

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

*Издается с июля 1993 года
Выходит один раз в месяц*

№ 4 (186) 2016 год

**ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

Минск 2016

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

No. 4 (186) 2016

**CHEMISTRY, ORGANIC
SUBSTANCES TECHNOLOGY
AND BIOTECHNOLOGY**

Minsk 2016

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

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

Редакционная коллегия журнала:

Жарский И. М., кандидат химических наук, профессор (заместитель главного редактора), Республика Беларусь;
Дормешкин О. Б., доктор технических наук, доцент, Республика Беларусь;
Штукин С. С., доктор сельскохозяйственных наук, профессор, Республика Беларусь;
Торчик В. И., доктор биологических наук, Республика Беларусь;
Пайвинен Ристо, доктор наук, профессор, Финляндская Республика;
Кунтыш В. Б., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Соловьева Т. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Барчик Стэфан, доктор наук, профессор, Словацкая Республика;
Ещенко Л. С., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Левицкий И. А., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Жантасов К. Т., доктор технических наук, профессор, Республика Казахстан;
Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Леонтьев В. Н., кандидат химических наук, доцент, Республика Беларусь;
Харша Ратнавира, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Водошнянов П. А., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор философских наук, профессор, Республика Беларусь;
Трус Н. В., кандидат филологических наук, доцент, Республика Беларусь;
Рангелова Е. М., доктор педагогических наук, профессор, Республика Болгария;
Марченко В. М., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Наркевич И. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Шкляр Бенцион, профессор, Государство Израиль;
Неверов А. В., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Барановский С. И., доктор экономических наук, профессор, Республика Беларусь;
Хассель Л. Г., доктор наук, профессор, Королевство Швеция;
Ветохин С. С., кандидат физико-математических наук, доцент, Республика Беларусь;
Касперович С. А., кандидат экономических наук, доцент, Республика Беларусь;
Казаренков В. И., доктор педагогических наук, Российская Федерация;
Кулак М. И., доктор физико-математических наук, профессор, Республика Беларусь;
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Файгле В., доктор наук, профессор, Федеративная Республика Германия;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук (секретарь), Республика Беларусь.

Редакционная коллегия номера:

Прокопчук Н. Р., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор (главный редактор номера), Республика Беларусь;
Леонтьев В. Н., кандидат химических наук, доцент (заместитель главного редактора номера), Республика Беларусь;
Щербина Е. И., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Соловьева Т. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Черная Н. В., доктор технических наук, профессор, Республика Беларусь;
Капуцкий Ф. Н., академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Поткин В. И., член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, Республика Беларусь;
Тарасевич В. А., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Круль Л. П., доктор химических наук, профессор, Республика Беларусь;
Шкуматов В. М., доктор биологических 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;
Сульман Э. М., доктор химических наук, профессор, Российская Федерация;
Мелентьев А. И., доктор биологических наук, профессор, Российская Федерация;
Харша Ратнавира, доктор наук, профессор, Королевство Норвегия;
Каухова И. Е., доктор фармацевтических наук, профессор, Российская Федерация;
Колодязная В. А., кандидат биологических наук, Российская Федерация;
Кузьминский Е. В., доктор химических наук, профессор, Украина;
Юзеф Можей, доктор наук, профессор, Республика Польша;
Стоянов О. В., доктор технических наук, профессор, Республика Татарстан, Российская Федерация;
Карманова О. В., доктор технических наук, профессор, Российская Федерация;
Флюрик Е. А., кандидат биологических наук (секретарь), Республика Беларусь.

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

Телефоны: главного редактора журнала – (+375 17) 399-64-04;

главного редактора номера – (+375 17) 327-57-38.

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»

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

Editor in Chief – Voytov Igor’ Vital’evich, DSc (Engineering), Assistant Professor, Republic of Belarus

Editorial (Journal):

Zharskiy I. M., PhD (Chemistry), Professor (sub-editor), Republic of Belarus;
Dormeshkin O. B., DSc (Engineering), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Shtukin S. S., DSc (Agriculture), Professor, Republic of Belarus;
Torchik V. I., DSc (Biology), Republic of Belarus;
Paivinen Risto, DSc, Professor, Republic of Finland;
Kuntyshev V. B., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Solov'yeva T. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Barcik Štefan, DSc, Professor, Slovak Republic;
Eshchenko L. S., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Levitskiy I. A., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Zhantassov K. T., DSc (Engineering), Professor, Republic of Kazakhstan;
Prokopychuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Leont'yev V. N., PhD (Chemistry), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Vodopyanov P. A., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Philosophy), Professor, Republic of Belarus;
Trus N. V., PhD (Philology), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Rangelova E. M., DSc (Pedagogics), Professor, Republic of Bulgaria;
Marchenko V. M., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Narkevich I. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Shklyar Benzion, Professor, State of Israel;
Neverov A. V., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;
Baranovskiy S. I., DSc (Economics), Professor, Republic of Belarus;
Hassel L. G., DSc, Professor, Kingdom of Sweden;
Vetokhin S. S., PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Kasperovich S. A., PhD (Economics), Assistant Professor, Republic of Belarus;
Kazarenkov V. I., DSc (Pedagogics), Russian Federation;
Kulak M. I., DSc (Physics and Mathematics), Professor, Republic of Belarus;
Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Faigle W., DSc, Professor, Federal Republic of Germany;
Flyurik E. A., PhD (Biology) (secretary), Republic of Belarus.

Editorial (Issue):

Prokopychuk N. R., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor (managing editor), Republic of Belarus;
Leont'yev V. N., PhD (Chemistry), Assistant Professor (sub-editor), Republic of Belarus;
Shcherbina E. I., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Solov'yeva T. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Chernaya N. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Belarus;
Kaputskiy F. N., Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Potkin V. I., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Tarasevich V. A., DSc (Chemistry), Republic of Belarus;
Krul' L. P., DSc (Chemistry), Professor, Republic of Belarus;
Shkumatov V. M., DSc (Biology), 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 National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Biology), Republic of Belarus;
Sul'man E. M., DSc (Chemistry), Professor, Russian Federation;
Melent'yev A. I., DSc (Biology), Professor, Russian Federation;
Harsha Ratnaweera, DSc, Professor, Kingdom of Norway;
Kauhova I. E., DSc (Pharmacy), Professor, Russian Federation;
Kolodyaznaya V. A., PhD (Biology), Russian Federation;
Kuzminskiy E. V., DSc (Chemistry), Professor, Ukraine;
Jozef Mosiej, DSc, Professor, Republic of Poland;
Stoyanov O. V., DSc (Engineering), Professor, Republic of Tatarstan, Russian Federation;
Karmanova O. V., DSc (Engineering), Professor, Russian Federation;
Flyurik E. A., PhD (Biology) (secretary), Republic of Belarus.

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

Telephones: editor in chief +375 17 399 64 04;

managing editor +375 17 327 57 38.

