9$ мВ (рис. 9, *а*), сопровождавшееся снижением рН бумажной массы до 6,80, с повышением разрывной длины (рис. 9, *в*) образцов бумаги (элементарных слоев картона) с 4100 до 4750 м (на 15,9%).

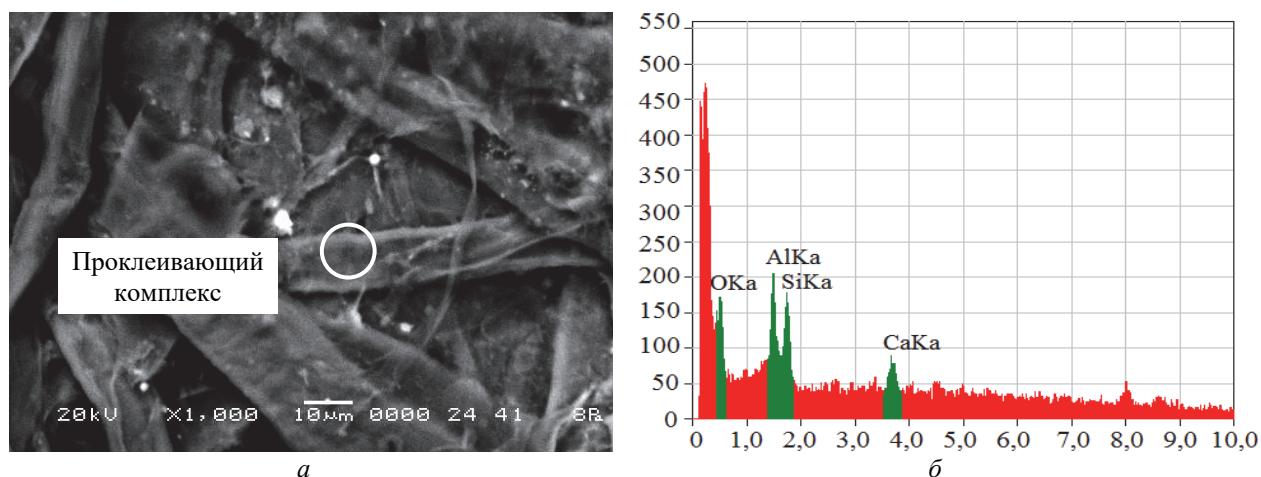


Рис. 8. Структура поверхности образца бумаги (элементарного слоя картона), изготовленного по способу 3 из бумажной массы состава 8 (а), и элементный состав проклеивающего комплекса (б), полученные методом электронной микроскопии (увеличение $\times 1000$)

При введении смолы в бумажную массу состава 9 происходила ее адсорбция как на положительно, так и отрицательно заряженных участках поверхности волокон, причем распределение образующихся проклеивающихся комплексов на волокнах неравномерно, на что указывали изображения (рис. 10) поверхности образцов бумаги (элементарных слоев картона) и увеличение ξ -потенциала волокон от $-7,9$ до $-1,4$ мВ (рис. 9, а). По-вышение значения ξ -потенциала волокон до $-1,4$ мВ (рис. 9, а) при изготовлении образцов бумаги (элементарных слоев картона) по способу 4 свидетельствовало о преждевременной коагуляции смолы, происходящей при ее введении в бумажную массу, характеризующуюся значением рН, равным 6,80 (состав 9) и приводящей к образованию крупных проклеивающих комплексов. В результате этого впитываемость при одностороннем смачивании (рис. 9, б) и разрывная длина (рис. 9, в) образцов бумаги (элементарных слоев картона) снизились на 54,1 (с 74 до 34 г/м²) и 5,3% (с 4750 до 4500 м), соответственно, по сравнению с аналогичными показателями образцов, изготовленных из бумажной массы состава 9.

Изменение порядка введения ХВВ в бумажные массы согласно элементному анализу (рис. 11, а, б) приводило к снижению количества алюминия в составе образующихся проклеивающих комплексов до 73,44 мас. % (в пересчете на Al_2O_3).

Исходя из представленных экспериментальных данных, установлено, что порядок введения смолы и электролита в бумажные массы определяет характер их распределения на поверхности волокон и тем самым оказывает существенное влияние на гидрофобность и физико-механические свойства образцов бумаги (элементарных слоев картона), а также степень удержания ХВВ в структуре бумажных листов. Отмечено, что совместное использование смолы и электролита в указанных выше количествах вне зависимости от порядка

их введения в макулатурные суспензии позволяет привести систему в изоэлектрическое состояние и обеспечить повышение эффективности процессов формования, проклейки и сушки бумаги [4].

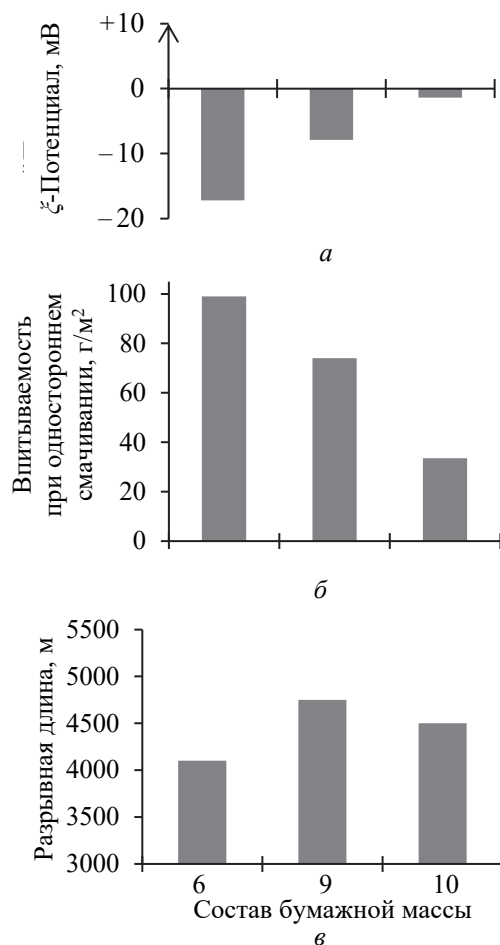


Рис. 9. Изменение ξ -потенциала волокон (а), гидрофобности (б) и физико-механических (в) свойств образцов бумаги (элементарных слоев картона), полученных из бумажных масс составов 6, 9, 10 по способу 4

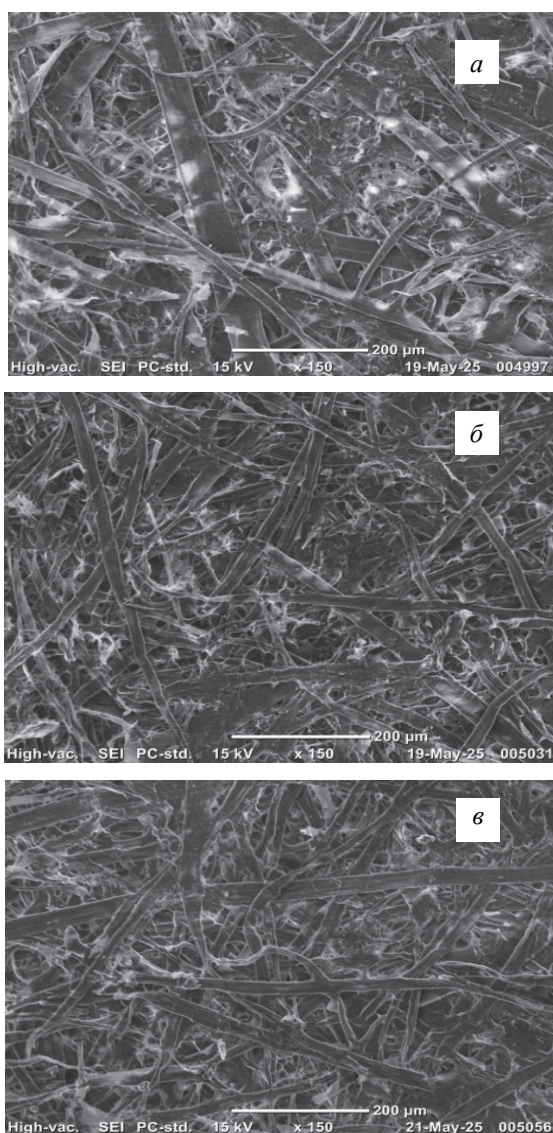


Рис. 10. Структура поверхности образцов бумаги (элементарных слоев картона), изготовленных из бумажных масс составов 6, 9, 10 (а–в) по способу 4, полученных методом электронной микроскопии (увеличение $\times 150$)



При применении смолы по способу 3 образующиеся проклеивающие комплексы равномерно распределялись на поверхности волокон, что обеспечивало их полное удержание в структуре бумажных листов и улучшение гидрофобности и прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона) на 80,9 и 19,5% соответственно по сравнению с образцами, изготовленными без использования ХВВ. Несмотря на неравномерность распределения проклеивающих комплексов, образующихся при применении смолы по способу 4, на поверхности макулатурных волокон обеспечивались их полное удержание в структуре бумажного листа и улучшение гидрофобности и прочности образцов бумаги (элементарных слоев картона) на 69,1 и 9,8% соответственно по сравнению с аналогичными показателями качества образцов, изготовленных без использования ХВВ.

Сопоставительный анализ результатов проведенного исследования позволил установить предпочтительный способ применения смолы в технологии бумаги и картона, заключающийся в последовательном введении в макулатурную суспензию 0,25% от а. с. в. смолы и электролита до значений pH бумажных масс, равных 6,5–7,2 (способ 3).

Производственный этап исследований. Результаты лабораторных исследований подтверждены при производстве картона для гильз марки КГ в условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин». С использованием 2,8 т опытно-промышленной партии смолы ПроХим МРА произведено 140,0 т картона для гильз марки КГ. Функционирование КДМ-1 являлось стабильным, трудностей с дозированием смолы ПроХим МРА не наблюдалось. Образование брака и разрывы полотна отсутствовали.

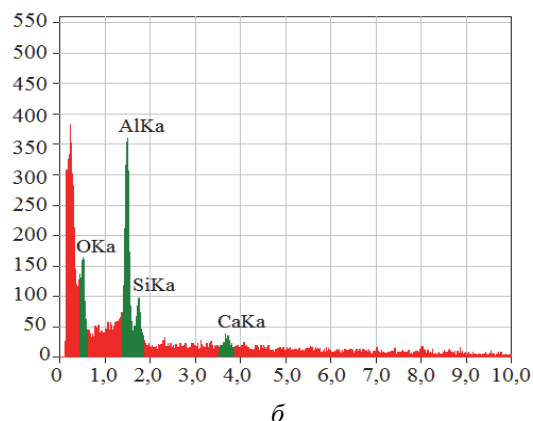


Рис. 11. Структура поверхности образца бумаги (элементарного слоя картона), изготовленного по способу 4 из бумажной массы состава 10 (а), и элементный состав проклеивающего комплекса (б), полученных методом электронной микроскопии (увеличение $\times 1000$)

Таблица 2

Показатели качества серийной и опытной партий картона для гильз марки КГ

Сопротивление изгибу, мН, не менее	Поверхностная впитываемость воды при одностороннем смачивании, г/м ² , по обеим сторонам, не более	Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа, не менее	Сопротивление расслаиванию, Н, не менее
Норма по ТУ ВУ 500040691.034-2005			
240	250	800	200
Серийная партия (с применением Fennosize RS KN 12A)			
260	74	815	215
Опытная партия (с применением ПроХим МРА)			
284	66	879	237

При изготовлении опытной партии картона для гильз марки КГ полностью заменена импортная канифольная дисперсия Fennosize RS KN 12A на разработанную смолу ПроХим МРА при одновременном снижении удельного расхода проклеивающего вещества на 56,1%. Качество опытной партии картона соответствовало нормам ТУ ВУ 500040691.034-2005 (табл. 2).

Сопоставительный анализ промышленных исследований свидетельствовал о том, что опытная партия картона отличалась от серийных улучшенными гидрофобностью и физико-механическими свойствами, на что указывало снижение впитываемости при одностороннем смачивании картона на 10,8% и повышение сопротивления изгибу, абсолютного сопротивления продавливанию и сопротивления расслаиванию на 9,2; 7,9 и 10,2% соответственно. Исходя из этого, функциональное действие разработанной смолы ПроХим МРА сопоставимо с функциональным действием импортной канифольной дисперсии Fennosize RS KN 12A.

Заключение. Особенностью применения смолы является повышение ее эффективности при замене целлюлозных суспензий на макулатурные, что объясняется, на наш взгляд, амфотерностью названного продукта, позволяющей ей взаимодействовать с другими (нецеллюлозными) компонентами бумажной массы. Предпочтительным является применение смолы

в бумажных массах по способу 3 «макулатура + смола (0,25% от а. с. в.) + электролит (3,7 г Al₂O₃/г смолы)», на что указывали снижение впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги (элементарных слоев картона) на 80,9% и повышение их прочности на 19,5%. Это достигается, на наш взгляд, за счет равномерного распределения на макулатурных волокнах и высокого удержания проклеивающих комплексов в структуре бумажных листов (до 93,9%).

Апробация опытно-промышленной партии смолы ПроХим МРА, выпущенной на оборудовании ООО «ПромХимТехнологии», при изготовлении картона для гильз марки КГ в производственных условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» позволила достигнуть следующих положительных результатов:

- полностью заменено импортное проклеивающее вещество (канифольная дисперсия Fennosize RS KN 12A);
- снижен удельный расход проклеивающего вещества на 56,1%;
- улучшены гидрофобность и физико-механические свойства опытной партии продукции на 10,8 и 7,9–10,2% соответственно по сравнению с серийными, при этом показатели качества опытной партии продукции полностью соответствовали нормам, регламентируемым ТУ ВУ 500040691.034-2005.

Список литературы

1. Энгельгардт Г., Гранич К., Риттер К. Проклейка бумаги: пер. с нем. М.: Лесная пром-сть, 1975. 224 с.
2. Лещинскайте Г. И., Крылатов Ю. А., Орехов Б. Б. Возможности нейтральной проклейки бумаги в СССР // Бумажная промышленность. 1991. № 4. С. 13–14.
3. Hubbe M. A. Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their effects // BioResours. 2006. No. 2 (1). P. 106–145.
4. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПбГТУРП, 2012. 80 с.
5. Кожевников С. Ю., Дубовый В. К. Научные основы упрочнения бумаги при участии полимерполионных наночастиц // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2010. № 10. С. 50–52.
6. Siqueira E. J. Polyamideamine epichlorohydrin-based papers: mechanism of wet strength development and paper repulping: Thèse Pour obtenir le grade de Docteur de L'université De Grenoble. Grenoble, 2012. 286 s. URL: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00952991> (date of access: 06.07.2020).
7. Bung J. Surface Sizing Agent // Journal IPPTA. 2004. Vol. 16, no. 3. P. 29–43.

8. Осипов П. В. Эффективное использование химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.21.03. СПб., 2007. 32 с.
9. Амидоэпихлоргидриновые смолы. Методы получения и их свойства / Р. Н. Загидуллин [и др.] // Химическая промышленность. 2011. Т. 88, № 5. С. 257–266.
10. Флейшер В. Л., Боркина Я. В. Канифольная композиция с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология, 2020. № 1. С. 131–137.
11. Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Особенности электролитной коагуляции модифицированной полиамидной смолы и влияние ее на свойства бумаги и картона // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2024. Т. 60, № 4. С. 326–339. DOI: <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-326-339>.
12. Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Влияние количества малеопимаровой кислоты на функциональные свойства полиамидной смолы для бумаги // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения: материалы III Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов ЦБП, Санкт-Петербург, 8 нояб. 2021 г. СПб., 2022. Т. 1. С. 44–48.
13. Испытание бумаги и картона / С. А. Пузырев [и др.]. М.: Лесная пром-сть, 1966. 412 с.
14. Метод Кьельдаля / Л. А. Щербина [и др.]. Минск: БГТУ, 2007. 88 с.
15. Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Улучшение физико-механических свойств бумаги и картона с использованием модифицированной полиамидной смолы // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф. им. проф. В. И. Комарова, Архангельск, 14–16 сент. 2023 г. Архангельск, 2023. С. 88–93.

References

1. Engel'gardt G., Granich K., Ritter K. *Prokleyka bumagi* [Paper sizing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1975. 224 p. (In Russian).
2. Leshchinskaitė G. I., Krylatov Yu. A., Orekhov B. B. Possibilities of neutral sizing of paper in the USSR. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1991, no. 4, pp. 13–14 (In Russian).
3. Hubbe M. A. Paper's resistance to wetting – a review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResours*, 2006, vol. 2, no. 1, pp. 106–145.
4. Shabiev R. O., Smolin A. S. *Analiz elektrokineticheskikh parametrov bumazhnoy massy* [Analysis of electrokinetic parameters of paper pulp]. St.-Petersburg, SPbGTURP Publ., 2012, 80 p. (In Russian).
5. Kozhevnikov S. Yu., Dubovyi V. K. Scientific basis for strengthening paper with the participation of polymer-polyionic nanoparticles. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Pulp. Paper. Cardboard], 2010, no. 10, pp. 50–52 (In Russian).
6. Siqueira E. J. Polyamideamineepichlorohydrin-based papers: mechanism of wet strength development and paper repulping: Thèse Pour obtenir le grade de Docteur de L'université De Grenoble. Grenoble, 2012. 286 p. Available at: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00952991> (accessed 06.07.2020).
7. Bung J. Surface Sizing Agent. *Journal IPPTA*, 2004, vol. 16, no. 3, pp. 29–43.
8. Osipov P. V. *Effektivnoye ispol'zovaniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona. Avtoreferat dissertatsii doktora tekhnicheskikh nauk* [Effective use of chemical auxiliary substances in the production of paper and cardboard. Abstract of thesis DSc (Engineering)]. St. Petersburg, 2007, 32 p. (In Russian).
9. Zagidullin R. N., Dmitrieva T. G., Zagidullina L. N., Yamaleev R. F., Zagidullin S. N. Amidoepichlorohydrin resins. Methods of production and their properties. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2011, vol. 88, no. 5, pp. 257–266 (In Russian).
10. Fleisher V. L., Borkina Ya. V. Rosin composition with hydrophobic and strengthening effect on paper. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnology, Geoecology, 2020, no. 1, pp. 131–137 (In Russian).
11. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Features of electrolytic coagulation of modified polyamide resin and its influence on the properties of paper and cardboard. *Vesti natsyonal'noy akademii nauk Belarusi* [News of the National Academy of Sciences of Belarus], series Chemical Sciences, 2024, vol. 60, no. 4, pp. 326–339. DOI: <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-4-326-339> (In Russian).
12. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Effect of Maleopimaric Acid Amount on Functional Properties of Polyamide Resin for Paper. *Sovremennaya tsellyulozno-bumazhnaya promyshlennost'. Aktual'nyye zadachi i perspektivnyye resheniya: materialy III Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh uchenykh i spetsialistov TsBP* [Modern pulp and paper industry. Current tasks and promising solutions: materials of the III International Scientific and Technical conference of young scientists and specialists of the pulp and paper industry]. St. Petersburg, 2022, vol. 1, pp. 44–48 (In Russian).

13. Puzyrev S. A., Inshakov M. D., Balmasov N. F., Zotova-Spanovskaya N. F. *Ispytaniye bumagi i kartona* [Paper and cardboard testing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1966. 412 p. (In Russian).
14. Shcherbina L. A., Il'icheva N. I., Geller B. E., Boltovskii V. S. *Metod K'el'dalya* [Kjeldahl method]. Minsk, BGTU Publ., 2007. 88 p. (In Russian).
15. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Improving the physical and mechanical properties of paper and cardboard using modified polyamide resin. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov: materialy VII Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii imeni professora V. I. Komarova* [Problems of mechanics of pulp and paper materials: materials of the VII International Scientific and Technical conference named after Professor V. I. Komarov]. Arkhangelsk, 2023, pp. 88–93 (In Russian).

Информация об авторе

Боркина Яна Валерьевна – младший научный сотрудник научно-исследовательской части. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: borkina@belstu.by

Information ab out the author

Borkina Yana Valer'evna – Junior Researcher, the Research Department. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: borkina@belstu.by

Поступила 03.06.2025

УДК 678.046

Е. П. Усс, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, О. А. Кротова, А. В. Лешкевич, А. Ю. Ключев
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ КАНИФОЛЕСОДЕРЖАЩИХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследовано влияние природы канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктов в присутствии наноразмерных модификаторов на технологические и технические свойства наполненных эластомерных композиций. Объектом исследования являлись шинные резиновые смеси на основе комбинации синтетических каучуков. В данные смеси вводили канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты, полученные путем термообработки реакционной смеси терпентин / стирол в соотношениях 95 : 5 и 80 : 20 maleиновым ангидридом при содержании последнего 46 и 55 мас. % соответственно. Для сравнения использовали резиновую смесь, содержащую канифоль сосновую. Дозировки исследуемых аддуктов и канифоли в резиновой смеси составляли 1,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве нанодобавки применяли ультрадисперсный синтетический алмаз марки УДА СП производства НП ЗАО «Синта», который вводили в смеси в дозировке 0,1 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Определено, что равнозначная замена канифоли на опытные аддукты в присутствии наномодификатора позволяет обеспечить удовлетворительные вулканизационные свойства исследуемых резиновых смесей при увеличении их конфекционной клейкости, что позволит регулировать количество межфазных связей на границе контакта склеиваемых материалов и улучшать монолитность при сборке многослойных изделий. Установлено снижение показателя условного напряжения при 300%-м удлинении резин с исследуемыми аддуктами и нанодобавкой марки УДА СП или без последнего, что может быть связано с особенностями формирования пространственной сетки поперечных связей. При этом значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве до и после теплового старения для резин с аддуктом и наномодификатором находятся на уровне образца сравнения.

Ключевые слова: эластомерная композиция, канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт, наномодификатор, вулканизация, клейкость, прочность, температура.

Для цитирования: Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С., Кротова О. А., Лешкевич А. В., Ключев А. Ю. Влияние канифолесодержащих и наноразмерных добавок на свойства эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 128–134.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-16.

E. P. Uss, N. R. Prokopchuk, Zh. S. Shashok, O. A. Krotova, A. V. Leshkevich, A. Yu. Klyuev
Belarusian State Technological University

INFLUENCE OF ROSIN-CONTAINING AND NANO-SIZED ADDITIVES ON PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS

The effect of the nature of rosin terpene-styrene-maleic adducts in the presence of nanosized modifiers on the technological and technical properties of filled elastomer compositions was investigated. The object of the study was tire rubber compounds based on a combination of synthetic rubbers. Rosin terpene-styrene-maleic adducts obtained by heat treatment of the reaction mixture of turpentine / styrene in ratios of 95 : 5 and 80 : 20 with maleic anhydride at a content of the latter of 46 and 55 wt. %, respectively, were introduced into these mixtures. A rubber compound containing pine rosin was used for comparison. The dosages of the studied adducts and rosin in the rubber compound were 1.0 phr. Ultra-dispersed synthetic diamond of the UDA SP brand, produced by NP ZAO Sinta, was used as a nano-additive; it was introduced into the mixtures at a dosage of 0.1 phr. It was determined that equivalent replacement of rosin with experimental adducts in the presence of a nanomodifier allows to provide satisfactory vulcanization properties of the studied rubber mixtures with an increase in their confection tackiness, which will allow to regulate the number of interphase bonds at the contact boundary of the glued materials and improve the solidity during assembly of multilayer products. A decrease in the conventional stress at 300% elongation of rubbers with the studied adducts and the UDA SP nanoadditive or without the latter was established, which may be due to the features of the formation of the spatial network of cross-links. At the same time, the values of conventional tensile strength and relative elongation at break before and after thermal aging for rubbers with an adduct and a nanomodifier are at the level of the comparison sample.