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

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 678.046

Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, А. В. Касперович

Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН

Изучено влияние технического углерода марок П-803 и S800 на упругопрочностные и упругодеформационные свойства резин, предназначенных для изготовления формовых резинотехнических изделий. В качестве объектов исследования использованы резиновые смеси на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3+СКД и каучука специального назначения БНКС-18АМН. В ходе исследований химического состава поверхности технического углерода различных марок выявлено, что на поверхности техуглерода марки S800 содержится большее количество серы и меньшее количество кислорода, наличие которых может оказывать влияние на процесс вулканизации, а следовательно, и на упругопрочностные свойства вулканизатов. Установлено, что замена техуглерода марки П-803 на марку S800 приводит к увеличению прочностных показателей, твердости по Шору А и снижению относительной остаточной деформации сжатия вулканизатов на основе каучука БНКС-18АМН. В резине на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД, при использовании технического углерода марки S800, выявлено снижение сопротивления разрастанию трещин при изгибе и увеличение твердости по Шору А вулканизатов по сравнению с образцами резины, содержащей техуглерод марки П-803. Характер изменения свойств резин может быть обусловлен влиянием типа технического углерода на формирование структуры и плотности вулканизационной сетки.

Ключевые слова: каучук, эластомерная композиция, наполнитель, технический углерод, физико-механические показатели.

Zh. S. Shashok, E. P. Uss, A. V. Kasperovich

Belarusian State Technological University

RESEARCH OF INFLUENCE OF VARIOUS CARBON BLACK TYPES ON TECHNICAL PROPERTIES OF RUBBERS

The influence of carbon black types P-803 and S800 on elastic, strength and deformation properties of rubbers intended for production of molded rubber products has been studied. As objects of research the rubber mixtures based on combination of general purpose rubber SRI-3+SRD and special purpose rubber BNRS-18AMN were used. The studies of chemical composition of the surface of various carbon black types revealed that the surface of carbon black type S800 contains a large amount of sulfur and a minimal amount of oxygen, the presence of which may influence the curing process, and consequently on the elastic and mechanical properties of rubbers. It was established that P-803 carbon black type substitution by S800 type leads to increase in strength characteristics, Shore A hardness and to decrease in relative compression set of vulcanizates based on BNRS-18AMN. In rubber based on combination of rubbers SRI-3+SRD with carbon black type S800 revealed decrease resistance against growth tears and increase Shore A hardness of vulcanizates, compared with samples of rubber with carbon black type P-803. The character of changes in rubber properties may be due to the influence of the carbon black type on the structure and density of curing grid.

Key words: rubber, elastomeric composition, filler, technical carbon, physical and mechanical characteristics.

Введение. Повышение требований к эксплуатационным характеристикам эластомерных материалов и расширение областей их приме-

нения вызывает необходимость изыскания новых путей получения эластомерных материалов и изделий на их основе. Большее влияние на

изменение свойств эластомерных материалов оказывают наполнители, в первую очередь широко применяемый в резиновой промышленности технический углерод.

Наполненная эластомерная композиция представляет собой микрогетерогенную, гетерофазную систему, основным наполнителем которой является технический углерод. Введение наполнителей способствует улучшению физико-механических и технологических свойств полимеров, а также увеличению объема материала, т. е. снижению его стоимости. Эффективность действия наполнителя определяется множеством факторов: формой и размером частиц, особенностью адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз полимер – наполнитель, количеством наполнителя и др. [1].

В связи с этим важное значение в регулировании технологических свойств резиновых смесей и обеспечении необходимого комплекса эксплуатационных свойств готовых изделий оказывает правильный подбор марки технического углерода, отвечающего требованиям потребителей.

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния различных марок технического углерода на технические свойства эластомерных материалов на основе каучука специального назначения БНКС-18АМН и комбинации каучуков общего назначения СКИ-3+СКД, предназначенных для изготовления формовых резинотехнических изделий. В данные резиновые смеси вводились различные марки технического углерода в равноценных дозировках: промышленная марка П-803 и исследуемая OMCARB™ S800 (производитель ООО «Омск-техуглерод»).

Технический углерод марки П-803, получаемый печным способом при термоокислительном разложении жидкого углеводородного сырья, характеризуется низким показателем дисперсности и средним показателем структурности. Технический углерод марки S800 представляет собой наполнитель, модифицированный с целью снижения скорости вулканизации, и отличается повышенной чистотой и хорошим диспергированием в резиновых смесях, а также придает резиновым изделиям высокое электрическое сопротивление в сочетании с отличной гладкостью поверхности.

Химический состав и структуру поверхности технического углерода различных марок исследовали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-5610 LV. Определение упругопрочностных показателей резин при растяжении проводили согласно ГОСТ 270–75. Испытание исследуемых резин на сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе

выполняли на образцах с проколом при температуре 70°C на машине De Mattia Flex Testing согласно ГОСТ 9983–74. Относительную остаточную деформацию сжатия (ООДС) резин после старения в течение 24 ч при температуре 100°C определяли в соответствии с ГОСТ 9.029–74. Твердость по Шору А вулканизатов измеряли на приборе DIGI-TEST Автомат по ГОСТ 263–75.

Химический состав технического углерода может значительно колебаться в зависимости от условий его получения и вида углеводородного сырья. Основными химическими элементами углеродных частиц являются углерод, водород и кислород [2].

Наличие на поверхности технического углерода функциональных групп может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на свойства резин. Так, большое количество кислых карбоксильных групп приводит к замедленной вулканизации резиновых смесей. В связи с этим в спецификациях на техуглерод для производства резин нормируется показатель рН водного раствора. Для окрашивающих марок техуглерода наличие кислородсодержащих групп не только полезно, но и необходимо. Поэтому для получения наиболее ценных марок окрашивающего техуглерода дисперсный техуглерод, получаемый в реакторе, подвергают дополнительному окислению, в том числе воздействию таких сильных окислителей, как азотная кислота, озон и др. [3].

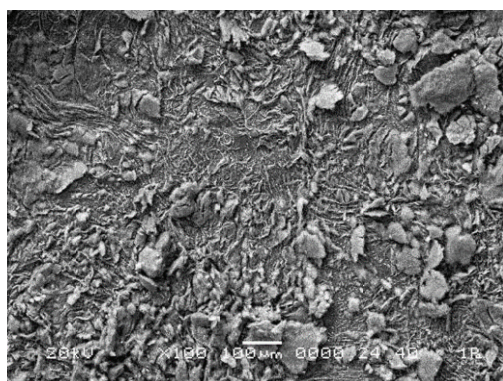
Обычные печные технические углероды, не прошедшие специальную обработку, имеют содержание углерода 95,0–99,5%, водорода 0,2–0,5% и кислорода 0,2–1,3%. Специально окисленные марки технического углерода могут содержать кислород более 10%. В небольших количествах в продукте присутствует сера (0,1–1,0%), а также минеральные вещества (до 0,5%) [2].

Кислород и минеральные вещества содержатся преимущественно в поверхностном слое. Кислород связывается в процессе окисления образовавшихся углеродных частиц, движущихся в потоке газов реакции, а минеральные вещества могут попадать на поверхность частиц из промышленной воды, используемой для охлаждения высоко-температурного газового потока в реакторах производства. Количество кислорода в продукте при прочих равных условиях зависит от дисперсности последнего. Более дисперсные виды продукта содержат больше кислорода. Кислород входит в состав карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп поверхностного слоя углеродных частиц [4].

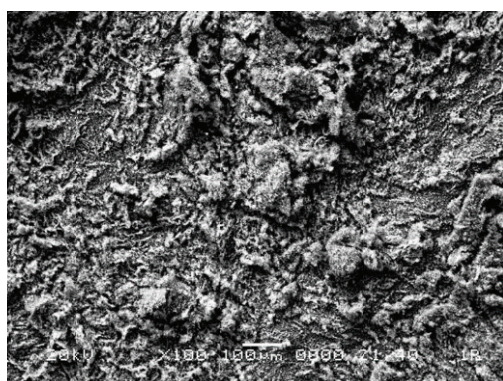
Сера остается из сырья и может быть представлена в виде элементной серы, неорганического сульфата или сераорганических соединений. Наличие серы в техническом

углероде оказывает влияние на процессы вулканизации резин и на их свойства [5]. Поэтому допустимое содержание серы нормируется в спецификациях на все марки технического углерода. Количество серы, переходящее в технический углерод, зависит от абсолютного содержания ее в сырье, от марки и выхода технического углерода [6].

На рис. 1 представлены снимки поверхностей технического углерода марок П-803 и S800 соответственно.



а



б

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхностей образцов технического углерода:
а – марка П-803; б – марка S800

В табл. 1 приведен химический состав поверхности технического углерода марок П-803 и S800.

Таблица 1

**Элементный состав поверхности
технического углерода исследуемых марок**

Элемент	Содержание химического элемента (%) на поверхности технического углерода	
	П-803	S800
Кислород	61,05	38,61
Кремний	2,65	3,91
Сера	13,42	32,83
Титан	22,88	24,65

Как видно из представленных данных, на поверхности техуглерода марки S800 содержится большее количество серы и меньшее количество кислорода по сравнению с техуглеродом марки П-803. Такие различия в содержании компонентов на поверхности могут быть связаны с особенностями получения, так как при получении техуглерода марки S800 осаждается на металлических швеллерах (каналах) вместе с серой, которая переходит из сырья, а техуглерод П-803 выносятся из реактора в виде аэрозоля, который может быть подвергнут дополнительной очистке от некоторых элементов.

Таким образом, на поверхности техуглерода марок П-803 и S800 содержится различное количество элементов серы и кислорода, что может приводить к функционализации поверхностей при контакте с окружающей средой. Наличие на поверхности наполнителя функциональных групп различной природы может оказывать влияние на кинетику процесса вулканизации резиновых смесей, а также на структуру и плотность образующейся пространственной сетки вулканизата, что, в свою очередь, будет влиять на упругопрочностные и упругодинамические свойства резин. Так, с увеличением содержания кислорода в техуглероде условное напряжение вулканизата при заданной степени удлинения уменьшается (кислород может взаимодействовать с ингредиентами вулканизирующей системы и привести к некоторому снижению концентрации поперечных связей). Прочность при растяжении возрастает с увеличением содержания кислорода в техуглероде [1]. Карбоксильные группы обуславливают кислотность техуглерода и адсорбцию ими оснований. Это приводит к снижению активности ускорителей вулканизации и к замедлению процесса вулканизации. Гидроксильные группы фенольных поверхностных соединений в резинах замедляют процесс старения [3].

Повышенное содержание серы может привести к образованию дополнительных поперечных связей, что в свою очередь оказывает влияние не только на прочностные свойства вулканизатов, но и на их твердость и теплообразование.

При эксплуатации изделий резина, как правило, не подвергается большим деформациям, приближающимся к разрушающим, но в лабораторной практике испытания резины на разрыв применяются очень широко, так как в этих условиях наиболее наглядно проявляются ее специфические свойства.

В табл. 2 представлены результаты исследования упругопрочностных показателей резин.

Таблица 2
Упругопрочностные показатели резин,
содержащих различные марки техуглерода

Марка тех-угле-рода	Условное напряжение при 100%-ном удлинении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа
Резина на основе СКИ-3+СКД			
П-803	1,1	680	18,0
S800	1,1	645	18,0
Резина на основе БНКС-18АМН			
П-803	3,9	275	8,8
S800	4,3	215	11,6

Из приведенных данных видно, что замена техуглерода марки П-803 на марку S800 в резиновой смеси на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД не оказывает влияния на прочностные показатели вулканизатов: условное напряжение при 100%-ном удлинении для исследуемых резин составляет 1,1 МПа, условная прочность при растяжении – 18,0 МПа. Изменение показателя относительного удлинения при разрыве находится в пределах погрешности, допускаемых ГОСТ для данного измерения.

В резинах на основе каучука БНКС-18АМН замена печного техуглерода марки П-803 на S800 приводит к некоторому увеличению прочностных показателей вулканизатов. Так, условная прочность при растяжении увеличилась на 24% (для образца резины с маркой П-803 – 8,8 МПа, а с маркой S800 – 11,6 МПа), показатель условного напряжения при 100%-ном удлинении увеличился на 10%. Однако следует отметить, что при данной замене техуглеродов наблюдается уменьшение относительного удлинения при разрыве на 28%. Изменение упругопрочностных свойств резин, вероятно, обусловлено различиями в структурах вулканизатов, содержащих разные типы техуглерода.

Динамическое нагружение материала приводит к изменению его физических и механических свойств и накоплению микродефектов в его структуре. Такой процесс называется усталостным разрушением материала, а способность материала противостоять разрушению при динамическом нагружении – усталостной выносливостью. Как правило, резина имеет высокую усталостную выносливость, если она обладает высокой прочностью и малым внутренним трением при воздействии циклических деформаций.

Результаты испытаний образцов резин на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД на сопротивление разрастанию трещин при изгибе представлены на рис. 2.

Исследования свойств резин при температуре испытания 70°C показали, что лучшим сопротивлением разрастанию трещин при знакопеременном изгибе характеризуется резина, содержащая техуглерод марки П-803. Согласно данным элементного анализа поверхности технического углерода исследуемых марок, полученных на сканирующем электронном микроскопе, на поверхности техуглерода марки S800 содержится значительное количество серы по сравнению с маркой П-803. В связи с этим можно предположить, что при использовании техуглерода марки S800 при вулканизации возможно образование дополнительных поперечных связей и, как следствие, возникновение повышенного теплообразования при многократных деформациях за счет внутреннего трения сегментов при воздействии циклических нагрузок.