Keywords: elastomer compound, rosin-terpene-styrene-maleic adduct, nanomodifier, vulcanization, tackiness, strength, temperature.

For citation: Uss E. P., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Klyuev A. Yu. Influence of rosin-containing and nano-sized additives on the properties of elastomer compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 128–134 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-16.

Введение. При изготовлении многослойных резиновых изделий необходимо обеспечить соединение разнородных материалов в единое целое. Свойства таких изделий в значительной степени определяются адгезионными и когезионными свойствами материалов, из которых они производятся [1]. В связи с этим конфекционная клейкость невулканизированных резиновых смесей в резиновой промышленности является одним из важнейших технологических свойств, требуемых при изготовлении сложных по конструкции резиновых изделий, состоящих из нескольких деталей [2–5].

Для обеспечения высокой клейкости резиновых заготовок необходимо соблюдение трех основных критериев [3, 4]. Во-первых, установление молекулярного контакта склеиваемых поверхностей резиновых смесей в пределах нескольких ангстрем, что требует вязкого течения материала вблизи границы контакта. Во-вторых, после достижения молекулярного контакта полимерные цепи с каждой поверхности должны относительно легко взаимно диффундировать через межфазную границу и спутываться друг с другом. Эти два процесса приводят к образованию межфазных связей и происходят при относительно низкой деформации. В-третьих, образовавшиеся связи должны выдерживать достаточно большие напряжения, но при этом сила сцепления контактирующих поверхностей должна быть меньше когезионной прочности резиновой смеси [3, 4].

Для придания требуемой технологической клейкости резиновым полуфабрикатам и монолитности многослойным резиновым изделиям используют повысители клейкости, которые представляют собой олигомерные углеводородные соединения с молекулярной массой 300–2000 [3, 5, 6]. Обычно эти продукты имеют определенную температуру размягчения (50–120°C), помимо температуры стеклования (40–50°C) [3, 4, 6, 7]. Дозировка повысителей в резиновых смесях, как правило, относительно низкая и не превышает 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Эффективность повысителей клейкости зависит от их совместимости с каучуком и другими ингредиентами резиновой смеси, концентрации повысителей и т. д. [2, 6, 8]. Применяемые в настоящее время повысители клейкости делятся на две группы: природные и синтетические. Лесохимические продукты, такие как ка-

нифоль, терпены и их производные, относятся к природным повысителям и широко используются в эластомерных материалах для регулирования их клейкости и пластоэластических свойств [2, 6, 9]. Поиск новых высокоэффективных заменителей продуктов лесохимических производств является актуальным направлением научных исследований, позволяющим расширить ассортимент применяемых в настоящее время повысителей клейкости и обеспечить требуемый уровень пластоэластических и адгезионных свойств эластомерных материалов.

Наноматериалы активно внедряются в резиновую промышленность благодаря уникальному воздействию на структуру и свойства резин [10–13]. В данной работе оценивалось влияние новых заменителей канифоли при дополнительном использовании высокодисперсных добавок на изменение основных показателей свойств эластомерных композиций.

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния продуктов на основе лесо- и нефтехимического сырья в присутствии наномодификаторов на технологические и технические характеристики эластомерных композиций.

В качестве объекта исследования использовались наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических каучуков, предназначенные для изготовления детали шины. В данных композициях не применялись промышленные пластифицирующие и адгезионные добавки.

В исследуемые резиновые смеси вводили канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты (КТСМА) с различными физико-химическими характеристиками. Опытные добавки получали высокотемпературной обработкой реакционной смеси терпентина и стирола, выбранных в соотношениях 95 : 5 и 80 : 20, maleиновым ангидридом (46 и 55 мас. % соответственно). Для синтеза аддуктов использовался терпентин, произведенный на ОАО «Лесохимик» (г. Борисов, Республика Беларусь). Полученные продукты представляют собой многокомпонентные составы (рис. 1) [14].

Опытные аддукты КТСМА вводились в исследуемые эластомерные композиции в дозировке 1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась композиция с промышленным повысителем клейкости – канифолью сосновой, которая применялась в равнозначной дозировке с

КТСМА. Физико-химические характеристики опытных аддуктов [14] и канифоли приведены в табл. 1.

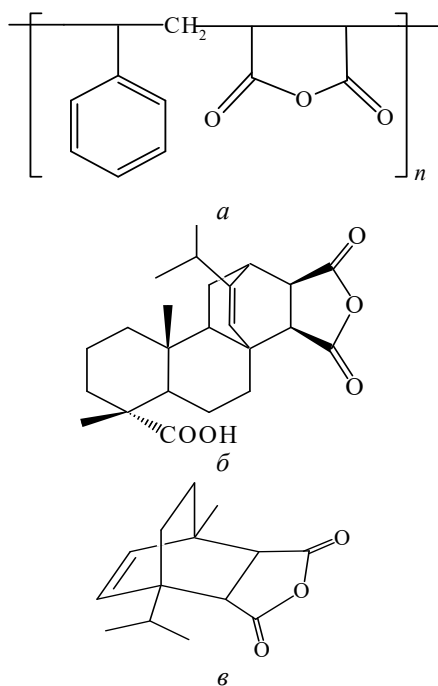


Рис. 1. Структурные формулы предполагаемых компонентов КТСМА:

a – стиромаль; *б* – малеопимаровая кислота; *в* – аддукт α -терпинена и малеинового ангидрида

Таблица 1

Характеристики канифолесодержащих добавок

Наименование добавки	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
КТСМА 95 : 5	276	84
КТСМА 80 : 20	288	93
Канифоль	168	68

В качестве наноразмерного компонента применяли ультрадисперсный синтетический алмаз УДА СП (ТУ РБ 28619110.001-95) производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск, Республика Беларусь). Нанодобавку вводили в состав наполненных эластомерных композиций в дозировке 0,1 мас. ч. на 100,00 мас. ч. каучука. Характеристика углеродного наноматериала представлена в табл. 2.

Исследование кинетических параметров вулканизации эластомерных композиций проводили при температуре испытания (143 ± 1)°С на реометре ODR 2000 фирмы Alpha Technologies по ГОСТ 12535–84 [15]. Определение конфекционной клейкости исследуемых резиновых смесей осуществлялось с помощью прибора Tel-Tak клейкометр [16]. Оценку влияния добавок на степень сохранения конфекционных свойств резиновых смесей выполняли после их хранения в течение 3 сут. Упруго-прочностные показатели резин

при растяжении определяли на разрывной машине Тензометр Т 220 DC фирмы Alpha Technologies по ГОСТ 270–75 [17]. Стойкость образцов к термическому старению в воздушной среде оценивали по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении после выдержки их в термостате при температуре 100 ± 1 °С и продолжительности 72 ± 1 ч. Испытание проводили по ГОСТ 9.024–74 [18].

Таблица 2

Характеристики углеродных наноматериалов

Наименование показателя	УДА СП
Метод получения	Химическая очистка АШ-В
Внешний вид	Серый порошок
Размер и форма	Полидисперсные порошки: 30; 40; 90; 100; 700; 900 нм со сферическими частицами
Размер единичного кристалла, нм	4–6
Окисляемые формы углерода, %	1,2
Удельная поверхность, м ² /г	295
Объем пор, см ³ /г	0,84
Функциональные поверхностные группы	COOH, COOR, CH _x , C–N, C=N, COO, OH, CO

Результаты исследований кинетических параметров вулканизации резиновых смесей представлены в табл. 3.

Таблица 3

Кинетические параметры вулканизации исследуемых резиновых смесей

Канифолесодержащая добавка	Нанодобавка	M_L , дН·м	M_H , дН·м	t_{s2} , мин	t_{90} , мин
Канифоль	–	7,21	42,92	8,66	18,08
	УДА СП	7,84	44,77	8,18	18,20
КТСМА 95 : 5	–	7,57	42,90	8,01	18,74
	УДА СП	7,58	43,47	7,48	19,05
КТСМА 80 : 20	–	7,85	43,61	8,04	18,92
	УДА СП	7,47	41,85	8,45	18,97

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{s2} – время, необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед., мин; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин.

Из полученных данных видно, что резиновая смесь, содержащая канифоль, характеризуется наименьшим значением минимального крутящего момента, равным 7,21 дН·м. В то же время для смесей, содержащих опытные аддукты, значения данного показателя находятся в пределах $7,57 \leq M_L \leq 7,85$ дН·м, что может быть обусловлено компонентным составом КТСМА.

При введении нанодобавки УДА СП показатель минимального крутящего момента исследуемых смесей изменяется не более чем на 9% по сравнению с образцом с канифолью.

Установлено, что замена канифоли на аддукты КТСМА практически не оказывает влияния на жесткость исследуемых резин. В данном случае изменение значений максимального крутящего момента резин с опытными заменителями канифоли не превышало 2%. Схожая зависимость определена и при введении углеродного наноматериала в резиновые смеси с канифолесодержащими добавками (показатель M_H варьировался до 4,3%).

Использование опытных аддуктов КТСМА в дозировке 1 мас. ч. в исследуемых резиновых смесях на основе комбинации каучуков общего назначения приводит к некоторому снижению стойкости к подвулканизации (до 7,5%) по сравнению с образцом смеси, содержащим канифоль. Определено, что введение в состав смесей нанодобавки УДА СП несколько сокращает время начала вулканизации. Так, значения времени увеличения минимального крутящего момента на 2,0 ед. для смесей с канифолесодержащими добавками равны 8,01–8,66 мин, а для смесей с повысителями клейкости и наноматериалом – $7,48 \leq t_{s2} \leq 8,45$ мин. В то же время значения времени достижения оптимальной степени вулканизации для резиновых смесей с КТСМА ($18,74 \leq t_{90} \leq 18,92$ мин) практически такие же, как и у смеси с канифолью ($t_{90} = 18,08$ мин). Использование наномодификатора оказывает незначительное влияние на данный показатель эластомерных композиций.

Таким образом, результаты исследования кинетики вулканизации резиновых смесей показали, что характер изменения их вулканизационных параметров в некоторой степени определяется типом вводимой канифолесодержащей добавки, что, вероятно, обусловлено ее различным структурно-групповым составом, оказывающим влияние на образование действительного агента вулканизации и дальнейшее формирование поперечных связей вулканизата. Установлено, что введение углеродсодержащего наноматериала несколько влияет на взаимодействие с эластомерной матрицей и адсорбцией – десорбцией компонентов вулканизирующей группы.

Конфекционная клейкость резиновых смесей – один из важнейших технологических показателей, необходимых при сборке многослойных резиновых изделий. Метод определения клейкости смесей заключался в измерении условного напряжения, необходимого для разделения двух идентичных образцов резиновой смеси, при времени контакта 30 с, постоянных контактной нагрузке и скорости деформирования. На рис. 2 представлены результаты определения конфекционных свойств исследуемых резиновых смесей после их хранения в течение 3 сут.

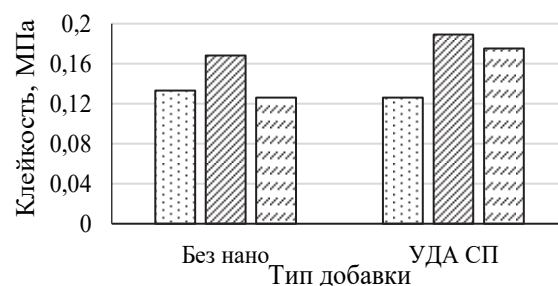


Рис. 2. Клейкость резиновых смесей, содержащих канифолесодержащие и наноразмерные добавки: ■ Канифоль ■ КТСМА 95 : 5 ■ КТСМА 80 : 20

Установлено, что в случае равнозначной замены канифоли на добавки КТСМА 95 : 5 и КТСМА 80 : 20 в исследуемых резиновых смесях склеивающая способность соответственно увеличивается на ~26% или сохраняется на уровне образца сравнения. Такой характер изменения конфекционной клейкости резиновых смесей в присутствии опытных аддуктов может быть связан с различием во влиянии составов КТСМА 95 : 5 и КТСМА 80 : 20 на подвижность полимерных цепей и их взаимодиффузию через поверхность раздела двух сдублированных смесей. При использовании нанодобавки УДА СП в резиновых смесях с исследуемыми аддуктами определено существенное повышение с 0,126 до 0,189 МПа их показателя клейкости по Tel-Tak, причем в большей степени (до 39%) при совместном использовании КТСМА 80 : 20 и ультрадисперсного алмаза. Введение УДА СП в композиции с канифолью практически не оказывает влияния на данный показатель. Таким образом, применение наноматериалов способствует повышению склеивающей способности резиновых смесей за счет активизации диффузии молекулярных цепей через межфазную границу с образованием межфазных связей.

Результаты исследований упруго-прочностных показателей резин представлены в табл. 4.

Таблица 4

Упруго-прочностные показатели резин

Канифолесодержащая добавка	Наноразмерная добавка	f_e , МПа	f , МПа	ε , %
Канифоль	–	10,8	20,1	500
	УДА СП	9,8	20,3	530
КТСМА 95 : 5	–	9,5	19,1	505
	УДА СП	9,7	19,3	505
КТСМА 80 : 20	–	9,1	19,5	510
	УДА СП	8,9	19,3	520

Примечание. f_e – условное напряжение при удлинении 300%, МПа; f – условная прочность при растяжении, МПа; ε – относительное удлинение при разрыве, %.

Установлено, что равнозначная замена канифоли на КТСМА 95 : 5 или КТСМА 80 : 20

приводит к снижению условного напряжения при 300%-м удлинении. Так, значение данного показателя для образца с канифолью составляет 10,8 МПа, а для вулканизатов с аддуктами – $9,1 \leq f_e \leq 9,5$ МПа. При введении наномодификатора наибольшее уменьшение (на ~ 10%) модуля 300% выявлено для резин с канифолью. В то же время образцы, содержащие КТСМА 80 : 20 или данный аддукт и УДА СП, имеют более низкие значения (до 17,6%) напряжения при удлинении по сравнению с резиной с канифолью. Уменьшение модуля резин может быть связано с пространственной структурой образующейся вулканизационной сетки, непосредственно природой поперечных связей и густотой сетки. Определено, что условная прочность при растяжении резин с разными типами исследуемых канифолесодержащих добавок имеет схожие значения (изменение показателя не превышает 5%). Следует отметить, что использование наноматериала практически не влияет на показатель f исследуемых резин. Аналогичная тенденция выявлена и для такого показателя, как относительное удлинение при разрыве.

Изменение упруго-прочностных показателей наполненных резин после теплового старения при температуре $100 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 72 ± 1 ч приведено в табл. 5.

Таблица 5
Изменение упруго-прочностных показателей резин после теплового старения

Канифолесодержащая добавка	Наноразмерная добавка	Изменение показателя, %	
		f	ϵ
Канифоль	–	–10,0	–25,0
	УДА СП	–12,3	–29,2
КТСМА 95 : 5	–	–6,3	–27,7
	УДА СП	–13,0	–28,7
КТСМА 80 : 20	–	–15,4	–31,4
	УДА СП	–13,5	–30,8

Примечание. f – условная прочность при растяжении, МПа; ϵ – относительное удлинение при разрыве, %.

Из представленных данных видно, что использование аддуктов КТСМА взамен канифоли не приводит к существенному изменению стойкости резин к тепловому старению. Наибольшее отклонение

изменения упруго-прочностных показателей резин с опытными аддуктами от полученных значений для образца сравнения составило 6,4%. Схожая зависимость определена и при введении ультрадисперсного алмаза в исследуемые резиновые смеси.

Заключение. Установлена возможность применения канифолетерпеностирольноmaleиновых аддуктов в качестве повысителей клейкости резиновых смесей. Введение КТСМА 95 : 5 и КСТМА 80 : 20 в дозировке 1 мас. ч. взамен канифоли в равнозначной дозировке обеспечивает удовлетворительные вулканизационные свойства резиновых смесей при увеличении (до ~26%) или сохранении их конфекционной клейкости на уровне образца сравнения. Выявлено, что применение ультрадисперсного синтетического алмаза УДА СП способствует увеличению конфекционной клейкости до 39% для эластомерных композиций с опытными аддуктами, что, по-видимому, обусловлено влиянием наномодификатора на адгезионные взаимодействия контактирующих образцов. Улучшение склеивающей способности резиновых смесей за счет увеличения количества межфазных связей на границе контакта склеиваемых материалов позволит обеспечить монолитность при сборке многослойных резиновых изделий.

Определено, что вводимые аддукты приводят к снижению лишь показателя условного напряжения при 300%-м удлинении исследуемых резин, что может быть связано с особенностями формирования пространственной сетки поперечных связей. Установлен схожий с аддуктами характер влияния УДА СП на модуль резин, обусловленный, вероятно, адсорбцией компонентов вулканизирующей системы высокодисперсными частицами наноалмаза, что приводит к образованию менее плотной пространственной структуры. При этом значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве до и после теплового старения для резин с аддуктом и наномодификатором находятся на уровне образца с канифолью.

Работа выполнялась по заданию Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограммы «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья».

Список литературы

1. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
2. Kumar K. D., Basak G. C., Bhowmick A. K. Adhesion Between Unvulcanized Elastomers: A Critical Review // Progress in Adhesion and Adhesives. 2018. P. 185–252.
3. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
4. Hamed G. R. Tack and green strength of elastomeric materials // Rubber Chem. Technol. 1981. Vol. 54, no. 3. P. 576–595.

5. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности: в 2 ч. Казань: КГТУ, 2010. Ч. 1. 506 с.
6. Effect of Different Tackifiers on Emulsion-Based Pressure-Sensitive Adhesive (PSA) / M. Baraghoosh [et al.] // *Prog. Color Colorants Coat.* 2022. No. 15. P. 295–303.
7. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
8. Kumar K. D., Tsou A. H., Bhowmick A. K. Facile onepot synthesis and characterization of maleated hydrocarbon resin tackifier for improved adhesion // *International J. of Adhesion and Adhesives*. 2010. Vol. 30, no. 4. P. 200–207.
9. Пучков А. Ф., Боброва И. И., Каблов В. Ф. Влияние модифицированной канифоли на свойства эластомерных композиций // *Известия ВолгГТУ*. 2014. № 7. С. 158–161.
10. Sahakaro K. Mechanism of reinforcement using nanofillers in rubber nanocomposites // *Progress in Rubber Nanocomposites*. 2017. P. 81–113.
11. Bokobza L. Natural Rubber Nanocomposites: A Review // *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9, issue 1. Article 12.
12. Carbon nanotube filled rubber nanocomposites / K. C. Nimita [et al.] // *Frontiers in Carbon*. 2024. Vol. 3. Article 1339418.
13. Effect of carbon nanofillers on the properties of rubber composites with high levels of carbon black and silica / L. V. Cambraia [et al.] // *J. Appl Polym Sci.* 2025. Article 57183
14. Получение, изучение состава и свойств канифолетерпеностирольноmaleиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2020. № 2 (235). С. 5–12.
15. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканметре: ГОСТ 12535–84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 16 с.
16. Дик Дж. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. Дика; пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
17. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
18. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. М.: Изд-во стандартов, 1994. 11 с.

References

1. 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).
2. Kumar K. D., Basak G. C., Bhowmick A. K. Adhesion Between Unvulcanized Elastomers: A Critical Review. *Progress in Adhesion and Adhesives*. 2018, pp. 185–252.
3. Dontsov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernyye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the production of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p. (In Russian).
4. Hamed G. R. Tack and green strength of elastomeric materials. *Rubber Chem. Technol.*, 1981, vol. 54, no. 3, pp. 576–595.
5. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti* [Materials of the rubber industry]. Kazan, KGTU Publ., 2010. Part 1. 506 p. (In Russian).
6. Baraghoosh M., Zohuri G. H., Behzadpour M., Gholami M., Hosseinpour P., Arabi S. M. Effect of Different Tackifiers on Emulsion-Based Pressure-Sensitive Adhesive (PSA). *Prog. Color Colorants Coat.*, 2022, no. 15, pp. 295–303.
7. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creation of tire rubber]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p. (In Russian).
8. Kumar K. D., Tsou A. H., Bhowmick A. K. Facile onepot synthesis and characterization of maleated hydrocarbon resin tackifier for improved adhesion. *International J. of Adhesion and Adhesives*, 2010, vol. 30, no. 4, pp. 200–207.
9. Puchkov A. F., Bobrova I. I., Kablov V. F. Influence of modified rosin on the properties of elastomer composites. *Izvestiya VolgGTU* [Bulletin of Volgograd State Technical University], 2014, no. 7, pp. 158–161 (In Russian).
10. Sahakaro K. Mechanism of reinforcement using nanofillers in rubber nanocomposites. *Progress in Rubber Nanocomposites*. 2017, pp. 81–113.
11. Bokobza L. Natural Rubber Nanocomposites: A Review. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, issue 1. Article 12.
12. Nimita K. C., Abraham J., Thomas M. G., Vahabi H., Maria H. J., Thomas S. Carbon nanotube filled rubber nanocomposites. *Frontiers in Carbon*, 2024, vol. 3. Article 1339418.
13. Cambraia L. V., Cotta T. A. B., Pereira G. C., Oliveira M. P., Palhares J. B., de Rezende D. B., Silva G. G., Nunes E. H. M. Effect of carbon nanofillers on the properties of rubber composites with high levels of carbon black and silica. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2025. Article 57183.

14. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Latyshevich I. A., Gapankova E. I., Skakovsky E. D., Tychinskaya L. Yu., Lysenko G. N., Ogorodnikova M. M. Preparation, study of the composition and properties of rosin-terpene-styrene-maleic resins. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2020, no. 2, pp. 5–12 (In Russian).

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

16. Dik Dzh. S. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroyeniye i ispytaniya* [Rubber technology: formulation development and testing]. St. Petersburg, NOT Publ., 2010. 620 p. (In Russian).

17. GOST 270–75. Rubber. Method for determining tensile elastic strength properties. Moscow, Standartinform Publ., 1975. 29 p. (In Russian).

18. GOST 9.024–74. Rubber. Method of heat ageing stability determination. Moscow, Standartinform Publ., 1994. 11 p. (In Russian).

Информация об авторах

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

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

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

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

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

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

Information about the authors

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

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

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

Krotova Olga Aleksandrovna – 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: o.krotova@belstu.by

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

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

Поступила 27.05.2025

УДК 676.16.022.6

Н. В. Черная¹, Н. А. Герман¹, Г. Р. Рахманбердиев², А. Ш. Хусенов²¹Белорусский государственный технологический университет²Ташкентский химико-технологический институт (Республика Узбекистан)**ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ И ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ НА ВЫХОД И КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ**

Получение целлюлозосодержащих продуктов (целлюлозы и полуцеллюлозы) по энергосберегающим технологиям основывалось на химической переработке древесного сырья (щепы сосны) и однолетних растений (стеблей топинамбура) с использованием натронного способа варки. Исследовали выход и компонентные составы полученных образцов целлюлозы и полуцеллюлозы при изменении составов варочных растворов (содержание едкого натра C_{NaOH} изменяли с 10 до 60 г/л), температуры t (уменьшали со 170 до 120°C) и продолжительности варочного процесса τ (снижали с 6,0–7,0 до 4,5–5,0 ч при получении целлюлозы и до 1,0–3,0 ч при получении полуцеллюлозы). Свойства полученных продуктов характеризовали стандартными показателями: выход (В), содержание компонентов (α -целлюлозы (Ц), лигнина (Л), смол и жиров (СЖ)), перманганатная жесткость (ПЖ), влажность (Вл), зольность (З) и степень полимеризации (СП). Эти показатели сравнивали с показателями сульфатной целлюлозы.

Предложены рациональные способы применения целлюлозы и полуцеллюлозы с улучшенными свойствами в технологии бумаги и картона.

Ключевые слова: сосна, топинамбур, натронная варка, делигнификация, лигноуглеводные комплексы, целлюлоза, полуцеллюлоза, получение, свойства, применение.

Для цитирования: Черная Н. В., Герман Н. А., Рахманбердиев Г. Р., Хусенов А. Ш. Влияние способов химической переработки древесного сырья и однолетних растений на выход и компонентный состав целлюлозосодержащих продуктов // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 135–144.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-17.

N. V. Chernaya¹, N. A. Herman¹, G. R. Rakhmanberdiev², A. Sh. Xusenov²¹Belarusian State Technological University²Tashkent Chemical Technological Institute (Republic of Uzbekistan)**INFLUENCE OF METHODS OF CHEMICAL PROCESSING OF WOOD RAW MATERIALS AND ANNUAL PLANTS ON THE OUTPUT AND COMPONENT COMPOSITION OF CELLULOSE-CONTAINING PRODUCTS**

The production of cellulose-containing products (cellulose and semi-cellulose) using energy-saving technologies was based on the chemical processing of wood raw materials (pine chips) and annual plants (Jerusalem artichoke stems) using the soda cooking method. The yield and component compositions of the obtained cellulose and semi-cellulose samples were studied by changing the compositions of the cooking solutions (the caustic soda content C_{NaOH} was changed from 10 to 60 g/l), temperature t (decreased from 170 to 120°C) and the duration of the cooking process τ (decreased from 6.0–7.0 to 4.5–5.0 h when obtaining cellulose and to 1.0–3.0 h when obtaining semi-cellulose). The properties of the obtained products were characterized by standard indicators: yield (Y), content of components (α -cellulose (C), lignin (L), resins and fats (RF)), permanganate hardness (PH), moisture (MH), ash content (AC) and degree of polymerization (DP). These indicators were compared with those of sulfate cellulose.

Rational methods for using cellulose and semi-cellulose with improved properties in paper and cardboard technology are proposed.

Keywords: pine, Jerusalem artichoke, soda cooking, delignification, lignocarbhydrate complexes, cellulose, semi-cellulose, production, properties, application.

For citation: Chernaya N. V., Herman N. A., Rakhmanberdiev G. R., Xusenov A. Sh. Influence of methods of chemical processing of wood raw materials and annual plants on the output and component composition of cellulose-containing products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 135–144 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-17.

Введение. Современное развитие целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется постоянным расширением ассортимента и наращиванием объемов производства востребованных видов бумаги и картона, отличающихся свойствами и областью применения. Для их получения применяют различные виды волокнистых полуфабрикатов и вспомогательные химические вещества. Особое значение имеют волокнистые полуфабрикаты и их потребительские свойства (бумагообразующие, структурообразующие, прочность и др.) [1, 2].

Волокнистые полуфабрикаты, используемые в технологии бумаги и картона, представляют собой целлюлозосодержащие продукты [3–8]. Присутствующие в них целлюлозные волокна относятся к основным компонентам. Целлюлозные волокна формируют структуру бумаги и картона и влияют на их потребительские свойства [2, 9]. Такие волокна присутствуют в древесном сырье (хвойных и лиственных пород древесины) и однолетних растениях (например, в стеблях топинамбура). Сопутствующие вещества (минеральные, экстрактивные и др.) частично остаются в товарных целлюлозосодержащих продуктах – целлюлозе и полуцеллюлозе.

Исходным сырьем для получения целлюлозы и полуцеллюлозы выступают хвойные и лиственные породы древесины, а также однолетние растения (новый вид – стебли топинамбура [10–16]).

В настоящее время из клубней топинамбура получают глюкозно-фруктозный сироп для лечения больных сахарным диабетом. После использования клубней остается наземная часть топинамбура (в виде стеблей), которая, не находя до настоящего времени своего применения, сжигается. Анализируя полученные результаты по химическому составу вегетативной части топинамбура, можно считать, что это однолетнее растение представляет собой лигноуглеводный комплекс, в котором на долю углеводов приходится около 70%, причем на долю целлюлозы в нем приходится более 40% от общего содержания полисахаридов. Это свидетельствует о том, что топинамбур является одним из перспективных источников для получения целлюлозосодержащих продуктов (например, в виде полуцеллюлозы), пригодных для дальнейшего применения в технологии бумаги и картона.

Один из перспективных способов получения целлюлозосодержащих продуктов – химическая переработка древесного сырья [3–5] и однолетних растений [9, 10–16]. Наиболее доступным считается натронный способ варки. Сущность такой переработки заключается в обеспечении химического взаимодействия присутствующих компонентов (лигнина и сопутствующих веществ)

с активными катионами и анионами варочных растворов. Содержание лигнина в древесном сырье достигает 28–32%, а в однолетних растениях – менее 15%. Одной из основных проблем при химической переработке многих видов сырья является повышение степени удаления лигнина за счет протекающей реакции делигнификации. Сопутствующие вещества (минеральные, экстрактивные и т. д.) претерпевают изменения и частично переходят в варочный раствор; оставшаяся их часть присутствует в целлюлозосодержащем продукте, в котором основным компонентом выступает целлюлоза.

В настоящее время для химической переработки древесного сырья и однолетних растений используют различные способы [3–5, 8–16]: натронный, сульфатный, сульфитный, бисульфитный, моносульфитный и др. Данные способы отличаются составами варочных растворов, содержанием в них активных катионов и анионов, температурой и продолжительностью химического взаимодействия компонентов варочного раствора с молекулами лигнина, присутствующими в перерабатываемых видах древесного сырья и однолетних растений. Основным процессом является делигнификация. Полученные товарные продукты представляют собой целлюлозосодержащие продукты в виде технических видов целлюлозы и полуцеллюлозы.

Эффективность процесса делигнификации и свойства полученных целлюлозосодержащих продуктов зависят от состава варочного раствора, температуры и продолжительности химического взаимодействия присутствующих в нем активных катионов и анионов.

К перспективным способам химической переработки древесного сырья и однолетних растений относится натронный способ. Варочный раствор получают путем растворения едкого натра NaOH в воде. Существующая технология использования натронного способа основана на том, что для каждого вида перерабатываемого сырья используют конкретный график варки, который учитывает следующие основные параметры: концентрацию раствора (изменяют с 10 до 120 г/л), температуру (повышают с 20–60 до 120–180°C) и продолжительность процесса делигнификации (увеличивают с 1,5 до 8,0 ч).

Актуальной научной и технической проблемой при химической переработке лигноуглеводных комплексов (древесного сырья и однолетних растений) являются, с одной стороны, сохранение структуры и степени полимеризации целлюлозных волокон и, с другой – предотвращение их деструкции.

Отсутствие информации о применении натронного способа для химической переработки древесного сырья и однолетних растений

по энергосберегающим технологиям при одновременном повышении качества полученных целлюлозосодержащих продуктов (целлюлозы и полуцеллюлозы) обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения. Эффект энергосбережения может проявляться в снижении температуры и сокращении продолжительности натронной варки.

Цель исследования – изучение влияния натронного способа химической переработки древесного сырья и однолетних растений на выход и компонентный состав целлюлозосодержащих продуктов и разработка энергосберегающих технологий получения целлюлозы и полуцеллюлозы.

Предмет исследования – процессы и явления, протекающие с компонентами лигноуглеводного комплекса древесного сырья и однолетних растений при изменении условий их химической переработки по натронному способу и обеспечивающие эффект энергосбережения при получении на их основе целлюлозосодержащих продуктов в виде целлюлозы и полуцеллюлозы.

Объекты исследования – образцы целлюлозы и полуцеллюлозы, полученные путем химической переработки древесного сырья и однолетних растений и предназначенные для изготовления на их основе массовых видов бумаги и картона.

Исследования проводили в рамках Дорожной карты сотрудничества между учреждением образования «Белорусский государственный технологический университет» (БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь) и Ташкентским химикотехнологическим институтом (ТашХТИ, г. Ташкент, Узбекистан) на 2025–2029 гг.

Основная часть. Исследовали сначала древесное сырье (щепы сосны), а затем однолетние растения (измельченные стебли топинамбура *Helianthus tuberosus* L.). Химическую переработку древесного сырья осуществляли с использованием натронного и сульфатного способов варки; свойства полученной натронной целлюлозы сравнивали со свойствами сульфатной целлюлозы. Однолетние растения использовали для получения полуцеллюлозы по натронному способу варки.

Химическая переработка древесного сырья. Для получения целлюлозосодержащих продуктов в виде натронной целлюлозы использовали отобранные пробы производственной партии щепы сосны, полученной в условиях ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат» (г. Светлогорск, Республика Беларусь). Это предприятие является единственным в Республике Беларусь, на котором из отечественного древесного сырья (преимущественно сосны) производят первичные волокнистые полуфабрикаты (целлюлозу сульфатную и бисульфитную). Эту целлюлозу используют целлю-

лозно-бумажные предприятия концерна «Беллесбумпром» для производства широкого ассортимента бумаги и картона.

Предлагаемый натронный способ (применяют раствор едкого натра NaOH) отличается от традиционных (сульфатного и бисульфитного) видом основания в варочном растворе и условиями процесса делигнификации. Сульфатный и бисульфитный способы получения целлюлозы основаны на использовании сульфатного щелока (содержит едкий натр NaOH и сульфид натрия Na₂S) и бисульфитного варочного раствора (содержит бисульфит магния Mg(HSO₃)₂).

Исследования проводили с применением нового для Республики Беларусь способа получения целлюлозы – натронного, основанного на использовании раствора едкого натра NaOH.

Натронная и сульфатная варка относятся к щелочным способам получения целлюлозы [4], а бисульфитная варка – к кислотным (сульфитным) способам [3]. В первом случае процесс делигнификации протекает при pH 11–13, а во втором случае – при pH 4–6.

Исследование проводили с натронными и сульфатными варочными растворами по общепринятому графику щелочной варки [4].

Объект исследования – целлюлоза, полученная по натронному и сульфатному способам с использованием щепы сосны.

Натронную целлюлозу получали с помощью изменения не только содержания NaOH в варочном растворе C_{NaOH} с 30 до 60 г/л, но и температуры t со 170°C (традиционная технология) до 155–160°C (предлагаемая энергосберегающая технология). Продолжительность протекающего процесса делигнификации τ изменяли с 6,0–7,0 до 4,5–5,0 ч, что способствовало усилению эффекта энергосбережения.

Варочные растворы содержали активную щелочь (C_{NaOH}) в количестве 30–60 г/л в ед. Na₂O и имели pH 13–14. К концу варки концентрация активной щелочи уменьшалась примерно в 10 раз, а pH снижалось (до 12–13). Это происходило, по нашему мнению, потому, что к концу варки в щелоке присутствовало большое количество натриевых солей слабых минеральных и органических кислот, а это вызывало создание значительной щелочной буферной емкости.

Для полученных целлюлозосодержащих продуктов определяли по стандартным методикам такие свойства, как выход (В), перманганатную жесткость (ПЖ), зольность (З), содержание компонентов (лигнина (Л), жиров и смол (ЖС), α -целлюлозы (Ц)) и степень полимеризации (СП).

Условия получения и свойства полученных образцов целлюлозосодержащих продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Влияние условий химической переработки древесного сырья
на свойства целлюлозосодержащих продуктов**

Номер образца	Условия химической переработки			Свойства целлюлозосодержащих продуктов						
	C_{NaOH} , г/л	t , °C	τ , ч	выход (В), %	перманганатная жесткость (ПЖ)	зольность (З), %	Содержание компонентов, %			СП
							лигнин (Л)	жиры и смолы (ЖС)	α -целлюлоза (Ц)	
1	30	155	4,5	65,0	133	1,13	7,7	0,26	83,3	3800
2	40			44,6	112	0,95	5,2	–	86,3	3050
3	50	160	5,0	40,3	92	0,88	2,2	0,20	88,3	2600
4	60			38,5	76	0,91	1,6	0,19	89,8	2350

Из табл. 1 видно, что полученные целлюлозосодержащие продукты относятся к техническим видам целлюлозы:

- 1 – целлюлоза жесткая;
- 2 – целлюлоза нормальной жесткости;
- 3 – целлюлоза средней жесткости;
- 4 – целлюлоза мягкая.

Полученные виды целлюлозы (образцы 1–4) отличаются степенью провара, характеризующей остаточное содержание лигнина. По этому показателю существующие виды целлюлозы, согласно международной классификации [4], разделяют на следующие группы: целлюлозы жесткие содержат от 3,1 до 7,7% лигнина, целлюлозы средней жесткости – от 1,7 до 3,1% и целлюлозы мягкие – менее 1,7%.

Установлено, что вид технической целлюлозы зависит от ее химического состава. Выход целлюлозы при глубоком проваре снижается из-за растворения лигнина и других компонентов растительной ткани, главным образом гемицеллюлоз. При получении мягких целлюлоз неизбежным является частичное разрушение самой клетчатки (целлюлозы).

Сохранение гемицеллюлоз желательно, если целлюлоза предназначена для изготовления бумаги и картона. Поэтому «идеальный» с этой точки зрения процесс делигнификации должен обеспечивать только удаление лигнина. В промышленных условиях дополнительно происходит частичное растворение углеводов (гемицеллюлоз и целлюлозы). Избирательностью или селективностью процесса делигнификации называют соотношение количеств растворенного лигнина и углеводов. Чем это соотношение больше, тем «селективнее» растворяется лигнин, тем выше выход технической целлюлозы.

Потеря выхода целлюлозы при глубоком проваре объясняется прежде всего растворением лигнина, но наряду с этим всегда частично разрушаются и переходят в раствор другие компоненты растительной ткани – главным образом гемицеллюлозы, имеющие углеводную

природу, а при получении мягких целлюлоз более или менее неизбежно частичное разрушение самой клетчатки.

Ниже представлены результаты сравнения натронной и сульфатной варок, выполненных в лабораторных условиях кафедры химической переработки БГТУ.

Установлено, что растворение веществ древесины начиналось почти с первого момента соприкосновения компонентов варочного раствора со щепой. При натронной и сульфатной варках, для которых расход и начальная концентрация активной щелочи являлись одинаковыми, по истечении первого часа варки, когда температура составляла около 100°C, в раствор в обоих случаях переходило 6–8% вещества древесины, но лигнин не начинал растворяться. На третьем часе варки при достижении температуры 160°C в случае сульфатного процесса растворялось уже около 60% лигнина и выход целлюлозы составлял 54%, в то время как при натронной варке растворение лигнина в этот момент только начиналось, а общий выход древесного остатка составлял 73%.

Получено, что в течение последующего подъема температуры до максимальной (170°C) лигнин в обоих случаях быстро растворялся. Процесс относительного торможения растворения вещества древесины продолжался и во время стоянки на конечной температуре, причем в этот период резко замедлялось растворение лигнина. Если по истечении 5 ч 40 мин сульфатную варку прекращали и в результате получали целлюлозу с выходом 44,6% от древесины, содержащую 2,2% лигнина, то натронная варка к этому моменту давала почти такой же выход целлюлозы (образец 2), но содержащей 5,2% лигнина. Для того чтобы добиться такой же степени делигнификации, как при сульфатном процессе, процесс натронной варки продлевали еще на 3 ч, что приводило к снижению выхода целлюлозы до 39% от древесины.

Установлено, что скорость перехода в раствор углеводов, в частности пентозанов, являлась практически одинаковой для натронной и сульфатной варок. Основная часть активной щелочи связывалась с кислыми продуктами разрушения полисахаридов древесины. Концентрация гидроксильных ионов в варочном растворе в течение всей варки оставалась на высоком и почти постоянном уровне. Следует отметить, что при сульфатной варке при одном и том же значении pH буферная емкость варочного раствора оказывалась меньшей, чем при натронной. Сильных органических кислот ни при натронной, ни при сульфатной варке не образовывалось.

При сульфатной варке, помимо активной щелочи, на химические реакции с лигнином расходовалась сульфидная сера. Расходование Na_2S оказывалось более интенсивным на первом этапе варки и замедлялось по мере перехода лигнина в раствор. Общий расход сульфидной серы составляет 1,0–1,5% от массы древесины. Участие сульфидной серы в реакциях с лигнином при сульфатной варке в значительной степени облегчало переход его в раствор по сравнению с натронной варкой.

Получено, что температура оказывала незначительное влияние на процесс гидролиза. Так, при температуре 25°C происходил гидролиз Na_2S и образовывался NaHS на 40%, а при 165°C – на 76–88%.

Установлено, что в процессе натронной варки протекали следующие изменения:

- легкогидролизуемые полисахариды подвергались глубокому распаду с образованием органических кислот (оксикислот в виде лактонов);

- моносахариды (гексозы и пентозы) образовывали глюкозу и фруктозу, из которых в дальнейшем можно получить до 50% молочной кислоты и 0,5–2,0% муравьиной кислоты;

- гемицеллюлозы после набухания подвергались нейтрализации щелочью карбоксильных ($-\text{COOH}$) групп, а при последующем увеличении в варочном котле процесс их набухания значительно ускорился и, как следствие,

в варочный раствор переходили молекулы гемицеллюлоз.

К особенностям сульфатной варки относилось то, что сульфидная сера защищала углеводы от «расщепления» концевых альдегидных групп. Остальные компоненты претерпевали следующие изменения:

- метоксильные группы лигнина образовывали метилмеркаптан CH_3SH и диметилсульфид CH_3SCH_3 , имеющие неприятный запах;

- гемицеллюлозы переходили в раствор в виде оксикислот и простых органических кислот (щавелевой, муравьиной и др.);

- маннаны и ксиланы растворялись на 60–70 и 50–60% соответственно;

- галактан и арабан полностью растворялись.

Результаты исследования (табл. 1) свидетельствуют о практической возможности получения натронных видов целлюлозы (жесткой, нормальной и средней жесткости, а также мягкой) по энергосберегающим технологиям. Об этом свидетельствуют снижение температуры варочного процесса на 10–15°C (со 170 до 155–160°C) и сокращение его продолжительности на 1,0–1,5 ч (с 6,0 до 4,5–5,0 ч).

Следовательно, химическая переработка древесного сырья по натронному способу позволяет получать технические виды целлюлозы, отличающиеся свойствами (табл. 1) и областью применения (табл. 2). Принимая во внимание свойства полученных образцов целлюлозы и общепринятую классификацию известных видов целлюлозы по ее выходу [4], можно рекомендовать применение образцов 1–4 в технологии массовых видов бумаги и картона.

Сопоставительный анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, свидетельствует о том, что изменение условий химической переработки древесного сырья позволяет получать целлюлозосодержащие продукты, представляющие собой технические виды целлюлозы и отличающиеся выходом, компонентным составом, свойствами и областью применения.

Таблица 2

Предлагаемые области применения полученных технических видов целлюлозы

Номер образца	Вид целлюлозы	Выход, % от древесины	Область применения
1	Жесткая	55–65	Тароупаковочные виды картона
2	Нормальной жесткости	44–54	Бумага мешочная, оберточная, упаковочная и другие технические виды бумаги
3	Средней жесткости	40–43	Электротехнические виды бумаги и картона, технические виды бумаги
4	Мягкая	35–39	Для производства впитывающих видов бумаги

Таким образом, выход и компонентный состав полученных целлюлозосодержащих продуктов (технических видов целлюлозы жесткой, нормальной и средней жесткости, мягкой) зависит от способов химической переработки древесного сырья. На примере щепы сосны показано, что использование натронного способа и изменение его условий (концентрации варочного раствора, температуры и продолжительности процесса варки) позволяет получать из древесного сырья технические виды целлюлозы различных видов (жесткие, нормальной жесткости, средней жесткости и мягкие), отличающиеся свойствами и областью применения. Показано, что натронный способ химической переработки хвойных пород древесины (например, сосны) по сравнению с сульфатным является энергосберегающим; об этом свидетельствуют снижение температуры варочного процесса на 10–15°C (со 170 до 155–160°C) и сокращение его продолжительности на 1,5–2,0 ч (с 6,0–7,0 до 4,5–5,0 ч).

Химическая переработка однолетних растений. Для получения целлюлозосодержащих продуктов на основе однолетних растений выбраны стебли быстрорастущего топинамбура *Helianthus tuberosus* L. Этот вид сырья произрастает во многих странах, включая Узбекистан и Республику Беларусь. Поскольку в настоящее время используют только клубни этого однолетнего растения, а наземную его часть (стебли), как правило, сжигают, то научный и практи-

ческий интерес представляет исследование, направленное на разработку рационального применения стеблей топинамбура (содержат целлюлозные и сопутствующие компоненты) вместо их сжигания.

Для исследования использовали измельченные наземные части (стебли) топинамбура *Helianthus tuberosus* L., произрастающие в Узбекистане.

Объект исследования – стебли топинамбура *Helianthus tuberosus* L. и полученные на их основе целлюлозосодержащие продукты в виде полуцеллюлозы, пригодные для изготовления бумаги и картона.

В табл. 3 представлены результаты исследования по изучению влияния условий химической переработки однолетних растений (измельченных стеблей топинамбура *Helianthus tuberosus* L.) на свойства полученных целлюлозосодержащих продуктов. Процесс натронной варки проводили при различных условиях: содержание едкого натра NaOH (C_{NaOH}) в варочном растворе увеличивали с 10 до 30 г/л, температуру (t) повышали со 130 до 170°C и продолжительность процесса варки (τ) изменяли от 1,0 до 3,0 ч. Свойства целлюлозосодержащих продуктов характеризовали такими общепринятыми показателями, как выход (В), влажность (Вл), зольность (З), содержание α -целлюлозы (Ц) и степень полимеризации (СП). Их определяли по стандартным методикам.

Таблица 3

Влияние условий химической переработки стеблей топинамбура *Helianthus tuberosus* L. на свойства полученных целлюлозосодержащих продуктов

Номер образца	Условия химической переработки			Свойства целлюлозосодержащих продуктов				
	C_{NaOH} , г/л	t , °C	τ , ч	выход (В), %	влажность (Вл), %	зольность (З), %	содержание α -целлюлозы, (Ц), %	СП
1	10	150	2,0	15,0	–	–	–	–
2	15			20,5	3,0	0,90	87,0	1300
3	20			42,1	3,0	0,87	90,1	1250
4	25			36,9	3,2	0,81	91,2	1040
5	30			32,2	3,4	0,79	92,4	870
6	20	130		25,0	–	–	–	–
7		140		30,0	3,2	0,90	90,0	1340
8		150		42,1	3,0	0,87	90,1	1250
9		160		38,9	38,9	38,9	38,9	38,9
10		170		32,4	32,4	32,4	32,4	32,4
11		150	1,0	–	–	–	–	–
12			1,5	–	–	–	–	–
13			2,0	42,1	42,1	42,1	42,1	42,1
14			2,5	39,6	39,6	39,6	39,6	39,6
15			3,0	36,8	36,8	36,8	36,8	36,8

Исследование проводили в три этапа.

На первом получали целлюлозосодержащие продукты (образцы 1–5) путем химической переработки стеблей топинамбура *Helianthus tuberosus* L. по натронному способу варки. Содержание едкого натра NaOH в варочном растворе увеличивали с 10 до 30 г/л. При этом температура (t) и продолжительность варочного процесса (τ) были постоянными и составляли $t = 150$ мин и $\tau = 2,0$ ч. Из полученных целлюлозосодержащих продуктов выбран образец 3 (полуцеллюлоза), отличающийся от образцов 1, 2 и 4 повышенным выходом, достигающим 42,1%, и высокой степенью полимеризации (СП = 1250). Получено, что положительные результаты достигались при следующих условиях химической переработки стеблей топинамбура *Helianthus tuberosus* L.: $C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л при фиксированных значениях двух других параметров – $t = 150^\circ\text{C}$ и $\tau = 2,0$ ч.