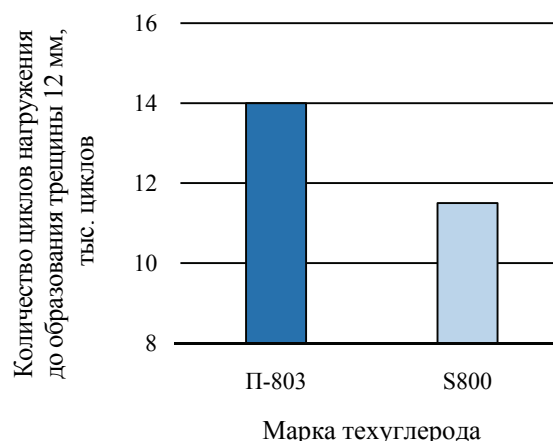


Рис. 2. Изменение сопротивления разрастанию трещин при изгибе резин в зависимости от марки техуглерода

В связи с тем что резинотехнические изделия на основе бутадиен-нитрильного каучука используются в качестве уплотнительных материалов, представляло интерес исследовать влияние технического углерода на сопротивление резин термическому старению при сжатии (рис. 3). Известно [7], что при длительном воздействии нагрузок и высоких температур может происходить перестройка структуры эластомерной матрицы и ухудшение физико-механических свойств. В связи с этим существенное влияние на термостойкость при сжатии резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков будет оказывать структура и плотность вулканизационной сетки, а также соотношение различных типов поперечных связей. Наиболее предпочтительными являются вулканизаты, содержащие моносulfидные и углерод-углеродные связи. Релаксация напряжений серных вулканизатов непердеельных каучуков обусловлена в основ-

ном распадом полисульфидных связей. При этом увеличение степени вулканизации обычно повышает термостойкость при сжатии [8].

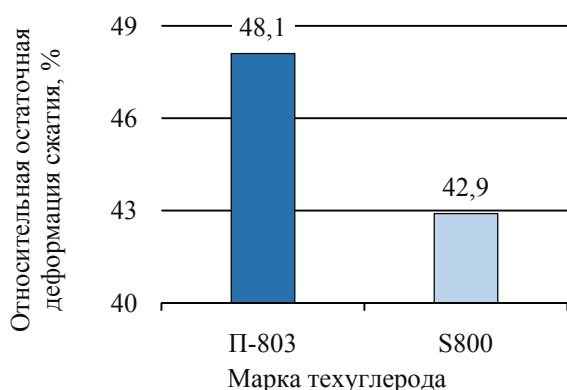


Рис. 3. Изменение относительной остаточной деформации сжатия вулканизата на основе БНК-18АМН в зависимости от марки техуглерода

В результате проведения исследования по определению стойкости к старению при статической деформации сжатия резин на основе БНК-18АМН выявлено, что наименьшее значение показателя ООДС наблюдается для резин с техническим углеродом марки S800. Так, при введении в резиновую смесь техуглерода марки П-803 значение ООДС образцов вулканизатов составляет 48,1%, что на 11,0% больше, чем значение данного показателя для образцов, содержащих техуглерод марки S800 (42,9%). Данные изменения могут быть связаны с особенностями природы поперечных связей вулканизационной сетки резин в случае замены техуглерода марки П-803 на исследуемую марку S800.

Твердость – одна из важных физических и эксплуатационных характеристик. Она указывается в большинстве ГОСТов и ТУ на резиновые изделия. Определение твердости широко используется для контроля качества резиновых изделий, поскольку этот показатель зависит как от свойств каучука, так и от соблюдения дозировок вулканизирующей группы, наполнителей и пластификаторов при смешении [1]. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3

Твердость резин, содержащих различные марки техуглерода

Эластомерная основа	Марка технического углерода	Твердость, усл. ед. Шор А
СКИ-3+СКД	П-803	52,8
	S800	54,9
БНК-18АМН	П-803	67,4
	S800	70,6

Из представленных данных видно, что замена техуглерода марки П-803 на исследуемую марку техуглерода S800 увеличивает твердость по Шору А как для вулканизатов на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3+СКД, так и для вулканизатов на основе каучука БНК-18АМН. Так, для образца на основе СКИ-3+СКД твердость по Шору А увеличилась на 4%, а для образца на основе БНК-18АМН – на 4,7%. Данный характер изменения свойств, вероятно, обусловлен структурой образующихся поперечных связей при вулканизации, а также влиянием на процесс структурирования функциональных групп и состава используемого техуглерода.

Закключение. Таким образом, результаты исследований влияния технического углерода различных марок на комплекс свойств резин показали, что применение техуглерода марки S800 взамен марки П-803 оказывает наибольшее влияние на упругопрочностные и упругодеформационные свойства вулканизатов на основе каучука БНК-18АМН. В данном случае введение техуглерода марки S800 способствует увеличению условной прочности при растяжении в 1,32 раза, твердости – на 3 усл. ед., снижению относительной остаточной деформации сжатия – на 11%. В ходе исследований установлено, что для резин на основе каучуков общего назначения целесообразно применение техуглерода марки S800 в резинотехнических изделиях, эксплуатируемых в статических условиях, в связи с ухудшением динамических свойств вулканизатов в результате замены техуглерода марки S800 на марку П-803.

Литература

1. Корнев А. Е. Технология эластомерных материалов: учебник. М.: ИСТЕК, 2009. 502 с.
2. Орлов В. Ю., Комаров А. М., Ляпина Л. А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002. 512 с.
3. Ивановский В. И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. 228 с.
4. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. 871 с.
5. Гюльмисарян Т. Г., Гилязетдинов Л. П. Сырье для производства углеродных печных саж. М.: Химия, 1975. 159 с.

6. Цеханович М. С. Производство технического углерода и охрана окружающей среды // Сб. матер. всесоюзн. совещ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. С. 20–23.
7. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
8. Федюкин Д. Л., Махлис Ф. А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.

References

1. Kornev A. Ye. *Tehnologiya elastomernykh materialov: uchebnik* [Technology of elastomeric materials: Textbook]. Moscow, ISTEK Publ., 2009. 502 p.
2. Orlov V. Yu., Komarov A. M., Lyapina L. A. *Proizvodstvo i ispolzovanie tehnikeskogo ugleroda dlya rezin* [Production and use of technical carbon for rubbers]. Yaroslavl', Alexander Rutman Publ., 2002. 512 p.
3. Ivanovskij V. I. *Tekhnicheskij uglerod. Processy i apparaty* [Carbon black. Processes and devices]. Omsk, ОАО "Tehuglerod", 2004. 228 p.
4. Shutilin Yu. F. *Spravochnoe posobie po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [The handbook on properties and application of elastomers]. Voronezh, Voronezh. State Technol. Akad. Publ., 2003. 871 p.
5. Gyulmisaryan T. G., Gilyazetdinov L. P. *Syr'e dlya proizvodstva uglerodnykh pechnykh sazhd* [Raw materials for production of oven carbon]. Moscow, Chemistry Publ., 1975. 159 p.
6. Tsekhanovich M. S. Production of technical carbon and environmental protection. *Sbornik materialov Vsesoyuznogo soveshchaniya* [Collection of materials of all-Union meeting]. Moscow, TSNIITeneftkhim Publ., 1987, pp. 20–23 (In Russian).
7. Doncov A. A. *Processy strukturirovaniya elastomerov* [Process of structuring elastomers]. Moscow, Himija Publ., 1978. 288 p.
8. Fedyukin D. L., Makhlis F. A. *Tekhnicheskies i tekhnologicheskie svoystva rezin* [Technical and technological properties of rubbers]. Moscow, Chemistry Publ., 1985. 240 p.