На втором этапе целлюлозосодержащие продукты (образцы 6–10) получали путем химической переработки стеблей топинамбура *Helianthus tuberosus* L. при постоянном содержании NaOH в варочном растворе ($C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л) и увеличении температуры (t) протекающего химического процесса (преимущественно делигнификации) со 130 до 170°C . При этом продолжительность процесса варки составляла $\tau = 2,0$ ч. Результаты исследования позволили оценить влияние температуры процесса варки (t) на свойства целлюлозосодержащих продуктов, представляющих собой полуцеллюлозы, и выбрать предпочтительные значения температуры, которая составила $t = 150^\circ\text{C}$ при $C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л и $\tau = 2,0$ ч.

На третьем этапе получали целлюлозосодержащие продукты (образцы 11–15) при одинаковых значениях двух технологических параметров, когда $C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л и $t = 150^\circ\text{C}$, и при изменении третьего параметра – продолжительности химической переработки однолетних растений (τ). При этом τ уменьшали с 2,0 до 1,0 ч ($\tau < 2,0$ ч) и увеличивали с 2,0 до 3,0 ч ($\tau > 2,0$ ч).

Сопоставительный анализ результатов исследования, представленных в табл. 3, свидетельствует о влиянии технологических параметров (C_{NaOH} , t и τ) натронного способа химической переработки однолетних растений на выход и компонентный состав полученных целлюлозосодержащих продуктов, которые можно отнести к группе первичных волокнистых полуфабрикатов (в виде целлюлозы), широко применяемых в технологии бумаги и картона.

На примере целлюлозосодержащих продуктов, полученных на основе химической переработки однолетних растений (например,

стеблей топинамбура *Helianthus tuberosus* L.), установлены следующие особенности:

- при $C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л, $t = 150^\circ\text{C}$ и $\tau = 2$ ч не происходило или происходило только частично (незначительное) растворение нецеллюлозных компонентов, присутствующих в исходном сырье; поэтому такие условия не обеспечивали «полноценного» протекания процесса растворения нецеллюлозных компонентов; при $C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л (образец 3) можно получать полуцеллюлозу с выходом 42,1%; полученный продукт имеет влажность 3,0% и зольность 0,87%; содержание α -целлюлозы достигало 90,1%, степень полимеризации такого продукта являлась высокой и составляла СП = 1250;

- увеличение концентрации NaOH (C_{NaOH}) с 20 до 25 и 30% (образцы 4 и 5) приводило к снижению выхода целлюлозы с 42,1 (образец 3) до 36,9 и 32,2% соответственно за счет роста скорости реакции гидролиза ее макромолекул; сопровождающееся снижением степени полимеризации с 1250 до 1040 (на 17%) и более (до 840, что составляет 33%) являлось нежелательным из-за снижения бумагообразующих свойств полученного волокнистого полуфабриката и, как следствие, ограничения области его применения в технологии бумаги и картона. Получено, что увеличение C_{NaOH} способствовало увеличению растворимости золь неорганического происхождения и являлось одной из причин снижения зольности с 0,87% в образце 3 до 0,81 и 0,79% в образцах 4 и 5 соответственно;

- при снижении температуры со 150°C (образец 8) до 140°C (образец 7) и 130°C (образец 6) не обеспечивалось «полноценное» растворение нецеллюлозных компонентов, поэтому при $t < 150^\circ\text{C}$ исходное сырье сохраняло свой внешний волокнистый вид и не диспергировалось;

- при увеличении температуры со 150°C (образец 8) до 160°C (образец 9) и 170°C (образец 10) качественные показатели целлюлозосодержащих продуктов заметно ухудшались за счет увеличения деструкции целлюлозы, что являлось нежелательным, поэтому при $C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л предпочтительной температурой натронной варки являлась $t = 150^\circ\text{C}$;

- при химической переработке однолетних растений в течение 1,0 ч (образец 11) и 1,5 ч (образец 12) происходило только частичное удаление нецеллюлозных компонентов (в особенности лигнин), поскольку за это время ($\tau \leq 1,5$ ч) процесс делигнификации протекал только частично; получено, что при $\tau = 2,0$ ч (образец 13) в результате удаления нецеллюлозных компонентов измельченное сырье рассыпалось, образуя целлюлозную массу с выходом 42,1%, а при $\tau = 2,5$ ч (образец 14) и $\tau = 3,0$ ч (образец 15) происходило ухудшение

свойств полученных целлюлозосодержащих продуктов; об этом свидетельствовало снижение выхода с 42,1 до 39,6 и 36,8% соответственно, а также уменьшение степени полимеризации с 1250 (образец 13) до 1100 (образец 14) и 890 (образец 15).

Следует отметить, что данные табл. 3 позволяют осуществить сравнение свойств полученных целлюлозосодержащих продуктов при использовании рекомендуемого способа получения полуцеллюлозы ($C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л, $t = 150^\circ\text{C}$ и $\tau = 2,0$ ч) с другими способами, когда происходило изменение C_{NaOH} , t и τ и исследования проводили по этапам 1, 2 и 3 соответственно.

Таким образом, предпочтительными условиями химической переработки (натронной варки) стеблей топинамбура *Helianthus tuberosus* L. являлись следующие параметры: концентрация варочного раствора $C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л, температура $t = 150^\circ\text{C}$ и продолжительность $\tau = 2,0$ ч. Полученный целлюлозосодержащий продукт имел выход 42,1%, его влажность составляла 3,0%, зольность – 0,87%. Он содержал значительное количество α -целлюлозы (90,1%) и имел достаточно высокую степень полимеризации – 1250. Свойства полученного продукта свидетельствуют о том, что он представляет собой полуцеллюлозу.

Такой целлюлозосодержащий продукт имеет практический интерес для бумажной и картонной промышленности. Одним из перспективных областей использования данного продукта, полученного в виде полуцеллюлозы, являются такие массовые виды продукции, как мешочная бумага, бумага-основа и картон-основа для гофрирования, а также различные виды картона технического назначения.

Заключение. Получены целлюлозосодержащие продукты (целлюлозы и полуцеллюлозы) по энергосберегающей технологии с использованием натронного способа химической переработки древесного сырья (щепы сосны) и однолетних растений (стеблей топинамбура *Helianthus tuberosus* L.). Варочные растворы отличались содержанием активной щелочи NaOH (C_{NaOH}). Эффективность процесса делигнификации повышали путем изменения температуры варочного процесса (t) и его продолжительности (τ). Свойства полученных продуктов характеризовали стандартными показателями:

выход (В), содержание компонентов (α -целлюлозы (Ц), лигнина (Л), смол и жиров (СЖ)), перманганатная жесткость (ПЖ), влажность (Вл), зольность (З) и степень полимеризации (СП). Эти показатели сравнивали с показателями сульфатной целлюлозы, полученной по стандартному графику варки при следующих условиях: $30 \leq C_{\text{NaOH}} \leq 60$ г/л, $t = 170^\circ\text{C}$ и $6,0 \leq \tau \leq 7,0$ ч.

Образцы целлюлозы получали при следующих условиях химической переработки древесного сырья (щепы сосны): $30 \leq C_{\text{NaOH}} \leq 60$ г/л, $155 \leq t \leq 160^\circ\text{C}$ и $4,5 \leq \tau \leq 5,0$ ч. Установлено, что они отличались выходом ($38,5 \leq В \leq 65,0\%$), перманганатной жесткостью ($76 \leq \text{ПЖ} \leq 133$) и степенью полимеризации ($2350 \leq \text{СП} \leq 3800$), а также компонентным составом ($0,91 \leq З \leq 1,13\%$, $0 \leq \text{ЖС} \leq 0,26\%$, $83,3 \leq Ц \leq 89,3\%$). Полученные целлюлозосодержащие продукты представляют собой технические виды целлюлозы: жесткую (образец 1), нормальной (образец 2) и средней (образец 3) жесткости, а также мягкую (образец 4).

Предложены следующие направления их практического использования на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности: образец 1 – для тароупаковочных видов картона; образец 2 – для бумаги мешочной, оберточной, упаковочной и других технических видов бумаги; образец 3 – для электротехнических и технических видов бумаги и картона; образец 4 – для производства впитывающих видов бумаги.

Образцы полуцеллюлозы, полученные путем химической переработки стеблей топинамбура *Helianthus tuberosus* L. при $10 \leq C_{\text{NaOH}} \leq 30$ г/л, $130 \leq t \leq 170^\circ\text{C}$ и $2,0 \leq \tau \leq 3,0$ ч, отличались выходом ($15,0 \leq В \leq 42,1\%$), степенью полимеризации ($870 \leq \text{СП} \leq 1340$) и компонентным составом ($3,0 \leq \text{Вл} \leq 3,5\%$, $0,79 \leq З \leq 0,90\%$, $87,0 \leq Ц \leq 91,6\%$). Установлено, что предпочтительными условиями получения полуцеллюлозы по натронному способу варки являются следующие: $C_{\text{NaOH}} = 20$ г/л, $t = 150^\circ\text{C}$ и $\tau = 2,0$ ч, что позволило обеспечить такие показатели ее качества, как $В = 42,1\%$, $\text{Вл} = 3,0\%$, $З = 0,87\%$, $Ц = 90,1\%$ и $\text{СП} = 1250$.

Полученная полуцеллюлоза представляет практический интерес для бумажной и картонной промышленности. Одной из перспективных областей использования этого продукта являются такие массовые виды бумажной и картонной продукции, как мешочная бумага, бумага-основа и картон-основа для гофрирования, а также различные виды картона технического назначения.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. Производство полуфабрикатов // Политехника. URL: <http://studmed.ru/vniib.htm> (дата обращения: 12.02.2025).
2. Черная Н. В., Колесников В. Л., Жолнерович Н. В. Технология производства бумаги и картона. Минск: БГТУ, 2013. 453 с.
3. Черная Н. В. Технология производства сульфитной целлюлозы. Минск: БГТУ, 2012. 351 с.

4. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология производства щелочной целлюлозы: в 2 ч. Минск: БГТУ, 2015. Ч. 1. 268 с.
5. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология производства щелочной целлюлозы: в 2 ч. Минск: БГТУ, 2015. Ч. 2. 205 с.
6. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология щелочной целлюлозы: регенерация химикатов, очистка и рекуперация промышленных выбросов: в 2 ч. Минск: БГТУ, 2017. Ч. 1. 171 с.
7. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология щелочной целлюлозы: регенерация химикатов, очистка и рекуперация промышленных выбросов: в 2 ч. Минск: БГТУ, 2017. Ч. 2. 130 с.
8. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология щелочной целлюлозы. Минск: БГТУ, 2014. 268 с.
9. Черная Н. В., Жолнерович Н. В., Чубис П. А. Технология сульфитной и сульфатной целлюлозы. Минск: БГТУ, 2011. 189 с.
10. Особенности надмолекулярных структур целлюлоз, полученных из топинамбура (*Helianthus tuberosus* L.) и древесины тополя / Г. Р. Рахманбердиев [и др.] // Химия и химическая технология. 2008. № 2. С. 40–43.
11. Влияние процесса предсозревания целлюлозы из топинамбура на ее фракционный состав / Г. Р. Рахманбердиев [и др.] // Химия и химическая технология. 2009. № 4. С. 57–58.
12. Изучение рассеяния света в растворах водорастворимой карбоксиметилцеллюлозы методом диаграммы Зимма / М. А. Касымджанов [и др.] // Химия и химическая технология. 2009. № 2. С. 42–44.
13. Рахманбердиев Г. Р., Муродов М. М., Хусенов А. Ш. Технологии получения целлюлозы путем комплексной переработки центрально-азиатского тополя и растения топинамбур // Химия и химическая технология. 2016. Спец. выпуск. С. 51–58.
14. Рахманбердиев Г. Р., Ибрагимходжаев А. М., Арсланов Ш. С. Получение целлюлозы из стеблей однолетних растений «Топинамбур» // Ресурс и энергосбережение в целлюлозно-бумажной промышленности и городском коммунальном хозяйстве: сб. трудов Междунар. науч.-практ. конф. Санкт-Петербург, 2005. С. 68.
15. Получение целлюлозы из стеблей однолетнего растения «Топинамбур» / Г. Р. Рахманбердиев [и др.] // Междунар. конф. хим. технол.: тез. докл. Москва, 2007. Т. 5. С. 159–160.
16. Рахманбердиев Г. Р., Кадиров О. Ш., Ибрагимходжаев А. М. Целлюлоза из стеблей топинамбура пригодная для дальнейших химических переработок // Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений: тез. докл. Республ. науч.-практ. конф. Бухара, 2010. С. 64–66.

References

1. The technology of pulp and paper production. Production of semi-finished products. *Politehnika* [Polytechnic]. Available at: <http://studmed.ru/vniib.htm> (accessed 12.02.2025) (In Russian).
2. Chernaya N. V., Kolesnikov V. L., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya proizvodstva bumagi i kartona* [Technology of paper and cardboard production]. Minsk, BGTU Publ., 2013. 453 p. (In Russian).
3. Chernaya N. V. *Tekhnologiya proizvodstva sul'fitnoy tsellyulozy* [Technology of production of sulphite pulp]. Minsk, BGTU Publ., 2012. 351 p. (In Russian).
4. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya proizvodstva shchelochnoy tsellyulozy* [Alkaline cellulose production technology]. Minsk, BGTU Publ., 2015. Part 1. 268 p. (In Russian).
5. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya proizvodstva shchelochnoy tsellyulozy* [Alkaline cellulose production technology]. Minsk, BGTU Publ., 2015. Part 2. 205 p. (In Russian).
6. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya shchelochnoy tsellyulozy: regeneratsiya khimikatov, ochildka i rekuperatsiya promyshlennykh vybrosov* [Alkaline Pulp Technology: Chemical Recovery, Industrial Emissions Treatment and Recovery]. Minsk, BGTU Publ., 2017. Part 1. 171 p. (In Russian).
7. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya shchelochnoy tsellyulozy: regeneratsiya khimikatov, ochildka i rekuperatsiya promyshlennykh vybrosov* [Alkaline Pulp Technology: Chemical Recovery, Industrial Emissions Treatment and Recovery]. Minsk, BGTU Publ., 2017. Part 2. 130 p. (In Russian).
8. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V. *Tekhnologiya shchelochnoy tsellyulozy* [Alkaline cellulose technology]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 268 p. (In Russian).
9. Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Chubis P. A. *Tekhnologiya sul'fitnoy i sul'fatnoy tsellyulozy* [Technology of sulphite and sulphate pulp]. Minsk, BGTU Publ., 2011. 189 p. (In Russian).
10. Rakhmanberdiev R. G., Sidikov A. S., Ibragimkhodzhaev A. M., Xusenov A. Sh. Peculiarities of supramolecular structures of celluloses obtained from jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus* L.) and poplar wood. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and Chemical Technology], 2008, no. 2, pp. 40–43 (In Russian).

11. Rakhmanberdiev G. R., Murodov M. M., Kadyrov O. Sh., Ibragimkhodzhaev A. M. The influence of the process of prematuration of jerusalem artichoke cellulose on its fractional composition. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and Chemical Technology], 2009, no. 4, pp. 57–58 (In Russian).
12. Kasimdzhanov M. A., Kaziraimov A. M., Rakhmanberdiev G. R., Ibragimkhodzhaev A. M., Ernazarov Sh N. Study of light scattering in solutions of water-soluble carboxymethyl cellulose by the Zimm diagram method. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and Chemical Technology], 2009, no. 2, pp. 42–44 (In Russian).
13. Rakhmanberdiev G. R., Murodov M. M., Khusenov A. Sh. Technologies for obtaining cellulose through complex processing of Central Asian poplar and jerusalem artichoke plant. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and Chemical Technology], 2016, special edition, pp. 51–58 (In Russian).
14. Rakhmanberdiev G. R., Ibragimkhodzhaev A. M., Arslanov Sh. S. Obtaining cellulose from the stems of annual plants “Jerusalem artichoke”. *Resurs i energosberezheniye v tsellyulozno-bumazhnoy promyshlennosti i gorodskom kommunal’nom khozyaystve: sbornik trudov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Resource and energy saving in the pulp and paper industry and municipal utilities: collection of abstracts of the International Scientific and Practical conference]. St. Petersburg, 2005. P. 68 (In Russian).
15. Rakhmanberdiev G. R., Arslanov Sh. S., Ibragimkhodzhaev A. M., Tillashaikhov M. S. Obtaining cellulose from the stems of the annual plant Jerusalem artichoke. *Mezhdunarodnaya konferentsiya khimicheskoy tekhnologii: tezisy dokladov* [International Conference of Chemical Technology: abstracts of reports]. Moscow, 2007, vol. 5, pp. 159–160 (In Russian).
16. Rakhmanberdiev G. R., Kadirov O. Sh., Ibragimkhodzhaev A. M. Jerusalem artichoke stem cellulose suitable for further chemical processing. *Aktual’nyye problemy khimii vysokomolekulyarnykh soyedineniy: tezisy dokladov Respublikanskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Actual problems of chemistry of high-molecular compounds: abstracts of reports of the Republican Scientific and Practical conference]. Bukhara, 2010, pp. 64–66 (In Russian).

Информация об авторах

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

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

Рахманбердиев Гаффар Рахманбердиевич – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии целлюлозы и деревообработки. Ташкентский химико-технологический институт (ул. Навои, 32, 100011, г. Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: rgaffar@mail.ru

Хусенов Арслонназар Шерназарович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии целлюлозы и деревообработки. Ташкентский химико-технологический институт (ул. Навои, 32, 100011, г. Ташкент, Республика Узбекистан). E-mail: khusenov_82@mail.ru

Information about the authors

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

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

Rakhmanberdiev Gaffar Rakhmanberdiyevich – DSc (Chemical), Professor, Professor, the Department of Technology of Cellulose and Woodworking. Tashkent Chemical Technological Institute (32 Navoi str., 100011, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: rgaffar@mail.ru

Xusenov Arslonnazar Shernazarovich – DSc (Chemical), Professor, Head of the Department of Technology of Cellulose and Woodworking. Tashkent Chemical Technological Institute (32 Navoi str., 100011, Tashkent, Republic of Uzbekistan). E-mail: khusenov_82@mail.ru

Поступила 15.06.2025

УДК 676.1.012.43

С. А. Дашкевич, С. А. Гордейко, Н. А. Герман

Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА БУМАЖНЫХ МАСС ПО ВОЛОКНУ И УСЛОВИЙ ИХ ПРОКЛЕЙКИ НА КАЧЕСТВО ОБРАЗЦОВ БУМАГИ

Исследовано влияние вида волокнистого полуфабриката (макулатуры, целлюлозы хвойной и из лиственных пород древесины) при увеличении его содержания от 0,00 до 1,00 доли ед. на качество образцов бумаги. В роли проклеивающих веществ использовали разработанный высокосмоляной модифицированный канифольный продукт (МКП) и импортный нейтральный аналог ТМ. Дополнительно были изготовлены образцы бумаги без химических веществ и испытаны на гидрофобность (A_i), прочность (B_i) и влаговлажность (C_i).

Были определены межволоконные силы связи по Скотту (D_i) в зависимости от композиционного состава бумажных масс по волокну и условий их проклейки. Свойства образцов бумаги свидетельствуют об улучшении гидрофобности, прочности и влаговлажности при использовании разработанного высокосмоляного МКП вместо импортного аналога ТМ. Гидрофобность (A_i) снижается от $A_3 = (24,2–49,3)$ г/м² до $A_2 = (18,6–39,8)$ г/м². Прочность (разрывная длина (B_i)) повышается от $B_3 = (5085–8720)$ м до $B_2 = (4560–8990)$ м. Влаговлажность (C_i) возрастает от $C_3 = (8,4–16,9)\%$ до $C_2 = (7,1–17,9)\%$. Улучшение качества образцов бумаги можно объяснить повышением межволоконных сил связи (D_i) в их структуре за счет смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции (существующая технология при использовании импортного аналога ТМ) в более эффективный режим гетероадагуляции (предлагаемая технология при использовании разработанного высокосмоляного МКП). Подтверждением этому является увеличение межволоконных сил связи по Скотту (D_i) от $D_3 = (198,4–366,5)$ Дж/м² до $D_2 = (177,3–410,1)$ Дж/м².

Ключевые слова: целлюлоза, макулатура, прочность, межволоконные связи, проклейка, гидрофобность.

Для цитирования: Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Герман Н. А. Влияние композиционного состава бумажных масс по волокну и условий их проклейки на качество образцов бумаги // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 145–153. DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-18.

S. A. Dashkevich, S. A. Gordeyko, N. A. Herman

Belarusian State Technological University

THE INFLUENCE OF THE COMPOSITE COMPOSITION OF PAPER PULP ON FIBER AND THE CONDITIONS OF THEIR GLUING ON THE QUALITY OF PAPER SAMPLES

The influence of the type of fibrous semi-finished product (softwood, hardwood, waste paper pulp) and the conditions of paper pulp sizing on the quality of paper samples was studied. The developed high-resin modified rosin products and imported neutral analogue TM were used as sizing agents. In addition, paper samples without chemicals were manufactured and tested. The quality of paper samples was characterized by hydrophobicity (A_i), strength (B_i), and moisture resistance (C_i).

For the first time, interfiber bonding forces according to Scott (D_i) in the structure of paper samples were determined depending on their composite composition by fiber and sizing conditions. The properties of the paper samples indicate an improvement in hydrophobicity, strength and moisture resistance when using the developed high-resin MCPs instead of the imported TM analogue. Hydrophobicity (A_i) decreases from $A_3 = (24.2–49.3)$ g/m² to $A_2 = (18.6–39.8)$ g/m². Strength (breaking length (B_i)) increases from $B_3 = (5085–8720)$ m to $B_2 = (4560–8990)$ m. Moisture strength (C_i) increases from $C_3 = (8.4–16.9)\%$ to $C_2 = (7.1–17.9)\%$. The improvement in the quality of paper samples can be explained by the increase in the interfiber bonding forces (D_i) in their structure due to the shift of the sizing process from the traditional homocoagulation mode (the existing technology using imported TM) to a more effective heterocoagulation mode (the proposed technology using the developed high-resin MCP). This is confirmed by the increase in the interfiber bonding forces according to Scott (D_i) from $D_3 = (198.4–366.5)$ J/m² to $D_2 = (177.3–410.1)$ J/m².

Keywords: cellulose, waste paper, strength, inter-fiber bonds, gluing, hydrophobicity.

For citation: Dashkevich S. A., Gordeyko S. A., Herman N. A. The influence of the composite composition of paper pulp on fiber and the conditions of their gluing on the quality of paper samples. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnology, Geoecology*, 2025, no. 2 (295), pp. 145–153 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-18.

Введение. Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности характеризуется изготовлением массовых видов бумаги и картона с использованием первичных (различных видов целлюлозы) и вторичных (разнообразных марок макулатуры) волокнистых полуфабрикатов.

В настоящее время применяют различные волокнистые суспензии, отличающиеся композиционным составом по волокну следующим образом:

1) один первичный волокнистый полуфабрикат (целлюлоза хвойная или целлюлоза из лиственных пород древесины);

2) один вторичный волокнистый полуфабрикат (макулатура);

3) композиция из двух видов первичных волокнистых полуфабрикатов (целлюлоза хвойная + целлюлоза из лиственных пород древесины);

4) композиция из двух видов волокнистых полуфабрикатов:

– первичный (целлюлоза хвойная) + вторичный (макулатура);

– первичный (целлюлоза из лиственных пород древесины) + вторичный (макулатура);

5) композиция из трех видов волокнистых полуфабрикатов:

– первичный (целлюлоза хвойная) + первичный (целлюлоза из лиственных пород древесины) + вторичный (макулатура).

Разнообразие композиционных составов бумажных масс обусловлено не только областью применения бумаги и картона, но и комплексом регламентируемых 5–12 показателей качества, среди которых необходимо отметить гидрофобность, прочность и влагопрочность. Эти показатели качества обеспечиваются в присутствии необходимых количеств химических веществ, оказывающих на структуру бумаги и картона требуемые гидрофобизирующее и упрочняющее (в сухом и во влажном состояниях) действия.

В технологии клееных видов бумаги и картона, отличающихся свойствами и областью применения, широко используют следующие виды функциональных химических веществ:

– модифицированные канифольные продукты и электролиты (обеспечивают формирование проклеивающих комплексов и последующее их электростатическое взаимодействие с волокнами);

– упрочняющие и влагопрочные вещества. Их макромолекулы (имеют положительно заря-

женные группы) располагаются между волокнами и участвуют в формировании дополнительных межволоконных связей;

– другие вещества (наполнители, отбеливатели, красители, флокулянты и т. д.). Необходимость использования каждого соединения обусловлена требованиями к качеству бумаги и картона и областью их применения.

Существующая актуальная проблема состоит в сложности одновременного придания бумаге и картону высоких показателей качества по трем основным свойствам – гидрофобность, прочность и влагопрочность. Это можно объяснить тем, что процессы гидрофобизации и упрочнения (в сухом и во влажном состояниях) являются конкурирующими. Об этом свидетельствуют установленные в лабораторных и подтвержденные в производственных условиях следующие факты:

1) повышение степени гидрофобности бумаги и картона сопровождается снижением их прочности и влагопрочности;

2) увеличение прочности и влагопрочности бумаги и картона вызывает ухудшение их гидрофобности.

Одной из основных причин возникающих трудностей для решения существующей актуальной проблемы является участие определенного количества реакционно способных отрицательно заряженных активных (гидроксильных групп) волокон в процессах гидрофобизации и упрочнения (в сухом и во влажном состояниях).

Актуальной существующей проблемой выступает потеря прочности бумаги и картона при использовании импортных аналогов ТМ и ЖМ в кислой среде (рН 4,8–5,2). Эти проклеивающие вещества представляют собой нейтральные модифицированные канифольные продукты (МКП), содержащие полностью нейтрализованные смоляные кислоты.

Одним из способов решения актуальной существующей проблемы выступает замена нейтральных МКП (применяют для проклейки в кислой среде (рН 4,8–5,2) на высокосмоляные (используют для проклейки в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах). Положительный эффект достигается, во-первых, за счет изменения структуры модифицированных смоляных кислот и, во-вторых, за счет смещения процесса проклейки волокнистых суспензий из традиционного режима гомокоагуляции на более эффективный режим гетероадагуляции.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о межволоконных силах связи в структуре бумаги и картона, полученных из различных волокнистых полуфабрикатов (первичных и вторичных) и их смесей и проклеенных в кислой (рН 4,8–5,2), нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах, обуславливает актуальность настоящей работы.

Предмет исследования – процессы и явления, протекающие в бумажных массах, содержащих волокна разной природы и частицы дисперсной фазы канифольных эмульсий (разработанного высокосмоляного МКП и импортного нейтрального аналога ТМ).

Цель исследования – сравнение эффективности применения в технологии клееных видов бумаги и картона разработанных образцов проклеивающих веществ (высокосмоляными МКП) с импортным аналогом (нейтральными ТМ).

Основная часть. Объекты исследования – бумажные массы, отличающиеся композиционным составом по волокну и содержащие разработанные образцы проклеивающих веществ (высокосмоляные МКП) и импортный аналог (нейтральный ТМ), и полученные образцы бумаги (картона) с их использованием.

Для достижения поставленной цели в лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины реализован план Шеффе, включающий 15 опытов и учитывающий композиционный состав по волокну (табл. 1) при проклейке волокнистых суспензий с использованием разработанного высокосмоляного МКП и импортного нейтрального аналога ТМ (табл. 2).

Составы бумажных масс во всех 15 опытах были идентичными.

В табл. 1–3 приняты следующие условные обозначения:

X_1 – X_3 – доля каждого из трех волокнистых полуфабрикатов в композиции суспензии (пробе бумажной массы) в соответствии с планом Шеффе, доли ед.; при этом выполнялось условие $X_1 + X_2 + X_3 = 1,00$ г;

Z_1 – Z_3 – количество волокон конкретного вида полуфабриката в пробе суспензии (образце бумажной массы) в соответствии с планом Шеффе, г; при этом выполнялось условие $Z_1 + Z_2 + Z_3 = 2,50$ г;

A_i – впитываемость образца бумаги при одностороннем смачивании его поверхности водой в течение 30 с (Кобб₃₀), г/м²;

B_i – разрывная длина образца бумаги, м;

C_i – влагопрочность образца бумаги, %;

D_i – межволоконные силы связи по Скотту, Дж/м².

Волокнистые суспензии получали из широкоприменяемых в технологии бумаги картона волокнистых полуфабрикатов. Для исследования выбраны беленые виды следующих волокнистых полуфабрикатов:

– целлюлоза хвойная (X_1) по ГОСТ 11208–82 «Целлюлоза древесная (хвойная) сульфатная небеленая»;

– целлюлоза из лиственных пород древесины (X_2) по ГОСТ 28172–89 «Целлюлоза сульфатная беленая из смеси лиственных пород древесины»;

– макулатура (X_3) по ГОСТ 10700–97 «Макулатура бумажная и картонная».

Таблица 1

Влияние состава бумажной массы на качество исходных образцов бумаги без использования химических веществ

Номер	Состав бумажной массы						Качество образцов бумаги			
	композиция, доли ед.			композиция, г			A_1 , г/м ²	B_1 , м	C_1 , %	D_1 , Дж/м ²
	X_1	X_2	X_3	Z_1	Z_2	Z_3				
1	1	0	0	2,500	0,000	0,000	87,1	8310	2,5	532,5
2	0	1	0	0,000	2,500	0,000	104,5	9210	1,5	435,4
3	0	0	1	0,000	0,000	2,500	82,8	5260	2,2	258,7
4	0,5	0,5	0	1,250	1,250	0,000	98,5	8290	2,5	369,4
5	0,5	0	0,5	1,250	0,000	1,250	85,5	5530	2,7	315,6
6	0	0,5	0,5	0,000	1,250	1,250	100,3	7210	1,3	460,2
7	0,75	0,25	0	1,875	0,625	0,000	102,2	7080	3,7	434,6
8	0,25	0,75	0	0,625	1,875	0,000	105,8	8750	1,8	371,9
9	0,75	0	0,25	1,875	0,000	0,625	94,2	7500	3,2	385,4
10	0,25	0	0,75	0,625	0,000	1,875	103,1	6242	2,2	324,9
11	0	0,75	0,25	0,000	1,875	0,625	102,1	5215	2,6	438,3
12	0	0,25	0,75	0,000	0,625	1,875	103,6	6620	1,7	326,5
13	0,5	0,25	0,25	1,250	0,625	0,625	116,3	9210	2,3	401,8
14	0,25	0,5	0,25	0,625	1,250	0,625	112,5	8090	2,1	423,6
15	0,25	0,25	0,5	0,625	0,625	1,250	94,8	7590	1,7	319,4

Таблица 2

Влияние композиционного состава бумажных масс по волокну и условий их проклейки на качество образцов бумаги

Номер	При использовании МКП				При использовании ТМ			
	A_2 , г/м ²	B_2 , м	C_2 , %	D_2 , Дж/м ²	A_3 , г/м ²	B_3 , м	C_3 , %	D_3 , Дж/м ²
1	29,0	8230	11,0	410,1	40,1	8720	16,2	342,5
2	29,5	7690	16,1	322,8	29,6	8125	15,4	353,9
3	27,2	4560	7,1	221,9	35,7	5300	8,5	226,9
4	28,7	7400	13,4	313,1	34,0	7940	14,6	350,3
5	35,3	6170	13,9	251,7	34,1	5515	10,3	258,4
6	39,8	6270	11,1	274,0	49,4	6490	9,2	237,8
7	26,9	8990	9,5	371,5	35,3	7730	8,4	218,5
8	23,4	8390	17,9	341,7	32,4	8040	17,2	295,4
9	24,0	7720	12,4	325,3	46,0	8060	13,3	337,9
10	22,4	5770	13,2	177,3	29,8	5650	10,3	198,4
11	26,1	7200	17,4	266,0	26,3	7240	12,4	364,2
12	19,2	5520	14,0	244,3	25,6	5085	10,9	248,8
13	18,6	7600	18,2	366,0	42,0	7125	14,2	322,1
14	30,8	7075	13,0	287,9	28,3	6270	16,2	366,5
15	31,5	5240	14,5	268,1	24,2	6335	16,9	253,4

Получение волокнистых суспензий основывалось на последовательном осуществлении процессов диспергирования (стадия роспуска) и фибриллирования (стадия размол) с использованием стандартного оборудования. Для этого распущенную волокнистую суспензию получали на дезинтеграторе БМ-3, а ее размол осуществляли на лабораторном ролле. Волокнистые суспензии, полученные из трех видов волокнистых полуфабрикатов, имели одинаковые концентрацию ($C = 1\%$) и степень помола 40°ШР .

Исследования проводили в три этапа.

На первом этапе изготавливали и испытывали образцы бумаги, отличающиеся композиционным составом по волокну (изменяли по плану Шеффе параметры X_1 – X_3), без использования проклеивающих веществ и электролита. Результаты исследования представлены в табл. 1.

На втором этапе в пробы волокнистых суспензий (250 см^3), отличающихся композиционным составом по волокну (изменяли по плану Шеффе параметры X_1 – X_3), вводили 1%-ную канифольную эмульсию, полученную на основе разработанного высокосмоляного МКП, и 1%-ный раствор электролита. Содержание МКП в каждой пробе являлось одинаковым и составляло 2% от абсолютно сухого волокна. Соотношение МКП : электролит было постоянным и составляло 1 : 2.

Проклеенные бумажные массы имели рН 6,5–7,5. Их использовали для изготовления образцов бумаги. Условия получения образцов бумаги, отличающихся композиционным составом

по волокну, и результаты их испытания представлены в табл. 2.

На третьем этапе изготавливали образцы бумаги, проклеенные импортным нейтральным аналогом ТМ в кислой среде (рН 4,8–5,2). Соотношение ТМ : электролит составляло 1 : 3. Условия получения образцов бумаги и результаты их испытания представлены в табл. 2.

В лабораторных условиях получали 15 видов проб волокнистых суспензий, отличающихся содержанием волокон X_1 – X_3 . Масса каждого образца бумаги составляла 2,500 г. При этом содержание каждого вида волокнистого полуфабриката по плану Шеффе, включающему 15 опытов, изменялось в установленном диапазоне таким образом, чтобы для каждой пробы волокнистой суспензии выполнялось условие $X_1 + X_2 + X_3 = 1,00$ долей ед.

Образцы бумаги имели массу одного метра квадратного 80 г/м^2 и отличались составом по волокну, видом используемой канифольной эмульсии (МКП или ТМ) и способами проклейки:

– в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах использовали разработанный высокосмоляной МКП и электролит при их соотношении 1 : 2;

– в кислой (рН 4,8–5,2) среде применяли нейтральный импортный аналог ТМ и электролит при их соотношении 1 : 3.

Разработанный высокосмоляной МКП и импортный нейтральный аналог ТМ использовали для получения 1%-ных канифольных эмульсий. Для этого исходные пастообразные продукты

МКП и ТМ, содержащие 50% и 70% сухих веществ соответственно, смешивали с расчетным количеством воды, имеющей температуру 60°C. Содержание канифольных эмульсий в волокнистых суспензиях было одинаковым и составляло 2% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.).

Для получения проклеивающих комплексов в каждую пробу волокнистой суспензии, содержащей равномерно распределенные в межволоконном пространстве частицы дисперсной фазы проклеивающего вещества (разработанного высокосмоляного МКП или импортного (нейтрального) аналога ТМ), добавляли необходимое количество 1%-ного раствора электролита (сульфата алюминия). Используемый раствор имел pH 4,30 и содержал положительно заряженные формы гидроксо соединений алюминия $Al(H_2O)_6^{3+}$ (85%), $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (10%) и $Al(H_2O)_4(OH)^{2+}$ (5%).

Сопоставительный анализ результатов исследования, представленных в табл. 1 и 2, свидетельствует о том, что качество образцов бумаги (A_i , B_i и C_i) зависит от их композиционного состава по волокну ($X_1 + X_2 + X_3$ и $Z_1 + Z_2 + Z_3$) и условий проклейки волокнистых суспензий.

При этом межволоконные силы связи по Скотту (D_i) изменяются в диапазонах, указанных в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что составы бумажных масс, полученные по условиям табл. 1 и 2, и способы их проклейки оказывают существенное влияние на свойства образцов бумаги (A_i , B_i и C_i) и межволоконные силы связи по Скотту (D_i). Следует отметить, что указанные диапазоны изменения A_i , B_i , C_i и D_i по условному принципу «минимальное значение – максимальное значение» характерны для разных составов бумажных масс (табл. 1–2), что не позволяет сделать однозначные выводы об эффективности

применения разработанного МКП и импортного аналога ТМ.

Положительные эффекты зависят, по нашему мнению, от композиционного состава бумажных масс по волокну. Поэтому научный и практический интерес представляют зависимости влияния композиционного состава бумажных масс по волокну на A_i , B_i , C_i и D_i в виде диаграмм «состав – свойство».

По данным табл. 1–3 получены адекватные полиномиальные уравнения влияния X_1 – X_3 на качество образцов бумаги (A_i , B_i , C_i и D_i):

$$A_i = 87,1X_1 + 104,5X_2 + 82,8X_3 + 10,8X_1X_2 + 2,2X_1X_3 + 26,6X_2X_3 + 27,2X_1X_3(X_1 - X_2) - 59X_1X_3(X_1 - X_3) - 65,9X_2X_3(X_2 - X_3) + 131,9X_1X_2(X_1 - X_2)^2 + 283,8X_1X_3(X_1 - X_3)^2 + 90X_2X_3(X_2 - X_3)^2 + 1685,1X_1^2X_2X_3 + 886,27X_1X_2^2X_3 - 1639,8X_1X_2X_3^2;$$

$$B_i = 8310X_1 + 9210X_2 + 5260X_3 - 1880X_1X_2 - 5020X_1X_3 - 100X_2X_3 - 6514,8X_1X_2(X_1 - X_2) - 1425,8X_1X_3(X_1 - X_3) - 18049X_2X_3(X_2 - X_3) - 10520X_1X_2(X_1 - X_2)^2 + 21942,1X_1X_3(X_1 - X_3)^2 - 27741X_2X_3(X_2 - X_3)^2 + 170017X_1^2X_2X_3 + 22492,9X_1X_2^2X_3 - 46399X_1X_2X_3^2;$$

$$C_i = 2,5X_1 + 1,5X_2 + 2,2X_3 + 2X_1X_2 + 1,4X_1X_3 - 2,2X_2X_3 + 7,476X_1X_2(X_1 - X_2) + 4,539X_1X_3(X_1 - X_3) + 6,675 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 8,01X_1X_2(x - y)^2 + 1,869X_1X_3(x - z)^2 + 15,219X_2X_3(y - z)^2 - 50,835X_1^2X_2X_3 + 22,149X_1X_2^2X_3 + 1,086X_1X_2X_3^2;$$

$$D_i = 532,5X_1 + 435,4X_2 + 258,7X_3 - 458,2X_1X_2 - 320X_1X_3 + 452,6X_2X_3 + 75,561X_1X_2(X_1 - X_2) - 407,98X_1X_3(X_1 - X_3) + 125,223X_2X_3(X_2 - X_3) + 111,339X_1X_2(X_1 - X_2)^2 + 417,588X_1X_3(X_1 - X_3)^2 - 1057,6X_2X_3(X_2 - X_3)^2 + 3879,42X_1^2X_2X_3 + 3540,26X_1X_2^2X_3 - 6493,3X_1X_2X_3^2.$$

Таблица 3

Диапазон изменения свойств образцов бумаги (A_i), (B_i) и (C_i) и межволоконных сил связи по Скотту (D_i) в зависимости от состава бумажных масс и способов их проклейки

Диапазон изменения свойств (минимальное значение – максимальное значение)			
Гидрофобность	Прочность	Влагопрочность (C_i), %	Межволоконные силы связи по Скотту (D_i), Дж/м ²
Впитываемость при одностороннем смачивании (A_i), г/м ²	Разрывная длина (B_i), м		
Исходные образцы бумаги (без использования химических веществ)			
87,1–105,8	5215–9210	1,3–3,7	258,7–532,5
Образцы бумаги, проклеенные <i>разработанным</i> высокосмоляным МКП			
18,6–39,8	4560–8990	7,1–17,9	177,3–410,1
Образцы бумаги, проклеенные <i>импортным</i> нейтральным аналогом ТМ			
24.2–49.4	5085–8720	8,4–16.9	198.4–366.5

На основании полученных уравнений в программе STATISTICA 6.0 были построены поверхности отклика. Результаты исследования влияния композиционного состава бумажных масс по волокну (использованы три вида волокнистых полуфабрикатов) на свойства исходных образцов бумаги (без использования химических веществ) представлены на следующих рисунках в виде диаграмм «Состав – свойство»: рис. 1 – для показателя гидрофобности (впитываемости при одностороннем смачивании (A_1)), г/м²; рис. 2 – для показателя прочности (разрывной длины (B_1)), м; рис. 3 – для показателя влагопрочности (C_1), %; рис. 4 – для показателя межволоконных сил связи по Скотту (D_1), Дж/м²

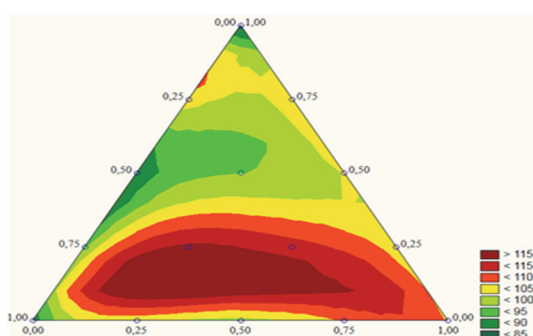


Рис. 1. Диаграмма «Состав – свойство (A_1)» для образцов бумаги по изменению их гидрофобности (впитываемости при одностороннем смачивании), г/м²

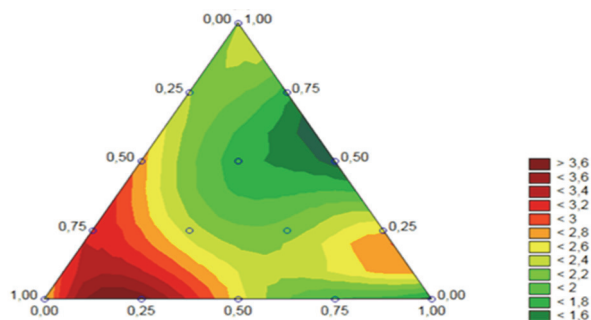


Рис. 2. Диаграмма «Состав – свойство (B_1)» для образцов бумаги по изменению их прочности (разрывной длины, м)

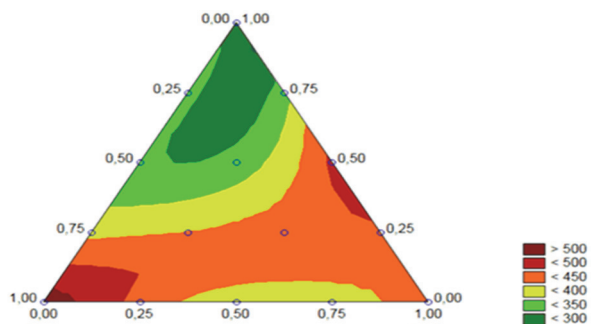


Рис. 3. Диаграмма «Состав – свойство (C_1)» для образцов бумаги по изменению их влагопрочности, %

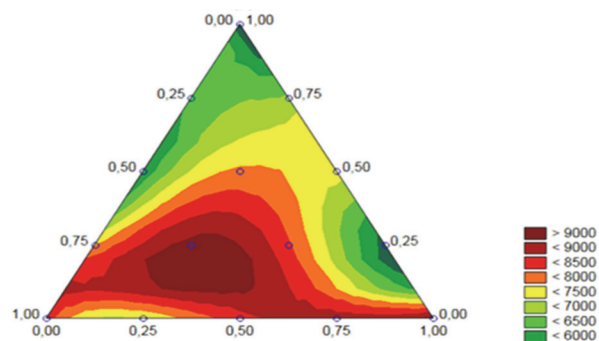


Рис. 4. Диаграмма «Состав – свойство (D_1)» для образцов бумаги по изменению межволоконных сил связи по Скотту, Дж/м²

Сопоставительный анализ диаграмм «Состав – свойство», представленных на рис. 1 – 4, демонстрирует влияние композиционного состава бумажных масс по волокну на свойства образцов бумаги: гидрофобность (рис. 1), прочность (рис. 2) и влагопрочность (рис. 3). При этом важное значение играют межволоконные силы связи в структуре бумаги (рис. 4).

Свойства образцов бумаги свидетельствуют об улучшении гидрофобности, прочности и влагопрочности при использовании разработанного высокосмоляного МКП вместо импортного аналога ТМ. Гидрофобность (A_i) снижается от $A_3 = (24,2–49,3)$ г/м² до $A_2 = (18,6–39,8)$ г/м². Прочность (разрывная длина (B_i)) повышается от $B_3 = (5085–8720)$ м до $B_2 = (4560–8990)$ м. Влагопрочность (C_i) возрастает от $C_3 = (8,4–16,9)\%$ до $C_2 = (7,1–17,9)\%$.

Улучшение качества образцов бумаги можно объяснить повышением межволоконных сил связи (D_i) в их структуре за счет смещения процесса проклейки из традиционного режима гомотокоагуляции (существующая технология при использовании импортного аналога ТМ) в более эффективный режим гетероадагуляции (предлагаемая технология при использовании разработанного высокосмоляного МКП). Подтверждением этому является увеличение межволоконных сил связи по Скотту (D_i) от $D_3 = (198,4–366,5)$ Дж/м² до $D_2 = (177,3–410,1)$ Дж/м². Следовательно, гидрофобность, прочность и влагопрочность образцов бумаги зависят от композиционного состава по волокну и условий применения проклеивающих веществ (разработанного высокосмоляного МКП в нейтральной среде (pH 6,5–7,5)) и импортного аналога ТМ в кислой среде (pH 4,8–5,2).

Эффективность процесса проклейки бумажных масс повышается в 1,7–2,1 раз за счет использования разработанного высокосмоляного МКП вместо импортного нейтрального аналога ТМ. Изменение структуры частиц дисперсной фазы модифицированных смоляных кислот за счет замены моноэтилцеллозольвмалеината

и малеинового ангидрида на моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$) способствует уменьшению частиц дисперсной фазы от 210–230 до 180–200 нм и повышению их электрокинетического потенциала от –70 до –25 мВ. Следствием этого является обеспечение протекания процесса проклейки в режиме гетероадагуляции, что сопровождается одновременным увеличением гидрофобности образцов бумаги на 15–20% и прочности на 7–10%.

Заключение. Изучено качество образцов бумаги, полученных из первичных (целлюлозы хвойных и лиственных пород деревьев) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов и содержащих в своей структуре проклеивающие комплексы (разработанные и традиционно применяемые).