Информация об авторах

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

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

Касперович Андрей Викторович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@belstu.by

Information about the authors

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Kasparovich Andrey Victorovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@belstu.by

Поступила 16.02.2016

УДК 66.069.85:544.77

Г. Г. Эмелло, Ж. В. Бондаренко, Т. В. Харлан

Белорусский государственный технологический университет

**ПЕНООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРЕПАРАТОВ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ГРУППЫ ZETESOL**

Изучено пенообразование в водных растворах препаратов анионных поверхностно-активных веществ ZETESOL ZN и ZETESOL MG с концентрациями 0,01–5,00 г/л. Получение пен осуществляли на приборе Росс-Майлса. Пенообразующую способность оценивали по пенному числу и устойчивости пен. Установлено, что необходимая пенообразующая способность достигается в растворах препаратов ZETESOL ZN и ZETESOL MG при концентрации, превышающей 0,2 г/л. Все полученные пены являются высокоустойчивыми. Определено, что пенообразующая способность препаратов связана с их поверхностно-активными и коллоидно-химическими свойствами. Изучение кинетики устойчивости пен показало, что разрушение пен происходит в течение первых 3,5 мин их существования.

На основании экспериментальных данных разработан состав гигиенического моющего средства, получен опытный образец пены для ванн, который проанализирован по основным органолептическим и физико-химическим показателям. Проведенный анализ показал его соответствие требованиям СТБ 1675-2006 «Изделия косметические гигиенические моющие. Общие технические условия».

Ключевые слова: анионный препарат ПАВ, пенное число, устойчивость пен, кинетика устойчивости пен, гигиеническое моющее средство.

G. G. Emello, Zh. V. Bondarenko, T. V. Kharlan

Belarusian State Technological University

**FOAMING PROPERTIES OF SURFACTANTS' WATER SOLUTIONS
OF ZETESOL GROUP**

Foaming process in surfactants' water solutions of ZETESOL ZN and ZETESOL MG in concentration 0.01–5.00 g/l has been investigated. The Ross-Miles device has been used to obtain foams. The foam ability was characterized by the initial foam volume and foam stability. It was proved that optimal foaming ability has been observed with concentration of above-mentioned surfactants above 0.2 g/l. All received foams have been highly resistant. Besides, it was established that foam stability of preparations depends on surface-active and colloidal-chemical properties. Studying the kinetics of foam stability showed that foam destructions happened at first 3.5 minutes of existence.

The composition of hygienic detergent was developed based on experimental data. The detergent prototype was analyzed on the main organoleptic and physicochemical characteristics. The carried out analysis of prototype proved its compliance to requirements of STB 1675-2006 "The cosmetic hygienic washing products. General characteristics".

Key words: anion surfactant specimens, foamy number, stability of foams, kinetics stability of foams, hygienic detergent.

Введение. Многие отрасли промышленности связаны с пенообразованием. При этом, с одной стороны, появление пены в ходе основного технологического процесса или его отдельных стадий может быть крайне нежелательным. В других случаях технология предусматривает специальное добавление пенообразователей для повышения эффективности данного процесса. Например, детергирующее действие моющих средств невозможно без пенообразования.

Основными пенообразующими агентами являются индивидуальные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и препараты на их основе. В связи с увеличением потребности в данных компонентах, в том числе и для гигие-

нических моющих средств (ГМС), производство препаратов ПАВ в последние годы значительно увеличилось. Особо важное значение приобретают этоксилированные препараты ПАВ, обладающие более мягким дерматологическим действием по сравнению с неэтоксилированными анионными препаратами. К данной группе относятся препараты на основе лаурет сульфатов металлов, которые не являются индивидуальными поверхностно-активными веществами. Свойства этих препаратов могут отличаться от свойств поверхностно-активных ингредиентов, так как они содержат в своем составе примеси. Такие препараты мало изучены и не представлены в справочной литературе.

Основная часть. Целью данной работы явилось изучение пенообразующих свойств препаратов ПАВ на основе лаурет сульфата цинка (ZETESOL ZN) и лаурет сульфата магния (ZETESOL MG) со степенью этоксилирования, равной 3.

Состав препаратов ПАВ группы ZETESOL представлен в табл. 1, из которой следует, что препараты значительно отличаются содержанием поверхностно-активного ингредиента (лаурет сульфат металла), а также количеством присутствующих в них примесей.

Таблица 1
Состав препаратов ПАВ

Наименование ингредиента	Содержание ингредиента, %	
	ZETESOL ZN	ZETESOL MG
Лаурет сульфат металла	25,00	50,00
Лаурет-3	1,00	5,00
Сульфат металла	0,30	2,00
Феноксиэтанол	–	0,15
Вода	73,70	42,85

Получение пен осуществляли на приборе Росс-Майлса при температуре 17°C. Концентрацию растворов варьировали в интервале 0,01–5,00 г/л (по поверхностно-активному ингредиенту). Растворы готовили в дистиллированной воде, чтобы избежать влияния солей жесткости. Способность к пенообразованию оценивали по пенному числу (ПЧ, мм) в соответствии с [1]. Результаты представлены на рис. 1.

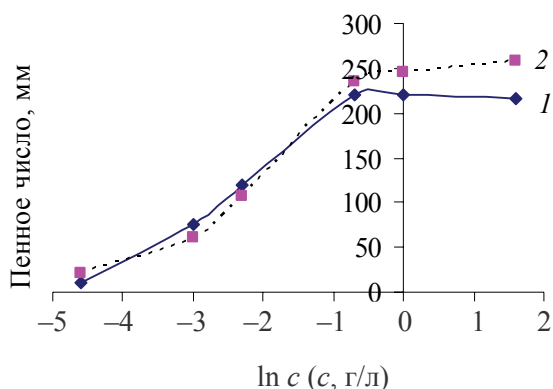


Рис. 1. Зависимость пенного числа от концентрации растворов ПАВ:
1 – ZETESOL MG; 2 – ZETESOL ZN

Известно [2], что пенообразующая способность ПАВ связана с поверхностно-активными и коллоидно-химическими свойствами их водных растворов. Ранее нами были изучены эти свойства для препаратов ПАВ ZETESOL MG и ZETESOL ZN и проведен их сравнительный

анализ [3]. На рис. 2 представлена зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ. Поверхностное натяжение (σ , мДж/м²) определяли стагамометрическим методом при температуре 18°C, концентрация ПАВ в растворе составляла 0,01–5,00 г/л. Из рис. 2 видно, что исследуемые препараты ПАВ являются коллоидными. Определенные нами ранее критические концентрации мицеллообразования (ККМ) оказались близки и составили 0,8–1,0 г/л ($1,22 \cdot 10^{-3}$ моль/л для ZETESOL MG и $1,16 \cdot 10^{-3}$ моль/л для ZETESOL ZN) [3].