Установленные зависимости влияния композиционного состава масс по волокну и условий их проклейки в кислой среде (использовали импортный нейтральный аналог ТМ) и нейтральной среде (применяли разработанный высокосмоляной МКП) на качество образцов бумаги позволили сделать следующие выводы:

– эффективность процесса проклейки повышается в 1,7–2,1 раза при смещении процесса проклейки из кислой среды в нейтральную;

– замена процесса проклейки в традиционном режиме гомокоагуляции на более эффективный режим гетероадагуляции позволяет максимально сохранить первоначальную прочность образцов бумаги даже при повышении доли макулатуры от 0,25 до 0,50 долей ед. (в 2 раза); об этом свидетельствует повышение межволоконных сил связи по Скотту от 366,6 до 410,1 Дж/м² (на 12%);

– изменение структуры частиц дисперсной фазы модифицированных смоляных кислот за счет замены моноэтилцеллозольмалеината и малеинового ангидрида на моноэфир малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$) способствует уменьшению частиц дисперсной фазы от 210–230 до 180–200 нм и повышению их электрокинетического потенциала от –70 до –25 мВ; следствием этого является обеспечение протекания процесса проклейки в режиме гетероадагуляции, что сопровождается одновременным увеличением гидрофобности образцов бумаги на 15–20% и прочности на 7–10%.

Список литературы

1. Фляте Д. М. Технология бумаги. М.: Лесная пром-сть, 1988. 440 с.
2. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
3. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
4. Гордейко С. А., Черная Н. В., Шишаков Е. П. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах // 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. СПб.: Политехника, 2006. Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. 499 с.
7. Шабиев Р. О., Смолин А. С. Анализ электрокинетических параметров бумажной массы. СПб.: СПб ГТУРП, 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. New York: Voith, 2002. 186 p.
11. Loretz A., Wetter N. Paper Testing and Process Optimization. Stockholm: L & Handbook, 2000. 218 p.
12. 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.
13. Копылов 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.
14. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона. СПб.: СПб ГТУРП, 2013. 151 с.

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

16. Ресурсосберегающая технология высококачественных видов бумаги и картона из вторичных волокнистых полуфабрикатов / Н. В. Черная [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2024. № 1 (277). С. 36–42.

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 kleyenykh 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 tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva* [Technology of pulp and paper production], vol. 2, The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood slabs. St. Petersburg, Politehnika 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., Koverninski 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. Kotitschke G. "Triple star" – The State of the Art and Most Efficient Production Line in the World for Woodfree Papers Cjfted. New York, Voith Publ., 2002. 186 p.

11. Loretzen A., Wetter N. *Paper Testing and Process Optimization*. Stockholm, L & Handbook Publ., 2000. 218 p.

12. 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, pp. 125–127.

13. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. The distribution of various forms of aluminum (III) and copper (II) in solutions and the scheme of the heteronuclear hydroxocomplex formation process. *Koordinatsionnaya khimiya* [Coordination chemistry], 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (In Russian).

14. Khovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer 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).

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

16. Chernaya N. V., Gordeyko S. A., German 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. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2024, no. 1 (277), pp. 36–42 (In Russian).

Информация об авторах

Дашкевич Светлана Аркадьевна – магистр технических наук, младший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.dawkevi4@gmail.com

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

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

Information about the authors

Dashkevich Svetlana Arkad'yevna – Master of Engineering, Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.dawkevi4@gmail.com

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), Senior 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

Поступила 15.06.2025

УДК 666.295.016.5

И. А. Левицкий, М. В. Дяденко, С. В. Струнец
Белорусский государственный технологический университет

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЛАНТАНСОДЕРЖАЩИХ БИОЦИДНЫХ ГЛАЗУРЕЙ

Изложены результаты синтеза и исследования свойств лантансодержащих полуфриттованных глазурей для керамических плиток, обладающих требуемым комплексом физико-химических характеристик, включая антибактериальную активность.

Синтез покрытий осуществляется в поликомпонентной сырьевой смеси, включающей доломит, стеклофритту и оксид лантана La_2O_3 в сочетании со следующими постоянными составляющими: полевой шпат, кварцевый песок, глина огнеупорная и каолин в установленном соотношении.

Глушеные качественные глазурные покрытия получены однократным обжигом продукции при температуре $1200 \pm 5^\circ\text{C}$ и продолжительности 60 ± 2 мин.

Определены зависимости декоративных, физико-химических и антибактериальных свойств от технологических факторов получения покрытий и их состава. Исследованы антибактериальные свойства в отношении тест-штаммов *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Изучены фазовые переходы в глазурных шихтах при их термической обработке. Исследованы фазовый состав и структура синтезированных покрытий во взаимосвязи с их физико-химическими свойствами.

Ключевые слова: полуфриттованная глазурь, белизна, блеск, температурный коэффициент линейного расширения, термостойкость, химическая устойчивость, растекаемость, износостойкость, антибактериальная активность.

Для цитирования: Левицкий И. А., Дяденко М. В., Струнец С. В. Особенности структуры и свойств лантансодержащих биоцидных глазурей // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 154–162.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-19.

I. A. Levitskii, M. V. Dyadenko, S. V. Strunets
Belarusian State Technological University

FEATURES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF LANTHANUM-CONTAINING BIOCIDAL GLAZES

The results of the synthesis and research of the properties of lanthanum-containing semi-frit glazes for ceramic tiles with the required range of physicochemical characteristics including antibacterial activity are presented.

The coatings are synthesized in a polycomponent raw material mixture including dolomite, glass frit and lanthanum oxide La_2O_3 in combination with the following permanent components: feldspar, quartz sand, refractory clay and kaolin in a determined ratio.

Crystallized high-quality glazes were obtained by single firing of products at a temperature of $1200 \pm 5^\circ\text{C}$ and a duration of 60 ± 2 min.

The dependences of the influence of technological factors for the production of coatings and their composition on decorative, physicochemical and antibacterial properties are determined. Their antibacterial properties were studied in relation to the test strains of *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Phase transitions in glaze mixtures during their heat treatment have been studied. The phase composition and structure of the synthesized coatings are research in relation to their physicochemical properties.

Keywords: semi-frit glaze, whiteness, gloss, temperature coefficient of linear expansion, heat resistance, chemical resistance, spreadability, wear resistance, antibacterial activity.

For citation: Levitskii I. A., Dyadenko M. V., Strunets S. V. Features of the structure and properties of lanthanum-containing biocidal glazes. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2005, no. 2 (295), pp. 154–162 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-19.

Введение. Актуальной задачей современного материаловедения является создание материалов, обеспечивающих антибактериальную защиту при сохранении декоративных и физико-химических свойств продукции. Особенно это актуально для керамических материалов, применяемых в зданиях и сооружениях учреждений здравоохранения, детских дошкольных и учебных заведений, фармацевтической и пищевой промышленности, спортивных сооружениях, общественных и жилых зданиях.

Для достижения высоких антибактериальных свойств исследовано применение добавок, содержащих оксиды серебра, меди, цинка, кобальта, молибдена, вольфрама и других металлов [1–10].

Ионы серебра обеспечивают наиболее выраженные антибактериальные свойства [11–13]. Весьма высокую биоцидность проявляет медь и ее соединения [14–17]. Это же характерно и для оксидов железа [18, 19]. Высокими биоцидными свойствами обладают оксиды WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 [20–24] и др. Известно, что комбинация ряда соединений придает высокую антибактериальность покрытиям за счет синергизма, реже наблюдается ее ослабление (потенционирование) [16].

Применяемые в настоящее время антибактериальные добавки наносятся микроскопическим слоем на сырую поверхность глазури и закрепляются обжигом. Сформированный поверхностный антибактериальный слой не обеспечивает длительную защиту вследствие истирающей нагрузки, вызванной интенсивным движением людского потока.

В литературе известны антибактериальные глазури для керамических изделий, содержащие в составе комплекса антибактериальных добавок La_2O_3 , вводимый в количестве 1–3 [25] и 5,2–6,4%¹ [26].

Основная часть. Целью работы явилось исследование индивидуального влияния оксида лантана (III) на свойства полуфриттованных глазурей для керамогранита.

В качестве основы для исследований использовалась многокомпонентная сырьевая смесь, содержащая, %: стеклофритта прозрачной глазури 15,0–22,5; доломит 20,0–32,5; оксид лантана технический 5,0–15,0 с шагом варьирования компонентов 2,5%. Постоянными составляющими, вводимыми общим количеством 45%, являлись полевой шпат, глинозем, кварцевый песок, каолин, глина огнеупорная в установленных при исследовании соотношениях, обеспечивающих формирование качественных покрытий.

Фритта, применяемая в качестве стеклообразующего компонента, синтезирована в системе $Na_2O - K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$, характеризовалась высоким содержанием CaO ,

что обеспечивало высокую степень кристаллизации покрытий. Составы синтезированных глазурей приведены на рис. 1.



Рис. 1. Составы синтезируемых биоцидных глазурей

Варка фритты производилась из технических сырьевых материалов, включающих буру, кварцевый песок, глинозем, мел, доломит, соду кальцинированную и поташ. Стеклогранулят получали плавлением смеси сырьевых материалов во вращающейся печи при температуре $1450 \pm 20^\circ C$ с последующей грануляцией расплава выливанием в холодную воду.

В качестве электролита в глазурную суспензию вводился триполифосфат натрия в количестве 0,2% сверх 100%. Влажность суспензии составляла 32–35%. Помол осуществлялся в лабораторной мельнице Speedy (Италия). Степень помола суспензии контролировалась остатком на сите № 0063 (9428 отв./см²), составляющем 0,3–0,6%. Суспензия выстаивалась перед нанесением в течение 3 сут. Рабочая плотность глазури составляла 1820–1850 кг/м³. Она наносилась на высушенную до влажности не более 2% керамическую основу полуфабриката керамогранита, и образцы обжигались в роликовой конвейерной печи марки FMS-2950 в производственных условиях ОАО «Керамин» при температуре $1200 \pm 5^\circ C$ и продолжительности процесса 60 ± 2 мин.

Визуальная оценка качества покрытий позволила установить, что составы, содержащие от 5,0 до 7,5% La_2O_3 , характеризовались полупрозрачностью ввиду недостаточной степени заглушенности. Более высокое глушение наблюдалось при содержании La_2O_3 в количестве 10,0–15,0%. Все покрытия обеспечивали равномерный разлив, обладали бархатистой матовостью и отсутствием дефектов.

Определение физико-химических свойств глазурных покрытий, включая термостойкость, химическую устойчивость, морозостойкость и

¹ Здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено массовое содержание, % (мас. %).

износостойкость, определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 27180–2019 «Плитки керамические. Методы испытаний» [27].

Значения блеска и белизны глазурей измерялись с помощью блескометра фотоэлектрического ФБ-2 (Россия). В качестве эталонов использовались пластинки из черного увиолевого стекла для измерения блеска и барита – для белизны. Погрешность определения составила $\pm 1\%$.

Показатели температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) определялись с применением горизонтального электронного дилатометра DIL 402 PC (Германия) по ГОСТ 10978–1983 «Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения» [28] с погрешностью $\pm 0,1 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Значения микротвердости получены при помощи прибора Wolpert Wilson (Германия) с погрешностью 1 МПа.

Фазовый состав покрытий исследовался на дифрактометре Д8 Advance (Германия) с погрешностью 0,5 град. с последующей расшифровкой дифрактограмм.

Процессы термических переходов, наблюдаемые при термообработке шихт глазурей, исследованы при помощи установки DSC 402 F3 (Германия) с погрешностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Структура глазурных покрытий изучалась с применением сканирующего лазерного микроскопа ConfotecMR350 3D (Республика Беларусь) с длиной волны 532 нм при комнатной температуре.

Микроскопические снимки с поверхностного глазурного слоя выполнялись при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония).

Антибактериальные свойства глазурей определялись в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск) в соответствии с ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

Полученные покрытия должны были отвечать требованиям ГОСТ 13996–2019 «Плитки керамические. Общие технические условия» [29].

Декоративные свойства глазури характеризовались значениями блеска, лежащими в пределах 12–16%, и обеспечивали покрытиям матовость и антискользкие свойства.

Белизна глазурей, содержащих от 5,0 до 7,5% La_2O_3 , составляла 26–43%, ее значения повышались с ростом вводимого оксида лантана (III), выполняющего роль глушителя, а при содержании 10,0–15,0% – повышались до 32–61%. Зависимости белизны глазурей от содержания La_2O_3 , введенного взамен доломитовой муки, приведены на рис. 2.

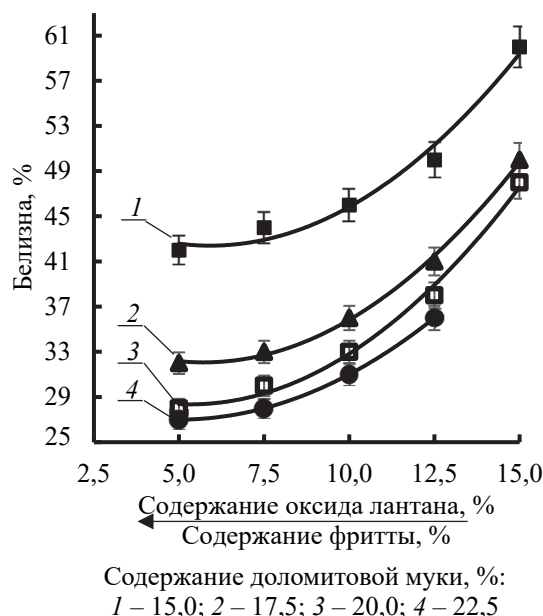


Рис. 2. Зависимости белизны глазурных покрытий от содержания оксида лантана, введенного взамен фритты, при постоянном количестве доломитовой муки

ТКЛР покрытий является важным показателем, определяющим согласованность стекловидного слоя глазури и керамической основы, значения ТКЛР которой составляют $(74,3–76,2) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Синтезированные покрытия характеризовались значением ТКЛР, находящимся в интервале $(69,7–75,1) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$, и с ростом содержания La_2O_3 , вводимого взамен фритты, эти значения незначительно повышались по экспоненциальной зависимости, что представлено на рис. 3. Более существенное влияние на изменение ТКЛР оказывало количество доломита в исходной сырьевой смеси.

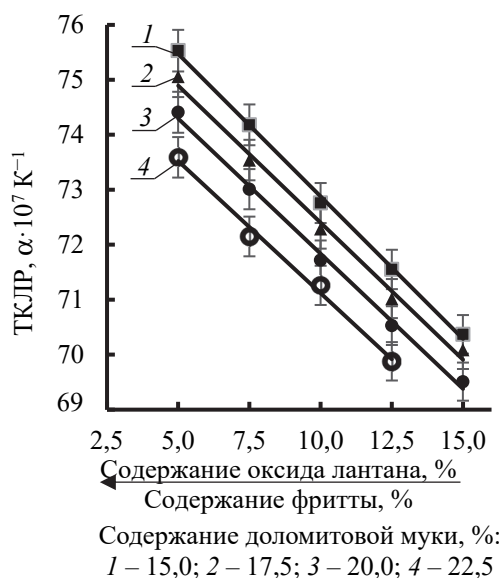


Рис. 3. Зависимости ТКЛР глазурных покрытий от содержания оксида лантана, введенного взамен фритты, при постоянном количестве доломитовой муки

Стеклофритта, значения ТКЛР которой составляли $(63,2-63,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, оказывала незначительное влияние на эту характеристику.

Показатели микротвердости исследованных глазурных составов находились в интервале 5412–6053 МПа. La_2O_3 , вводимый взамен фритты, обеспечивал некоторый рост данных характеристик, что может быть связано с повышением прочности химических связей в стеклах с ростом процесса кристаллизации, вызванного увеличением содержания La_2O_3 .

По физико-химическим свойствам синтезированные покрытия отвечали требованиям ГОСТ 13996. По износостойкости они относились к классу 3, а по химической устойчивости – к классу GA. Морозостойкость покрытий составляла более 100 циклов, по устойчивости к образованию пятен отвечали классу 3В, термостойкость покрытий составляла 150°C.

Характеристики свойств глазурей оптимальной области составов приведены в таблице.

Разработанные глазури обладали высокой антибактериальной активностью, о чем свидетельствуют представленные в таблице значения.

Производственные составы, используемые на ОАО «Керамин», характеризуются по отношению к штамму *Escherichia coli* ATCC 8739 показателями значений $(0,52-0,60) \pm 0,1$ и $(0,40-0,56) \pm 0,1$ к штамму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Это свидетельствует о высоких бактерицидных свойствах синтезированных глазурей.

Рентгенофазовым анализом покрытий установлено наличие кристаллических фаз оксида лантана La_2O_3 (0,341; 0,298; 0,228 нм) и анортита $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ (0,404; 0,320; 0,318 нм).

Содержание кристаллической фазы La_2O_3 возрастает при повышении его содержания в составе покрытий. Установлено, что он присутствует в виде реликтовых зерен. Количество анортитовой составляющей определялось содержанием доломитовой муки, а также фритты в связи с высоким содержанием CaO в их составах (соответственно, 31,5 и 42,8% по массе).

Дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) определены фазовые превращения, наблюдаемые в сырьевых шихтах при их термообработке, проводимой в интервале температур от 20 до 1250°C.

В ходе исследований установлено, что при длительном хранении La_2O_3 марки ЛаО-Л происходит поглощение влаги из помещения, а также воздействие углекислого газа из атмосферного воздуха, что вызывает потери при прокаливании La_2O_3 , составляющие 15,3–16,1%. Это необходимо учитывать при составлении шихт полуфриттованных глазурей.

Кривые ДТА оксида лантана (III) и шихт глазурей приведены на рис. 4.

Как следует из рис. 4, на кривой ДСК оксида лантана (III) фиксируются следующие процессы: глубокий эндотермический эффект с минимумом при 384°C обусловлен превращением $\text{La}(\text{OH})_3$, образующимся при его хранении под действием влаги воздуха, в гидроксид оксид лантана (LaOOH) [30] по реакции $2\text{La}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{LaOOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Минимум на кривой ДСК при 531,1°C связан с разложением LaOOH и образованием La_2O_3 по реакции $2\text{LaOOH} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Окисление части La_2O_3 до La_2O_5 обусловлено неглубоким эндотермическим эффектом при 797,3°C.

Характеристики физико-химических и антибактериальных свойств лантасодержащих глазурей оптимальной области составов

Показатели	Значения свойств
Содержание La_2O_3 , %	10,0–12,5
Блеск покрытий, %	10–12
Белизна покрытий, %	53–64
ТКЛР глазурей, $\alpha \cdot 10^7 \text{ K}^{-1}$	70,4–71,3
Микротвердость, МПа	5620–5840
Термостойкость, °C	150
Химическая устойчивость, класс	Класс GA
Морозостойкость, циклы	100
Износостойкость, степень	3 (средняя)
Устойчивость к образованию пятен	Класс 3В
Антибактериальная активность к тест-штаммам:	
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739	$(1,2-1,4) \pm 0,1$
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538	$(0,68-0,82) \pm 0,1$

На рис. 4 также приведены кривые ДСК глазурей составов 3 и 5, содержащих соответственно 7,5 и 12,5% La_2O_3 .

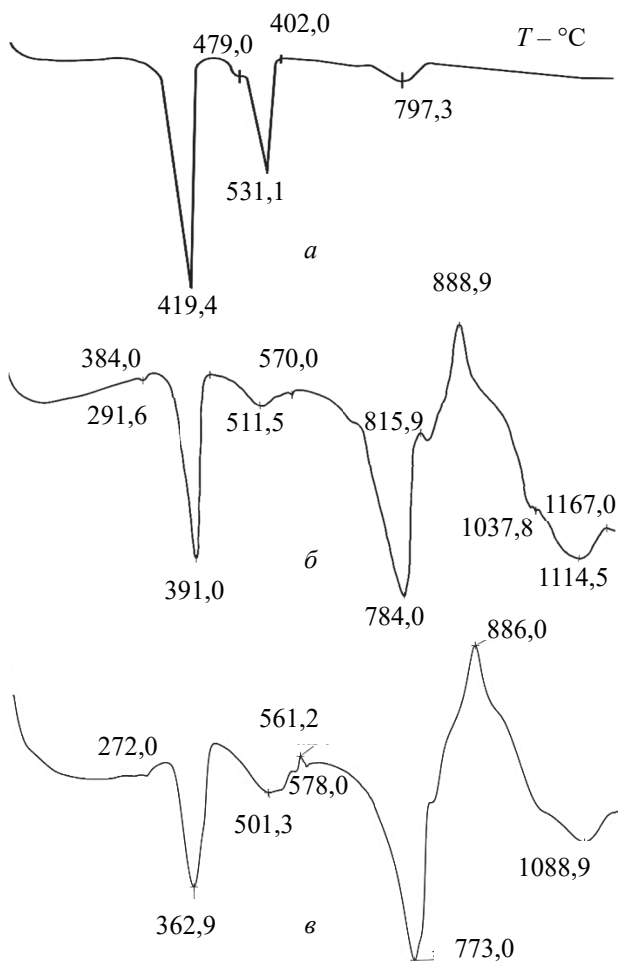


Рис. 4. ДСК оксида лантана (а) и шихт полуфриттованных глазурей, содержащих La_2O_3 в количестве 7,5 (б) и 12,5 (в)

Эндоэффекты малой интенсивности с минимумами при 291,6 и 272 °С обусловлены выделением межслойной и молекулярной воды из глинистых минералов, входящих в состав глазури [31]. Глубокие эндотермические эффекты на кривых глазурных шихт при 362,9 и 391 °С вызваны разложением гидроксида лантана с образованием LaOOH , а при 511,5 и 501,3 °С – $\text{La}(\text{OH})_3$.

Присутствующий эндоэффект небольшой интенсивности при максимальном содержании La_2O_3 характеризует его окисление до La_2O_5 со смещением в сторону более низких температур по сравнению с кривой нагревания оксида лантана (III). Эндоэффекты небольшой интенсивности при 570 и 578 °С связаны с полиморфными превращениями кварца. Глубокие эндоэффекты на кривых с минимумом при 784 и 773 °С вызваны разложением доломита с образованием MgO и CaCO_3 . Разложение CaCO_3 фиксируется эндотермическими эффектами при 784,0 и 773,0 °С. Рост тем-

пературы декарбонизации обусловлен повышением содержания доломита.

Экзотермический эффект с максимумом при 888,9 °С (содержание 7,5% La_2O_3) и 886,0 °С (содержание 12,5% La_2O_3) обуславливает кристаллизацию анортита.

Плавнение фритты зафиксировано неглубокими эндоэффектами с минимумами при 1037,9 и 1025 °С. Плавнение других составляющих глазури также обусловлено эндоэффектами, минимум которых соответствует 1114,5 и 1088,9 °С.

На рис. 5 приведены результаты исследования структуры полуфриттованных методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановской спектроскопии).

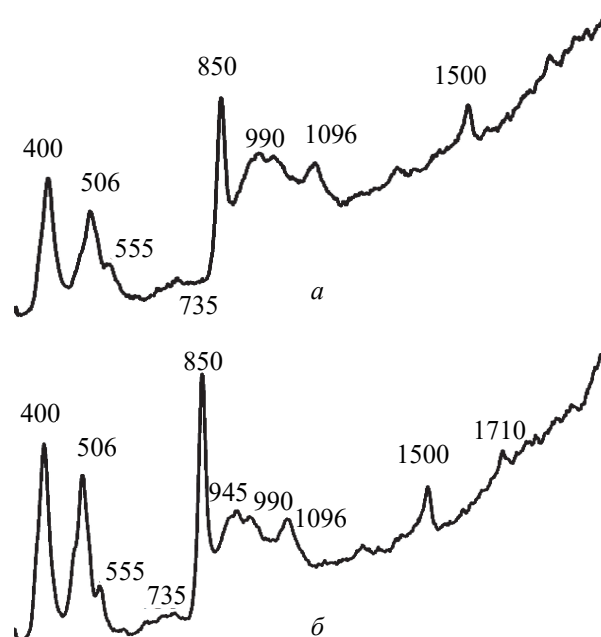


Рис. 5. Спектры КР глазурных покрытий составов 3 и 5, содержащих La_2O_3 в количестве 7,5 (а) и 12,5 (б)

Полосы пропускания в диапазоне 900–1100 cm^{-1} обусловлены валентными колебаниями связей Si–O кремнекислородной составляющей стекловидной фазы. Она представлена тетраэдрическими единицами $[\text{SiO}_4]$ различной степени связности (преимущественно Q_2 , Q_3 , Q_4) и асимметричными валентными колебаниями связи В–О в составе тетраэдров $[\text{BO}_4]$.

Наличие нескольких видов кремнекислородных тетраэдров Q_n (где n изменяется в пределах от 0 до 4 и указывает на количество мостиковых атомов кислорода) свидетельствует о значительном количестве структурных разрывов, вызванных наличием в составе опытных стекол оксидов щелочных и щелочноземельных металлов [32]. При этом интенсивность указанных пиков не изменяется с ростом содержания оксида лантана от 7,5 до 12,5%.

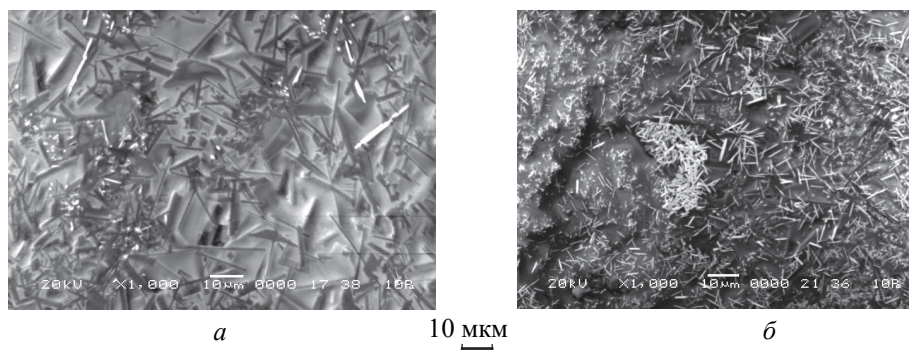


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки глазурного покрытия, содержащего 7,5 % (а) и 12,5 % (б) La_2O_3

Основные изменения наблюдаются в низко- и среднечастотной областях спектра и связаны, по нашему мнению, с различной долей кристаллической составляющей в исследуемых глазурях.

Наличие кристаллической фазы La_2O_3 подтверждается наиболее выраженными пиками с максимумами при 400, 506 и 850 см^{-1} . Интенсивность их возрастает пропорционально содержанию оксида лантана в исследуемых глазурях [33].

Электронно-микроскопические снимки глазурей составов, содержащих 7,5 и 12,5% La_2O_3 , приведены на рис. 6.

Характерной особенностью покрытий, содержащих 7,5% La_2O_3 , является наличие пластинчатых кристаллических образований с размером от 7,5 до 25 мкм, расположенных неравномерно по поверхности глазури. Стекловидная фаза составляет 31–35% от общей площади покрытия. Кристаллические образования по-разному ориентированы на поверхностном слое. Газовые включения незначительны.

С ростом содержания La_2O_3 до 12,5% характер поверхности глазурного слоя изменяется. Здесь отмечается формирование более мелких пластинчатых образований с размером 3–10 мкм. Количество стекловидной фазы снизилось до 25–27% площади покрытия. Кристаллические образования также расположены неравномерно.

Заключение. В процессе исследования установлена возможность получения полуфриттованных глазурных покрытий для керамогранита

с использованием в качестве добавки La_2O_3 в количестве от 7,5 до 12,5%. При этом формируются полуглазурные покрытия при количестве La_2O_3 от 7,5 до 10,0%, дальнейшее увеличение количества La_2O_3 приводит к формированию глушенных покрытий с высокой заглушенностью и укрывистостью. Сформированные покрытия обеспечивают матовую, бархатистую текстуру с выраженными антискользящими характеристиками.

Введение оксида лантана (La_2O_3) в состав глазурей приводит к ряду существенных изменений. Отмечается повышение белизны глазурей при одновременном снижении их блеска. Также наблюдается снижение коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) покрытия и увеличение его микротвердости. Эти эффекты указывают на формирование покрытия с выраженными структурными особенностями.

Лантаносодержащие глазури обладают высокой антибактериальной активностью в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 и *Escherichia coli* ATCC 8739.

Проведенные на ОАО «Керамин» опытные исследования покрытия подтверждают возможность использования составов на действующем производстве, что обеспечивается наличием необходимого технологического оборудования и требует приобретения нужных сырьевых материалов и отработки технологических режимов.

Список литературы

1. Antibacterial activity of MgO nanoparticles based on lipid peroxidation by oxygen vacancy / K. Krishnamoorthy [et al.] // J. Nanopart Res. 2012. Vol. 14. P. 1063.
2. Morphology-dependent bactericidal activities of Ag/CeO₂ catalysts against Escherichia coli / L. Wang [et al.] // J. Inorg Biochem. 2014. Vol. 135. P. 45–53.
3. Ozcan S., Acikbas G., Acikbas N. C. Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surface // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 438, no. 30. P. 136–146.
4. Thongsuriwong K., Amornpitoksuk P., Suwanboon S. Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method // Adv. Powder. Technol. 2013. Vol. 24, no. 1. P. 275–280.
5. Akhavan O., Ghaderia E. Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts // Surf. Coat. Technol. 2020. Vol. 205, no. 1. P. 219–223.

6. Acikbas G., Acikbas N. C. Copper oxide- and copper-modified antibacterial ceramic surfaces // *J. Am. Ceram. Soc.* 2022. Vol. 105. P. 873–887.
7. Improved high temperature stability of anatase TiO₂ photocatalysts by N, F, P dropping / R. Fagan [et al.] // *Mater. Des.* 2016. Vol. 96, no. 15. P. 44–53.
8. X-ray absorption fine structure analysis of Ag and Zn in the glaze of anti-bacterial ceramics / Y. Kato [et al.] // *Mater. Res. Soc. Jpn.* 2008. Vol. 33, no. 4. P. 60–65.
9. Antibacterial behavior of copper glazes: effect of copper (II) oxide concentrations and sintering atmospheres / J. □. Choi [et al.] // *J. Korean Ceram. Soc.* 2021. Vol. 58, no. 3. P. 287–296.
10. Colomban P., Schreiber □. D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass // *J. Raman Spectrosc.* 2005. Vol. 36, no. 9. P. 884–890.
11. Букина Ю. А., Сергеева Е. А. Антибактериальные свойства и механизм действия наночастиц и ионов серебра // *Вестник Казан. технол. ун-та.* 2012. Т. 14, № 5. С. 170–172.
12. Taylor P. L., Ussher A. L., Burrell R. E. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings. Part 1: Chemical and biological properties // *Biomaterials.* 2005. Vol. 35, no. 26. P. 7221–7229. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.040>.
13. Silvelnanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection / F. Furno [et al.] // *J. Antimicrob. Chemother.* 2004. Vol. 54, no. 6. P. 1019–1024. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh478>.
14. Веселовский А. В. Исследование механизма взаимодействия ионов меди с бактериями *Escherichia coli*: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.02. М., 2019. 19 с.
15. Grass G., Rensing C., Solioz M. Copper as Antimicrobial surface // *Appl. Environ. Microbiol.* 2011. Vol. 77, no. 5. P. 1541–1547. <https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10>.
16. Contact killing of bacteria on copper is suppressed if bacterial-metal contact is prevented and is induced on iron by copper ions / S. Mathews [et al.] // *Appl. Environ. Microbiol.* 2013. Vol. 79, no. 8. P. 2605–2611. <https://doi.org/10.1128/AEM.03608-12>.
17. Левицкий И. А., Шиманская А. Н. Металлизированные глазурные покрытия для керамогранита, обладающие биоцидными свойствами // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология.* 2018. № 2. С. 132–139.
18. One-step fabrication of magnetic γ -Fe₂O₃ / Polyrhoolanine nanoparticles using in situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties / □. Kong [et al.] // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 6735–6737. <https://doi.org/10.1039/C0CC000767>.
19. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on *Staphylococcus aureus* / N. Tran [et al.] // *Int. J. Nanomed.* 2010. Vol. 5. P. 277–283. <https://doi.org/10.2147/ijn.s.9220>.
20. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surfaces / C. Zolljrank [et al.] // *Mater. Sci. Eng., C.* 2021. Vol. 32, no. 1. P. 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.09.010>.
21. Robust antibacterial activity of tungsten oxide (WO₃-x) nanodots / G. Duan [et al.] // *Chem. Res. Toxicol.* 2019. Vol. 32, no. 7. P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00399>.
22. Kumar A., Pandey G. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity // *Am. J. Appl. Ind. Chem.* 2017. Vol. 3, no. 3. P. 38–42. <https://doi.org/10.11648/j.ajn.20170304.12>.
23. Enhanced photocatalytic activity of V₂O₅ nanorods for the photodegradation of organic dyes: a detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity / S. K. Jayaraj [et al.] // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018. Vol. 85. P. 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.006>.
24. Левицкий И. А., Дяденко М. В., Кучерова Д. В. Влияние оксидов металлов переменной валентности на физико-химические и антибактериальные свойства полуфриттованных глазурей // *Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2024. Т. 60, № 3. С. 254–264. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-254-264>.
25. Керамическая глазурь с композитной антибактериальной функцией: пат. 105731801А Китай / □uang Qunhao. Оpubл. 06.07.2016. URL: [https://patents.google.com/patent/CN105731801/en?g=\(antibacterial+glaze+La2O3\)&.patents=fase&og=antibacterial+glaze+La2O3](https://patents.google.com/patent/CN105731801/en?g=(antibacterial+glaze+La2O3)&.patents=fase&og=antibacterial+glaze+La2O3) (дата обращения: 16.10.2024).
26. Антибактериальная глазурь, содержащая экстракт традиционной китайской медицины: пат. 105503162А Китай / □uang Qunhao. Оpubл. 20.04.2016. URL: [https://patents.google.com/patent/CN105503162A/en?g=\(antibacterial+glaze+La2O3\)&.patents=fase&og=page=1](https://patents.google.com/patent/CN105503162A/en?g=(antibacterial+glaze+La2O3)&.patents=fase&og=page=1) (дата обращения: 16.10.2024).
27. Плитки керамические. Методы испытаний: ГОСТ 27180–2019. М.: Стройиздатинформ, 2019. 58 с.
28. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения: ГОСТ 10978–83. М.: Изд-во стандартов, 1983. 10 с.
29. Плитки керамические. Общие технические условия: ГОСТ 13996–2019. М.: Стандартиформ, 2019. 36 с.
30. Химическая энциклопедия / редкол.: И. Л. Кнунянц [и др.]. М.: Советская Энциклопедия, 1990. Т. 2. 671 с.
31. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова [и др.]. Л.: Недра, 1974. 399 с.

32. Исследование щелочноземельных боросиликатных стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния / Л. А. Неволина [и др.] // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47, № 1. С. 29–36. DOI: 10.31857/S0132665121010091.

33. Deera A. V., Murugasen P., Sagadevan S. A study of the structural, spectroscopic, and dielectric properties of La₂O₃ doped borate glass // J. Mater. Sci. Mater Electron. 2017. Vol. 28, no. 6. P. 10780–10784. DOI: 10.1007/s 10854–017–6855–0.

References

1. Krishnamoorthy K., Manivanan G., Kim S. J., Jeyasubramanian K., Premanathan M. Antibacterial activity of MgO nanoparticles based on lipid peroxidation by oxygen vacancy. *J. Nanopart Res.*, 2012, vol. 14. P. 1063.
2. Wang L., Qie Q., Yu Y., Sun L., Liu S., Zhang C., Qie L. Morphology-dependent bactericidal activities of Ag/CeO₂ catalysts against Escherichia coli. *J. Inorg Biochem.*, 2014, vol. 135, pp. 45–53.
3. Ozcan S., Acikbas G., Acikbas N. C. Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surface. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, vol. 438, no. 30, pp. 136–146.
4. Thongsuriwong K., Amornpitoksuk P., Suwanboon S. Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method. *Adv. Powder. Technol.*, 2013, vol. 24, no. 1, pp. 275–280.
5. Akhavan O., Ghaderia E. Cu and CuO nanoparticles immobilized by silica thin films as antibacterial materials and photocatalysts. *Surf. Coat. Technol.*, 2020, vol. 205, no. 1, pp. 219–223.
6. Acikbas G., Acikbas N. C. Copper oxide- and copper-modified antibacterial ceramic surfaces. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, vol. 105, pp. 873–887.
7. Fagan R., McCormack D. E., Pinder S. J., Pillai S. C. Improved high temperature stability of anatase TiO₂ photocatalysts by N, F, P doping. *Mater. Des.*, 2016, vol. 96, no. 15, pp. 44–53.
8. Kato, Isu N., Yamazaki S., Nakahira A., Numako C., Saito N., Takai O. X-ray absorption fine structure analysis of Ag and Zn in the glaze of anti-bacterial ceramics. *Mater. Res. Soc. Jpn.*, 2008, vol. 33, no. 4, pp. 60–65.
9. Choi J. Q., Kim J. Q., Qian K. S., Kim U. S. Antibacterial behavior of copper glazes: effect of copper (II) oxide concentrations and sintering atmospheres. *J. Korean Ceram. Soc.*, 2021, vol. 58, no. 3, pp. 287–296.
10. Colomban P., Schreiber Q. D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. *J. Raman Spectrosc.*, 2005, vol. 36, no. 9, pp. 884–890.
11. Bukina Yu. A., Sergeeva E. A. Antibacterial properties and mechanism of action of silver nanoparticles and ions. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol. 14, no. 5, pp. 170–172 (In Russian).
12. Taylor P. L., Ussher A. L., Burrell R. E. Impact of heat on nanocrystalline silver dressings. Part 1: Chemical and biological properties. *Biomaterials*, 2005, vol. 35, no. 26, pp. 7221–7229. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.040>.
13. Furno F., Morley K.S., Wong B., Sharp B.L., Arnold P.L., Qowdle S.M., Bayston R., Brown P. D., Winship P.D., Reid Q.J. Silvernanoparticles and polymeric medical devices: a new approach to prevention of infection. *J. Antimicrob Chemother*, 2004, vol. 54, no. 6, pp. 1019–1024. <https://doi.org/10.1093/jac/dkh478>.
14. Veselovskiy A. V. *Issledovaniye mekhanizma vzaimodeystviya ionov medi s bakteriyami Escherichia coli. Avtoreferat dissertatsii kandidata biologicheskikh nauk* [Study of the mechanism of interaction of copper ions with Escherichia coli bacteria. Abstract of thesis PhD (Biological)]. Moscow, 2019. 19 p. (In Russian).
15. Grass G., Rensing C., Solioz M. Copper as Antimicrobial surface. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2011, vol. 77, no. 5, pp. 1541–1547. <https://doi.org/10.1128/AEM.02766-10>.
16. Mathews S., Qans M., Mücklich F., Solioz M. Contact killing of bacteria on copper is suppressed if bacterial-metal contact is prevented and is induced on iron by copper ions. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2013, vol. 79, no. 8, pp. 2605–2611. <https://doi.org/10.1128/AEM.03608-12>.
17. Levickiy I. A., Shimanskaya A. N. Metalized glaze coatings for porcelain tiles with biological properties. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2018, no. 2, pp. 132–139 (In Russian).
18. Kong Q., Kong J., Song J., Jang J. One-step fabrication of magnetic γ -Fe₂O₃ / Polyrhoolanine nanoparticles using in situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties. *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, pp. 6735–6737. <https://doi.org/10.1039/C0CC000767>.
19. Tran N., Mir A., Mallik D., Sinha A., Nayar S., Webster T. J. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on Staphylococcus aureus. *Int. J. Nanomed.*, 2010, vol. 5, pp. 277–283. <https://doi.org/10.2147/ijn.s.9220>.
20. Zolljrank C., Gutbrod K., Wechsler P., Guggenbichler J.P. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surfaces. *Mater. Sci. Eng., C.*, 2021, Vol. 32, no. 1, pp. 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.09.010>.

21. Duan G., Chen L., Jing Z., Luna P. D., Wen L., Zhang L., Zhao L., Xu J., Li Z., Yang Z., Zhou R. Robust antibacterial activity of tungsten oxide ($\text{WO}_3\text{-x}$) nanodots. *Chem. Res. Toxicol.*, 2019, vol. 32, no. 7, pp. 1357–1366. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.8b00399>.
22. Kumar A., Pandey G. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity. *Am. J. Appl. Ind. Chem.*, 2017, vol. 3, no. 3, pp. 38–42. <https://doi.org/10.11648/j.ajn.20170304.12>.
23. Jayaraj S. K., Sadishkumar V., Thirumurugan A., Paramasivam T. Enhanced photocatalytic activity of V_2O_5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: a detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2018, vol. 85, pp. 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.06.006>.
24. Levitsky I. A., Dyadenko M. V., Kucheryova D. V. The influence of variable valence metal oxides on the physicochemical and bacterial properties of semi-fritted glazes. *Vestsi Natsyyanal' nay akademii navuk Belarusi* [News of the National Academy of Sciences of Belarus], series of Chemical sciences, 2024, vol. 60, no. 3, pp. 254–264. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-3-254-264> (In Russian).
25. Qunhao □. Ceramic glaze with a composite antibacterial function. Patent China 105731801A, 2016.
26. Qunhao □. Antibacterial glaze containing an extract of traditional Chinese medicine. Patent China 105503162A, 2016.
27. GOST 27180–2019. Ceramic tiles. Testing methods. Moscow, Stroyizdatinform Publ., 2019. 58 p. (In Russian).
28. GOST 10978–83. Inorganic glass and glass-crystalline materials. Method for determining the temperature coefficient of linear expansion. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1983. 10 p. (In Russian).
29. GOST 13996–2019. Plitki keramicheskie. General technical conditions. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 36 p. (In Russian).
30. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia] / ed. I. L. Knunyants, N. S. Zefirov, N. N. Kulov. Moscow, Sovetskaya Entsiklopediya Publ., 1990, vol. 2, 671 p. (In Russian).
31. Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. L. *Termicheskiy analiz mineralov i gornykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad, Nedra Publ., 1974. 399 p. (In Russian).
32. Nevolina L. A., Koroleva O. N., Tyurnina N. G., Tyurnina Z. G. Study of alkaine earth borosilicate glasses by Raman spectroscopy. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and Chemistry of Glass], 2021, vol. 47, no. 1, pp. 29–36. DOI: 10.31857/S0132665121010091 (In Russian).
33. Deera, A. V., Murugasen P., Sagadevan S. A study of the structural, spectroscopic, and dielectric properties of La_2O_3 doped borate glass. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 2017, vol. 28, no. 6, pp. 10780–10784. DOI 10.1007/s 10854–017–68.

Информация об авторах

Левицкий Иван Адамович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии стекла, керамики и вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

Дяденко Михаил Васильевич – кандидат технических наук, доцент, начальник научно-исследовательской части. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: dyadenko@belstu.by

Струнец Светлана Владимировна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: strunets_vv_svetlana@mail.ru

Information about the authors

Levitskii Ivan Adamovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Glass, Ceramics and Binding materials Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

Dyadenko Mikhail Vasil'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, □ead of the Research Department. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko@belstu.by

Strunets Svetlana Vladimirovna – student, Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: strunets_vv_svetlana@mail.ru

Поступила 11.07.2025

ГЕОЭКОЛОГИЯ

GEOECOLOGY

УДК 666.198

И. М. Терещенко, И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛОЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫХ ПЛИТ НА ОСНОВЕ ОТСЕВОВ ДРОБЛЕНИЯ ГРАНИТОИДНЫХ ПОРОД РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

В ходе исследований, проводимых на кафедре технологии стекла, керамики и вяжущих материалов БГТУ, разработан инновационный технологический процесс производства теплоизоляционных плит на основе дисперсных фракций отсевов дробления гранитоидных пород РУПП «Гранит». Обобщен опыт работы белорусских предприятий – производителей штапельного волокна. Определены характерные проблемы, которые следует решать: необходимость возврата отходов в производственный цикл; снижение объемов выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду; снижение потерь связующего на основе фенолформальдегидных смол. Проработаны и приняты основные решения, обеспечивающие инновационность предлагаемой технологии производства теплоизоляционных плит: в качестве основного сырья используется фракция менее 0,63 мм отсевов дробления гранитоидных пород РУПП «Гранит»; в целях достижения требуемых характеристик расплава в шихту вводятся плавни (доломит и доменный шлак); осуществляется полный возврат всех видов твердых отходов в производство; организуется замкнутый цикл водопотребления; для получения расплавов используется электрическая плавильная печь (КПД > 70%); процессы формирования волокна и введение в него связующего разделены во времени и пространстве; для сушки ковра применяется высокочастотное электрическое поле (РЧ-туннель). Данные решения позволяют исключить выбросы в окружающую среду, резко сократить потери связующего, а также снизить расход энергии.

Ключевые слова: гранитоиды, отсева дробления, плавление шихты, штапельное волокно, формирование ковra, сушка, резка.

Для цитирования: Терещенко И. М., Войтов И. В. Особенности организации производства теплозвукоизоляционных плит на основе отсевов дробления гранитоидных пород Республики Беларусь // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 2 (295). С. 163–168.
DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-20.

I. M. Tereshchenko, I. V. Voitau

Belarusian State Technological University

FEATURES OF THE ORGANIZATION OF PRODUCTION OF HEAT AND SOUND INSULATION BOARDS BASED ON CRUSHED GRANITOID ROCKS OF THE REPUBLIC OF BELARUS

During the work carried out at the Department of Glass, Ceramics and Binding Materials Technology of BSTU, an innovative technological process for the production of heat-insulating boards based on dispersed fractions of granitoid crusher screenings of RUPE Granit has been developed. The experience enterprises of the Republic of Belarus – producers of staple fiber has been summarized. The typical problems that need to be solved have been identified: the need to return waste to the production cycle; reduction of emissions into the environment; reduction of losses of binder based on phenol-formaldehyde resins. The main decisions have been developed and adopted to ensure the innovativeness of the proposed technology for the production of heat-insulating boards: the fraction <0.63 mm of crushed granitoid rock screenings of RUPE Granit is used as the main raw material; in order to ensure the required characteristics of the melt, fluxes are introduced into the batch: dolomite and blast furnace slag; a complete return of all types of solid waste to production is carried out; a closed cycle of water consumption is organized; an electric melting furnace (efficiency > 70%, low emissions) is used to obtain melts; the processes

of fiber formation and the introduction of a binder into it are separated in time and space, which reduces the volume of emissions into the environment and the consumption of a binder; a high-frequency electric field is used to dry the carpet, which eliminates emissions into the environment and reduces binder losses.

Keywords: granitoids, crushing screenings, charge melting, staple fiber, carpet formation, drying, cutting.

For citation: Tereshchenko I. M., Voïtau I. V. Features of the organization of production of heat and sound insulation boards based on crushed granitoid rocks of the Republic of Belarus. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology*, 2025, no. 2 (295), pp. 163–168 (In Russian).

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-295-20.

Введение. Сокращение мировых запасов невозобновляемых источников энергии, рост их стоимости привели к необходимости решения проблемы энергосбережения при строительстве зданий, конструкций и тепловых сетей.

Одним из основных путей ее решения является использование эффективных теплоизоляционных материалов (ТИМ), позволяющих существенно снизить массу сооружений при возведении, а также сократить потребление энергии в ходе их эксплуатации.