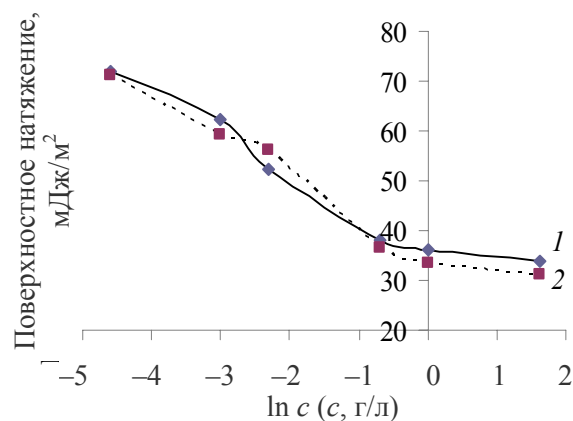


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворов ПАВ:
1 – ZETESOL MG; 2 – ZETESOL ZN

Анализ рис. 1 и 2 показал корреляцию зависимостей $\text{ПЧ} = f(\ln c)$ и $\sigma = f(\ln c)$. В области молекулярных (истинных) растворов ПАВ с ростом концентрации от 0,01 ($\ln c = -4,6$) до 0,50 г/л ($\ln c = -0,69$) поверхностное натяжение на границе «раствор ПАВ – воздух» уменьшается в 1,9–2,0 раза, что способствует процессу пенообразования: пенное число возрастает в 20 раз. Численные значения ПЧ близки для двух препаратов при аналогичных концентрациях растворов. Это закономерно, так как поверхностно-активные свойства препаратов определяются свойствами поверхностно-активного аниона $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SO}_3^-$.

В коллоидных растворах препаратов с ростом концентрации ПАВ от 1,0 до 5,0 г/л ($\ln c$ от 0 до 0,6) поверхностное натяжение практически постоянно в связи с образованием насыщенного мономолекулярного слоя на поверхности раствора. Способность к пенообразованию при этом также практически не изменяется для обоих препаратов ПАВ, поскольку при достижении ККМ образуется максимальный объем пены, так как завершается формирование адсорбционного слоя, приобретающего максимальную механическую прочность [2]. Следует отметить, что в мицеллярных растворах двух

препаратов при одинаковых концентрациях численные значения поверхностного натяжения ниже, а пенные числа выше для препарата ПАВ ZETESOL ZN, что можно объяснить меньшим содержанием примесей в его составе (табл. 1).

Согласно требованиям, предъявляемым к гигиеническим моющим средствам [4], пенное число для шампуней должно быть не менее 100 мм и не менее 145 мм для других продуктов (гели для душа, пены для ванн и др.). Из рис. 1 следует, что необходимая пенообразующая способность достигается в растворах препаратов ZETESOL ZN и ZETESOL MG при концентрации ПАВ, превышающей 0,2 г/л ($\ln c = -1,6$).

Важным фактором для обеспечения моющего действия ГМС является устойчивость пен, т. е. способность сохранять во времени первоначальный объем. Количественно стабильность пены можно оценить параметром «устойчивость» (У, %), представляющим собой отношение высоты столба пены через 5 мин к начальной высоте. На рис. 3 представлена зависимость устойчивости пен от концентрации растворов ПАВ.

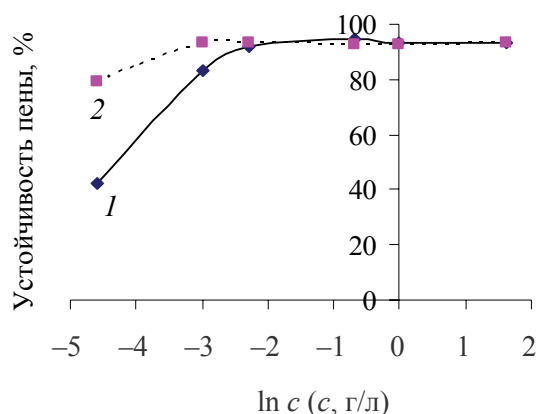


Рис. 3. Устойчивость пен от концентрации растворов ПАВ: 1 – ZETESOL MG; 2 – ZETESOL ZN

Исследования показали, что устойчивость пен, полученных из растворов препарата ZETESOL MG, с ростом концентрации от 0,01 до 0,10 г/л повышается в 2,2 раза, достигая значения 91,9%, в то время как стабильность пен, образованных в растворах препарата ZETESOL ZN, увеличивается в интервале концентраций 0,01–0,50 г/л от 79,5 до 93,1%.

Стабильность пен определяется структурой защитной оболочки вокруг пузырьков воздуха, сформированной из поверхностно-активных анионов. При этом реализуется электростатический фактор стабилизации (пузырьки воздуха приобретают отрицательный заряд в силу адсорбции лаурет сульфат ионов) и структурно-механический фактор

стабилизации (длинноцепочечные углеводородные радикалы ионов ПАВ переплетаются между собой, образуя сетчатые структуры). Попадание примесей (лаурет-3, феноксиэтанол) на границу раздела «раствор ПАВ – воздух» не способствует стабильности пены. Поэтому более высокую устойчивость имеют пены, полученные из растворов препарата на основе лаурет сульфата цинка.

Из рис. 3 также следует, что максимально устойчивые пены образуются при концентрациях растворов, не достигших ККМ: 0,05 г/л для препарата ZETESOL ZN и 0,1 г/л для ZETESOL MG. Выше указанных концентраций все пены являются высокостабильными, их устойчивость составляет 92–94%. Согласно требованиям, предъявляемым к ГМС [4], устойчивость пены должна быть не менее 80%, что осуществимо в растворах препарата ZETESOL ZN с концентрацией ПАВ более 0,02 г/л, а в растворах ZETESOL MG – более 0,04 г/л.

При использовании ГМС необходимо, чтобы пена не разрушалась на протяжении времени применения препарата. Особенно важен данный показатель для таких средств, как пена для ванн. В связи с этим была исследована кинетика разрушения пен. На рис. 4 представлены зависимости высоты столба пен, полученных из водных растворов исследуемых препаратов ПАВ с концентрациями 0,01–5,00 г/л, от времени их существования.

Как видно из представленных на рис. 4 данных, разрушение пен происходило в течение первых 3,5 мин их существования. В зависимости от концентрации ПАВ растворов препаратов группы ZETESOL уменьшение высоты столба пен в течение исследуемого временного интервала составило 6–10 мм. Относительная максимальная скорость разрушения пен зафиксирована в первые 30 с: с ростом концентрации ПАВ в растворе от 0,01 до 5,00 г/л она увеличивалась от 2,5–3,4 до 16–18 мм/мин. В интервале 0,5–3,5 мин скорость разрушения пен снижается, после 4,0 мин системы достигают равновесия, высота столба пены не изменяется, разрушение пен не происходит.

На основании исследований и анализа литературы разработан состав ГМС – пены для ванн, который включал следующие компоненты: анионный препарат ПАВ ZETESOL MG, неионогенный препарат ПАВ COMPERLAN KD, поливинилпирролидон, эфирное масло, поваренную соль, краситель, консервант и воду. В лабораторных условиях получен образец ГМС и определены его органолептические и физико-химические показатели. Они представлены в табл. 2 в сравнении с требованиями СТБ 1675-2006.

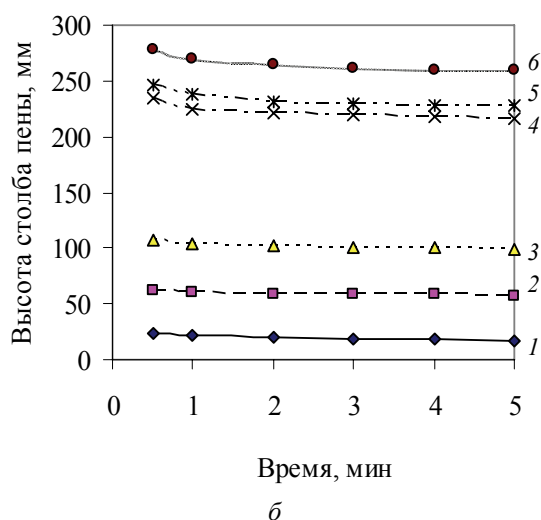
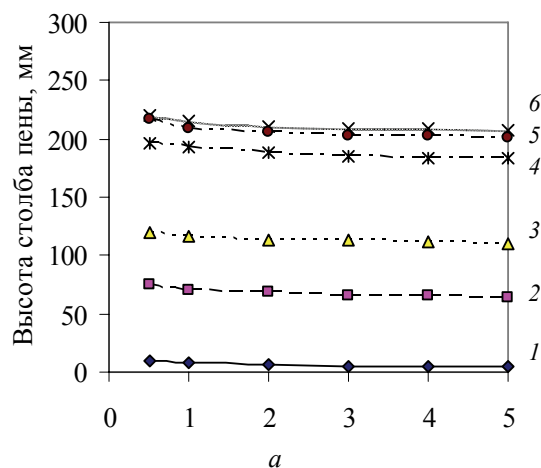


Рис. 4. Кинетика разрушения пен, полученных из растворов препаратов: а – ZETESOL MG; б – ZETESOL ZN.

Концентрация ПАВ в растворе, г/л: 1 – 0,01; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 5,0

Таблица 2

**Показатели качества
косметического средства**

Наименование показателя	Значение показателя	
	образца	по СТБ 1675-2006
Цвет	Синий	Свойственный цвету конкретной продукции
Запах	Запах лаванды	Свойственный запаху конкретной продукции
Значение pH	7,44	5,0–8,5
ПЧ, мм	152	не менее 145
У, %	98	не менее 80

Закключение. Таким образом, изучено пенообразование в водных растворах препаратов ПАВ ZETESOL ZN и ZETESOL MG с концентрациями 0,01–5,00 г/л. Установлено, что необходимая пенообразующая способность (не менее 145 мм) достигается в растворах препаратов ZETESOL ZN и ZETESOL MG при концентрации ПАВ, превышающей 0,2 г/л; полученные при указанной концентрации пены являются высокоустойчивыми. Показана связь пенообразующей способности препаратов с их поверхностно-активными и коллоидно-химическими свойствами. На основании экспериментальных данных разработан состав гигиенического моющего средства, получен опытный образец пены для ванн, который проанализирован по основным органолептическим и физико-химическим показателям. Проведенный анализ показал его соответствие требованиям СТБ 1675-2006 «Изделия косметические гигиенические моющие. Общие технические условия».

Литература

1. Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1–77. Введ. 01.07.1978. М.: Изд-во стандартов, 1986. 7 с.
2. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1975. 264 с.
3. Свойства водных растворов препаратов ПАВ группы ZETESOL / Г. Г. Эмелло [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 14–18.
4. Изделия косметические гигиенические моющие. Общие технические условия: СТБ 1675-2006. Введ. 23.07.2013. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 2014. 12 с.

References

1. GOST 22567.1–77. The synthetic detergents. Method of determination of foam-forming ability. Moscow, Standartinform Publ., 1986. 7 p. (In Russian).
2. Tikhomirov V. K. *Peny. Teoriya i praktika ikh polucheniya i razrusheniya* [Foams. Theory and practice of their formation and decomposition]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 264 p.
3. Emello G. G., Bondarenko Zh. V., Gerasimovich V. A., Kharlan T. V. The properties of water solution of surfactant specimens of Zetesol group. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 14–18 (In Russian).
4. STB 1675–2006. The cosmetic hygienic washing products. General specifications. Minsk, State Committee on Standardization of Republic of Belarus Publ., 2014. 12 p. (In Russian).

Информация об авторах

Эмелло Галина Геннадьевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: galina-emello@rambler.ru

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

Харлан Татьяна Владимировна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Emello Galina Gennadi'yevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galina-emello@rambler.ru

Bondarenko Zhanna Vladimirovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bondarenko_zhanna@belstu.by

Kharlan Tatyana Vladimirovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 18.02.2016

УДК 535.37+541.65+543.4

Н. Н. Крук¹, И. В. Вершиловская¹, Т. Нго², И. Г. Щерблякин³, В. Дехаен⁴, В. Маес⁵¹Белорусский государственный технологический университет²Национальный институт материаловедения³Университет Лунда⁴Католический университет Лёвена⁵Хассельтский университет**ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ СВОБОДНЫХ ОСНОВАНИЙ И ПРОТОНИРОВАННЫХ ФОРМ СМЕШАННЫХ 5,10,15,20-АРИЛПОРФИРИНОВ**

Исследованы спектры флуоресценции свободных оснований, монопротонированных и дважды протонированных форм смешанных фенил-мезитил 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов с Мез₄, Мез₃Ф, Мез₂Ф₂-*транс*, Мез₂Ф₂-*цис*, МезФ₃ и Ф₄ архитектурой замещения (Мез – мезитил, Ф – фенил). Обнаружено, что для стабилизации монопротонированной формы достаточно замещения одной фенильной группы на стерически затрудненную мезитильную группу. Снижение числа мезитильных заместителей в макроцикле приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции для всех протонированных форм. При последовательном замещении мезитильных групп на фенильные наблюдается аддитивный характер спектральных изменений для свободных оснований, тогда как для протонированных форм обнаружено их скачкообразное изменение при переходе от *транс*- к *цис*-форме у дважды замещенных соединений на фоне постепенного аддитивного изменения до и после этого скачка. Такая особенность объясняется конформационным переходом протонированного тетрапиррольного макроцикла. Эти две молекулярные конформации характеризуются разным взаимодействием двух одноэлектронных (a_{1u}, e_g) и (a_{2u}, e_g) конфигураций, что приводит к изменению их вкладов в формирование электронных переходов.