Особый интерес для строительства представляют ТИМ на основе горных пород, как правило базальтов, обладающих рядом преимуществ перед аналогами. В ассортименте растет производство эффективных базальтовых изделий: плит на синтетическом связующем повышенной жесткости, с вертикальной ориентацией волокон и др.

Основная часть. Объем потребляемых в Республике Беларусь минераловатных изделий на основе базальтовых пород составляет до 85 000 т/год, т. е. 2/3 от общего объема потребления ТИМ. В то же время объем ввозимых в страну ТИМ – около 60 000 т/год. Основным поставщиком изделий из каменной ваты на белорусский рынок выступает Россия (до 75%) в лице корпорации «Технониколь».

По статистическим данным 2021 г., на одного жителя Республики Беларуси приходилось 8,9 кг каменной (базальтовой) ваты, аналогичный показатель для Польши – 13,7 кг, России – 15,6 кг, Чехии – 21,1 кг. Таким образом, в Республике Беларусь отмечено отставание по объемам потребления минераловатной продукции в сравнении с соседями.

Основным производителем теплоизоляционных плит в стране является ОАО «Гомельстройматериалы», которое в то же время выступает и как крупный экспортер своей продукции с объемом экспортной квоты до 25 тыс. т/год.

Ключевыми потребителями минеральной каменной ваты в региональном разрезе являются Минск и Минская область, они же потребляют до 90% объема импорта, будучи наиболее развитыми в экономическом плане, в том числе по объемам жилищного и промышленного строительства. Отсюда актуализируется вопрос созда-

ния дополнительных мощностей отечественного производства дешевого и производимого в достаточных объемах минерального теплоизоляционного материала на основе горных пород, что позволило бы решить в стране проблему потребительного спроса на данные материалы.

Поскольку разрабатываемых месторождений базальтов в Республике Беларусь не имеется, то сырье для получения минерального волокна импортируется из России.

В то же время в Брестской области находится месторождение гранитоидных пород «Микашевичи», на базе которого функционирует крупнейшее в Европе горнодобывающее предприятие РУПП «Гранит» по переработке гранитоидов (объем выпуска около 15 млн т нерудных строительных материалов в год в виде щебня, щебеночно-песчаных смесей и др.).

Особенность подобных производств заключается в образовании огромного количества отходов: на каждую тонну товарного щебня приходится до 0,6 т отходов, в том числе так называемых отсевов дробления породы (фракции менее 5 мм).

Предпринимаемые попытки вовлечения отсевов в другие отрасли промышленности, например в производство бетонов, сухих строительных смесей, керамических материалов, не приносят желаемых результатов и в целом объем их использования весьма невелик (в Республике Беларусь менее 5,0%, в России – до 20%, остальная часть вывозится в отвалы).

Основные причины сложившейся ситуации следующие:

- отсевы дробления изверженных пород являются продуктом сугубо местного значения, поскольку стоимость их приравнивается к стоимости строительного песка, в то время как транспортные тарифы значительно выше;

- отсевы дробления содержат до 30% высокодисперсных (пылевидных) фракций, которые препятствуют эффективному использованию их более крупных фракций (>1,0 мм).

Особо следует отметить огромный вред, наносимый окружающей среде пылевидными фракциями отсевов, которые являются мощным источником загрязнения почвы и воздушного бассейна в регионе.

Таким образом, необходим поиск новых областей применения отсевов дробления, позволяющих получать на их основе продукцию с высокой прибавочной стоимостью, что обеспечит преодоление отмеченных выше проблем.

Гранитные и близкие к ним породы, в частности гранитоиды, как и базальты, образованы одними и теми же оксидами: SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, MgO и CaO , Na_2O и K_2O . Принципиальным отличием гранитоидов является наличие в их составе несвязанного кремнезема (кварца) в количестве до 15%. Кварц относится к тугоплавким минералам. В итоге плавление и гомогенизация расплавов такой породы осуществляется при температуре не ниже 1650°C , в то время как существующие технологии ориентированы на температуры не выше 1500°C .

Именно по указанной причине белорусские гранитоиды до недавнего времени не рассматривались в качестве сырья для производства минерального волокна. Исследования, проведенные на кафедре технологии стекла, керамики и вяжущих материалов БГТУ, позволяют изменить отношение к данной породе.

В ходе изучения отсевов дробления гранитоидных пород Микашевичского месторождения установлено, что их дисперсные фракции (менее 0,63 мм) практически не содержат зерен кварца, поскольку, будучи весьма прочными, они в ходе измельчения породы преимущественно остаются в ее грубых фракциях, в то время как дисперсные фракции отсевов обогащаются полевошпатовыми и темноцветными минералами, необходимыми для получения волокна.

Изменения минерального состава измельченной породы отражаются на ее химическом составе, который для дисперсных фракций (0–0,63 мм) становится близким к химическим составам базальтов, пригодных для получения минерального волокна.

Предпринятое изучение свойств расплавов, полученных на основе фракционирования гранитоидной породы, показало, что по своим характеристикам они близки к украинским базальтам, широко используемым в производстве минеральных волокон.

Полученные в лабораторных условиях результаты были подтверждены в ходе промышленных испытаний, проведенных в условиях ОАО «Полоцк-Стекловолокно». Всего осуществлено 4 апробации, в процессе которых и было использовано 22 т отсевов (фракции менее 0,63 мм).

При апробации доказана принципиальная возможность производства волокон на основе гранитоидных пород Республики Беларусь (акты испытаний имеются).

Рассмотрение возможных вариантов использования отсевов дробления для производства минерального волокна показало целесообразность

организации производства штапельного волокна с последующим получением теплоизолирующих материалов в виде плит ввиду следующих обстоятельств:

- высокая производительность оборудования с обеспечением мощности цеха в 40–60 тыс. т/год;
- относительно низкие затраты, связанные с отсутствием необходимости использования платины и ее сплавов.

Технологии же и оборудование для получения непрерывного минерального волокна обеспечивают в лучшем случае объемы производства 2,5–3,0 тыс. т/год при существенно больших затратах (использование платины и ее сплавов).

Технологические аспекты производства ТИМ на основе отсевов дробления гранитоидных пород Республики Беларусь проработаны в БГТУ в ходе выполнения договора ХД 22-408, заключенного с РУПП «Гранит» и выполненного в 2023 г. Основной задачей исследований являлась разработка инновационной технологии производства теплозвукоизоляционных плит на основе дисперсных фракций отсевов дробления гранитоидных пород Республики Беларусь.

Концептуальные решения по организации производства теплозвукоизоляционных плит на основе гранитоидных пород Республики Беларусь. В качестве основного сырья для производства теплоизоляционных плит предложено использовать отсевы дробления гранитоидных пород Микашевичского месторождения вместо традиционного базальтового.

Преимущества применения отсевов дробления горных пород, образующихся при их переработке в строительный щебень в сравнении с базальтом, заключаются в следующем:

- отсутствует необходимость предварительного получения требуемой фракции;
- высокая степень однородности химико-минералогического состава породы, достигаемая в процессе ее многократного измельчения в ходе получения щебня;
- высокая дисперсность (фракция менее 0,63 мм), позволяющая снизить энергозатраты на получение расплава;
- повышенное содержание кремнезема в сравнении с базальтами, что обеспечивает лучшие физико-механические характеристики волокон (эластичность, прочность на разрыв), при содержании основных породообразующих оксидов, близком к таковому у базальтов, пригодных для получения волокон;
- низкая стоимость сырья;
- решение экологических проблем региона.

Разработан оптимальный состав шихты для производства штапельного волокна, включающий, помимо отсевов, плавни (доломит, доменный

шлак), что обеспечивает оптимальные значения вязкости расплава (менее 3,0 Па·с) при температуре не выше 1450°C.

Осуществляется возврат в производство всех видов твердых отходов, возникающих в технологическом процессе, для чего используется линия их подготовки.

Организуется замкнутый цикл водопотребления. Обратная вода проходит очистку от твердых примесей, частично умягчается и деминерализуется (охлаждение центрифуги и печи).

Для получения расплава шихты используется электрическая плавильная печь, достоинства которой заключаются в высокой энергоэффективности (КПД больше 70%), низком уровне выбросов, относительно низких затратах на сооружение и техобслуживание.

В качестве волокноформирующего оборудования применяется валковая центрифуга, обеспечивающая высокий выход качественного волокна (до 95%).

Процессы формования волокна и введения в него связующего разделены во времени и пространстве, что резко снижает объем выбросов в окружающую среду и расход связующего.

Для сушки ковra используется высокочастотное электрическое поле (РЧ-туннель), что позволяет исключить выбросы в окружающую среду и резко сократить потери связующего.

В ходе работы определены основные технологические параметры, подобрано оборудование для всех производственных стадий, проведены технико-экономические расчеты, подтверждающие корректность принятых решений по организации производства теплозвукоизоляционных плит на основе гранитоидов Республики Беларусь:

- общая стоимость необходимых для реализации проекта инвестиционных ресурсов (стоимость проекта) составляет около 29 250 тыс. евро;
- основная статья инвестиционных расходов – приобретение и монтаж оборудования (около 19 200 тыс. евро);
- рентабельность продаж – около 24%;
- сроки окупаемости проекта составляют 6,6 года;
- среднесписочная численность работающих – 86 человек.

Заключение. Принятые проектные решения позволяют:

- 1) резко снизить количество вспомогательного оборудования в сравнении с традиционными решениями в производстве теплозвукоизоляционных плит;
- 2) до восьми раз уменьшить объемы технологических выбросов в окружающую среду;
- 3) на 30% снизить расход дорогостоящих фенолформальдегидных смол;
- 4) на треть снизить потребление электроэнергии и отказаться от использования природного газа в технологическом цикле.

Реализация предлагаемого проекта позволяет решить в стране проблему потребительного спроса на эффективные теплоизоляционные материалы, включая решение задачи, поставленной Президентом Республики Беларусь перед строителями, – задачи по повышению эффективности многоквартирных жилых домов.

Строительство цеха по производству минераловатных плит следует рассматривать как наиболее эффективный способ использования отвального продукта – дисперсной части отходов дробления гранитоидных пород РУПП «Гранит».

Предлагаемый технологический процесс открывает для страны возможность не только стать производителем изделий с высокой прибавочной стоимостью на основе отвального продукта, но и экспортером сырья для получения минеральной ваты, поскольку общее содержание фракций, пригодных для получения волокнистых материалов, близко к цифре 250 000 т/год.

В то же время удаление пылевидных фракций из состава отсевов дробления гранитоидных пород открывает новые перспективы с точки зрения использования их более крупных фракций 0,63–5,0 мм, например, в качестве заполнителя бетонов, отощающих компонентов в керамических технологиях, фильтрующих материалов для водоподготовки и других, поскольку наличие пылевидных фракций препятствует их использованию.

Получение требуемых фракций отсевов может обеспечить РУПП «Гранит», имеющий установки по выделению дисперсных фракций непосредственно в ходе измельчения исходной породы.

Список литературы

1. Джигирис Д. Д., Махова М. Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. М.: Теплоэнергетик, 2002. 416 с.
2. Вата минеральная. Технические условия: ГОСТ 4640–93. М.: Межгос. науч.-техн. комиссия по стандартизации, техн. нормированию и сертификации в строительстве, 1995. 8 с.
3. Статистика продаж. URL: <http://stat.customs.ru/apex/f?p=201:7:5029468378124850::NO::> (дата обращения: 10.01.2025)
4. Технологический регламент производства теплоизоляционных плит Гомельского КСМ. 2016. 53 с.

5. Горлов Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М.: Высш. шк., 1989. 384 с.
6. Боброва Ю. Л. Теплоизоляционные материалы и конструкции. М.: ИНФРА-М, 2003. 268 с.
7. Тобольский Г. Ф., Бобров Ю. Л. Минераловатные утеплители и их применение в условиях сурового климата. Л.: Стройиздат: Ленинград. отд-ние, 1981. 176 с.
8. Смирнов Ю. В. Исследование теплофизических характеристик теплоизоляционных изделий на основе минеральных волокон // Композит – 2007: материалы докл. Междунар. конф., Саратов, 3–6 июля 2007 г. Саратов, 2007. С. 317–321.
9. Базальтовое супертонкое волокно. Базальтовые волокна и композиционные материалы, Киев, 2005. URL: basaltm.com/bnv/basaltsuper-thin-fibers.html (дата обращения: 15.02.2025).
10. Земцов А. Н. Базальтовая вата как объект минералогического исследования // Информ. бюл. 2000. № 3. С. 4–9.
11. Горяйнов К. Э. Технология теплоизоляционных материалов и изделий. М.: Стройиздат, 1982. 376 с.
12. Прогрессивный способ получения минеральных изоляционных материалов из базальтовых пород / А. А. Тютюнник [и др.] // Промстрой обозрение. 2006. № 5. С. 24.
13. Stone Wool Lines. URL: <https://www.stm-technologies.com/> (date access: 10.02.2025).
14. Берсенев И. С., Матюхина А. В., Матюхин В. И. Снижение материальных и тепловых потерь при производстве минерального расплава // Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов: тез. докл., Москва, 15–16 марта 2007. М., 2007. С. 12.
15. О повышении эффективности многоквартирных жилых домов: Указ Президента Респ. Беларусь, 4 сент. 2019, № 327 // Нац. правовой интернет-портал Респ. Беларусь. URL: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=P31900327> (дата обращения: 01.02.2025).

References

1. Dzhigiris D. D., Makhova M. F. *Osnovy proizvodstva bazal'tovykh volokon i izdeliy* [Fundamentals of the production of basalt fibers and products]. Moscow, Teploenergetik Publ., 2002, 412 p. (In Russian).
2. GOST 4640–93. Mineral wool. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 1995. 8 p. (In Russian).
3. Sales statistics. Available at: <http://stat.customs.ru/apex/f?p=201:7:5029468378124850::NO:::> (accessed 10.01.2025) (In Russian).
4. Technological regulations for the production of thermal insulation boards by Gomel KSM, 2016. 53 p. (In Russian).
5. Gorlov Yu. P. *Tekhnologiya teploizolyatsionnykh i akusticheskikh materialov i izdeliy* [Technology of thermal insulation and acoustic materials and products]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1989. 384 p. (In Russian).
6. Bobrova Yu. L. *Teploizolyatsionnyye materialy i konstruktсии* [Thermal insulation materials and structures]. Moscow, INFRA-M Publ., 2003. 268 p. (In Russian).
7. Tobol'skiy G. F., Bobrov Yu. L. *Mineralovatnyye utepliteli i ikh primeneniye v usloviyakh surovogo klimata* [Mineral wool insulation and its application in harsh climate conditions]. Leningrad, Stroyizdat Publ., Leningradskoye otdeleniye Publ., 1981. 176 p. (In Russian).
8. Smirnov Yu. V. Study of thermal and physical characteristics of thermal insulation products based on mineral fibers. *Kompozit – 2007: materialy dokladov Mezhdunarodnoy konferentsii* [Composite – 2007: materials of the reports of the International conference]. Saratov, 2007, pp. 317–321 (In Russian).
9. Basalt superfine fiber. Basalt fibers and composite materials. Available at: basaltm.com/bnv/basaltsuper-thin-fibers.html (accessed 15.02.2025) (In Russian).
10. Zemcov A. N. Basalt wool as an object of mineralogical research. *Informatsionnyy byulleten'* [Newsletter], 2000, no. 3, pp. 4–9 (In Russian).
11. Goryajnov K. E. *Tekhnologiya teploizolyatsionnykh materialov i izdeliy* [Technology of thermal insulation materials and products]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1982. 376 p. (In Russian).
12. Tyutyunnik A. A. Progressive method of obtaining mineral insulating materials from basalt rocks. *Promyshlenno-stroitel'noye obozreniye* [Industrial and Construction Review], 2006, no. 5, pp. 40 (In Russian).
13. Stone Wool Lines. Available at: <https://www.stm-technologies.com/> (accessed 10.02.2025).
14. Bersenev I. S., Matyuhina A. V., Matyuhin V. I. Reduction of material and heat losses in the production of mineral melt. *Mezhdunarodnaya konferentsiya ogneuporshchikov i metallurgov: tezis dokladov* [International conference of refractory and metallurgists: abstracts of papers]. Moscow, 2007. P. 12 (In Russian).
15. On improving the efficiency of multi-apartment residential buildings: the Decree of the President of the Republic of Belarus, 04.09.2019, no. 327. Available at: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=P31900327> (accessed 01.02.2025) (In Russian).

Информация об авторах

Терещенко Игорь Михайлович – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла, керамики и вяжущих материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: keramika@belstu.by

Войтов Игорь Витальевич – доктор технических наук, профессор, ректор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: rector@belstu.by

Information about the authors

Tereshchenko Igor Mikhaylovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Glass, Ceramics and Binding Materials Technology. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: keramika@belstu.by

Voitau Ihar Vital'evich – DSc (Engineering), Professor, Rector. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rector@belstu.by

Поступила 04.07.2025

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ. БИОТЕХНОЛОГИИ	5
Габко Е. В., Каюшников С. Н., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Вулканизационные свойства эластомерных композиций на основе галогенированных каучуков	5
Люштык А. Ю., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В. Свойства шинных эластомерных композиций с кремнекислотным наполнителем и каплинг-агентом	12
Федулова Е. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Свойства модельных эластомерных композиций с различными каплинг-агентами	20
Никулина Н. С., Никулин С. С., Черная Н. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П. Приготовление олигомеров на основе отходов и побочных продуктов нефтехимии, содержащих стирол, для модификации древесины	26
Масейков С. С., Касперович А. В., Боброва В. В., Колосовский Р. С., Тихомиров С. Г., Карманова О. В. Влияние технологически активной добавки из вторичных материалов на свойства модельных эластомерных композиций	34
Жолнеркевич В. И., Шрубок А. О. Оценка эффективности очистки отработанного масла методом оптической спектроскопии	43
Дуброва М. В., Шрубок А. О. Изучение влияния рапсового масла на старение битума методом ИК-спектроскопии	50
Зильберглейт М. А., Мидуков Н. П., Грудо С. К., Николайчик И. В. Применение коспадающего света при идентификации бумаг	57
Дормешкин О. Б., Мохорт М. С., Гаврилюк А. Н., Клындюк А. И. Проблема определения содержания фтора в составе комплексных фторсодержащих соединений в экстракционной фосфорной кислоте и новый подход к ее решению	65
Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Францкевич В. С., Мохорт М. С., Бышик А. А. Влияние состава и калорийности природного газа на технико-экономические показатели производства синтетического аммиака	73
Захарчук Д. Д., Болтовский В. С. Изменение содержания основных биополимерных компонентов в коротком волокне льна-долгунца под действием базидиального гриба <i>Sporotrichum Pulverulentum</i> БИМ F-111	79
Федарович Е. Г. Перспективные технологии утилизации отходов стеклопластика на основе термореактивного связующего (обзор)	87
Пятаев И. И., Москалев Л. Н., Францкевич В. С., Ланкин Р. И. Сравнение эффективности внутренних устройств колонны стабилизации при переработке нестабильного бензина	102
Сабадаха Е. Н., Божелко И. К., Тригубович А. М., Степаньков Е. А. Синергетическое усиление огнебиозащитных характеристик водно-дисперсионного лакокрасочного материала, модифицированного наночастицами ZnO и биоцидом	109
Боркина Я. В. Особенности применения модифицированной полиамидной смолы в технологии бумаги и картона	116
Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С., Кротова О. А., Лешкевич А. В., Ключев А. Ю. Влияние канифолесодержащих и наноразмерных добавок на свойства эластомерных композиций	128
Черная Н. В., Герман Н. А., Рахманбердиев Г. Р., Хусенов А. Ш. Влияние способов химической переработки древесного сырья и однолетних растений на выход и компонентный состав целлюлозосодержащих продуктов	135
Дашкевич С. А., Гордейко С. А., Герман Н. А. Влияние композиционного состава бумажных масс по волокну и условий их проклейки на качество образцов бумаги	145
Левицкий И. А., Дяденко М. В., Струнец С. В. Особенности структуры и свойств лантансодержащих биоцидных глазурей	154
ГЕОЭКОЛОГИЯ	163
Терещенко И. М., Войтов И. В. Об организации производства теплозвукоизоляционных плит на основе отсевов дробления гранитоидных пород Республики Беларусь	163

CONTENTS

CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGY	5
Grabko E. V., Kayushnikov S. N., Shashok Zh. S., Uss E. P. Vulcanization properties of elastomer compositions based on halogenated rubbers	5
Lyushtyk A. Yu., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V. Technical properties of tire rubbers with various dosages of coupling agent.....	12
Fedulova E. V., Shashok Zh. S., Uss E. P. Properties of model elastomer compositions with various coupling agents	20
Nikulina N. S., Nikulin S. S., Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P. Preparation of oligomers based on waste and by-products of petrochemistry containing styrene for modification of wood.....	26
Maseykov S. S., Kasperovich A. V., Bobrova V. V., Kolosovsky R. S., Tikhomirov S. G., Karmanova O. V. Influence of technologically active additive from secondary materials on the properties of model elastomer compositions	34
Zholnerkevich V. I., Shrubok A. O. Evaluation of the efficiency of waste oil purification by optical spectroscopy.....	43
Dubrova M. V., Shrubok A. O. Study of the influence of rapeseed oil on bitumen aging by IR spectroscopy.....	50
Zilbergleyt M. A., Midukov N. P., Grudo C. K., Nikolaichik I. V. Application of oblique light in identification of paper.....	57
Dormeshkin O. B., Mokhort M. S., Hauryliuk A. N., Klyndyuk A. I. The problem of determining fluorine content in complex fluorine-containing compounds in wet-process phosphoric acid and a new approach to its solution	65
Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Frantskevich V. S., Mokhort M. S., Byshik A. A. Influence of the composition and calorific value of natural gas on the technical and economic indicators of synthetic ammonia production	73
Zakharchuk D. D., Boltovsky V. S. Changes in the content of the main polymer components in the short flax fiber under the action of the basidial fungus <i>Sporotrichum pulverulentum</i> BIM F-111.....	79
Fedarovich E. G. Advanced waste disposal technologies glass fiber reinforced plastic based on a thermoreactive binding agent (review)	87
Pyataev I. I., Moskalov L. N., Frantskevich V. S., Lankin R. I. Comparison of the efficiency of the internal devices of the stabilization column in processing unstable gasoline.....	102
Sabadakha E. N., Bozhelko I. K., Trigubovich A. M., Stepan'kov E. A. Synergistic enhancement of fire-resistant properties in water-dispersible coating materials modified with ZnO nanoparticles and biocide.....	109
Borkina Ya. V. Features of application of modified polyamide resin in paper and cardboard technology	116
Uss E. P., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Klyuev A. Yu. Influence of rosin-containing and nano-sized additives on properties of elastomer compositions.....	128
Chernaya N. V., Herman N. A., Rakhmanberdiev G. R., Xusenov A. Sh. Influence of methods of chemical processing of wood raw materials and annual plants on the output and component composition of cellulose-containing products.....	135
Dashkevich S. A., Gordeyko S. A., Herman N. A. The effect of the composite composition of paper pulp on fiber and the conditions of their gluing on the quality of paper samples.....	145
Levitskii I. A., Dyadenko M. V., Strunets S. V. Features of the structure and properties of lanthanum-containing biocidal glazes.....	154
GEOECOLOGY	163
Tereshchenko I. M., Voitau I. V. About the organization of production of heat and sound insulation boards based on screenings of crushed granitoid rocks of the Republic of Belarus.....	163

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Д. А. Кусильдина, П. В. Ковальцова*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 14.08.2025. Формат 60×84^{1/8}.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 19,8. Уч.-изд. л. 21,7.
Тираж 26 экз. Заказ 310.

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.