Ключевые слова: порфирины, свободные основания, протонированные формы, молекулярная конформация, флуоресценция.

M. M. Kruk¹, I. V. Vershilovskaya¹, T. Ngo², I. G. Scheblykin³, W. Dehaen⁴, W. Maes⁵¹Belarusian State Technological University²National Institute for Materials Science³Lund University⁴Katholieke Universiteit Leuven⁵Hasselt University**FREE BASE AND PROTONATED FORM FLUORESCENCE OF THE MIXED 5,10,15,20-ARYLPORPHYRINS**

Fluorescence spectra for a series of mixed phenyl-mesityl 5,10,15,20-tetraarylporphyrins – with Mes₄, Mes₃Ph, Mes₂Ph₂-*trans*, Mes₂Ph₂-*cis*, MesPh₃ and Ph₄ type architecture (Mes – mesityl, Ph – phenyl) – in their free base, mono- and diprotonated form are reported. Substitution of a single *meso*-phenyl group with a sterically more demanding mesityl group is found to be sufficient to provide stabilization of the monoprotinated porphyrin species. A decrease in the number of mesityl substituents in the macrocycle leads to a decrease in the fluorescence quantum yield for protonated forms. The progressive replacement of *ortho,ortho'*-substituted mesityl groups with unhindered phenyls results in the additive pattern of spectral changes for the free base porphyrins, whereas for both protonated species a specific jump at the *trans* to *cis* transition is observed, along with a gradual additive pattern before and afterwards. This feature is interpreted as a signature of the transition between the hindered-like and unhindered-like conformations of the tetrapyrrolic macrocycles in the protonated forms. These two molecular conformations provide a different interaction of the two one-electron (a_{1u}, e_g) and (a_{2u}, e_g) configurations, which leads to changes of their contributions into electronic transitions.

Key words: porphyrins, free bases, protonated forms, molecular conformation, fluorescence.

Введение. Изменения спектральных, фотофизических и физико-химических свойств 5,10,15,20-арилпорфиринов, которые наблюдаются при замещении либо модификации арильных фрагментов, интерпретированы как адди-

тивные по отношению к количеству замещенных либо модифицированных арильных групп [1]. Следует отметить, что этот вывод относится к свободным основаниям порфиринов или металлокомплексам, для которых стерические

препятствия, вызываемые *орто*замещенными мезоарильными группами, минимальны. Известно, что формирование протонированных форм тетрапиррольных молекул сопряжено с существенным искажением планарности макроцикла и образованием неплоских конформеров седлообразного типа. Седлообразные искажения позволяют преодолеть стерические напряжения в ядре макроцикла, причем наиболее энергетически выгодная конформация достигается при копланарном расположении макроцикла и арильных групп. Чтобы компенсировать стерическое отталкивание внутренних протонов в ядре макроцикла дважды протонированной (ДП) формы, достаточно, чтобы угол поворота пиррольных колец ϕ (угол седлообразности) составил 10–15°. Синергизм наклона пиррольных колец и вращения арильных групп при образовании ДП форм мезотетраарилзамещенных порфиринов приводит к формированию конформеров с углом седлообразности ϕ , который варьируется от $\approx 20^\circ$ у 5,10,15,20-тетраметилпорфирина (Мез₄) до 28–33° у 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (Ф₄) [2]. Изменение угла между средней плоскостью макроцикла и арильными заместителями (двугранный угол θ) модулирует электронное взаимодействие между их π -электронными системами. В случае мезитильных заместителей величина двугранного угла равна 90° вследствие стерических препятствий, вносимых двумя *орто*-CH₃ группами, а в случае фенильных заместителей $\theta \approx 60$ –70°, поскольку стерических препятствий для поворота фенильных групп нет [2]. Таким образом, Мез₄ и Ф₄ являются представителями двух предельных случаев стерически затрудненных и стерически свободных мезоарилзамещенных порфиринов. Будучи почти неразличимыми в форме свободного основания, эти соединения теряют свой сходства при протонировании. Для Мез₄ имеет место последовательное формирование моно- (МП) и дважды протонированной форм, в то время как образование ДП формы Ф₄ происходит в один этап при одновременном присоединении двух протонов. Поскольку архитектура периферического замещения имеет существенное значение для основности макроцикла и фотофизических свойств протонированных форм, в настоящей работе изучена роль вращательной степени свободы арильных заместителей в формировании спектрально-люминесцентных характеристик мезоарилзамещенных порфиринов. В качестве объекта исследований была выбрана серия смешанных фенил-мезитил 5,10,15,20-тетраарилпорфиринов с Мез₄, Мез₃Ф, Мез₂Ф_{2-транс}, Мез₂Ф_{2-цис}, МезФ₃ и Ф₄ архитектурой замещения (рис. 1).

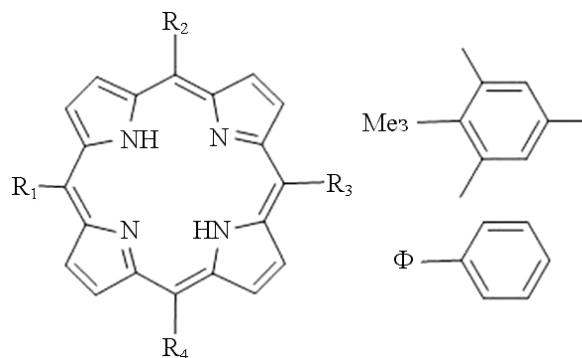


Рис. 1. Молекулярная структура исследованных соединений: Мез₄ – R_{1,2,3,4} = Мез; Мез₃Ф – R_{1,2,3} = Мез, R₄ = Ф; Мез₂Ф_{2-транс} – R_{1,3} = Мез, R_{2,4} = Ф; Мез₂Ф_{2-цис} – R_{1,4} = Ф, R_{2,3} = Мез; МезФ₃ – R_{1,2,3} = Ф, R₄ = Мез; Ф₄ – R_{1,2,3,4} = Ф

Основная часть. Анализ спектров флуоресценции всех исследованных мезотетраарилпорфиринов в ходе кислотно-основного титрования в растворе дихлорметана при комнатной температуре показал, что положение и форма спектров флуоресценции, величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ испытывают существенные изменения по сравнению с исходными величинами, измеренными нами для свободных оснований (рис. 2).

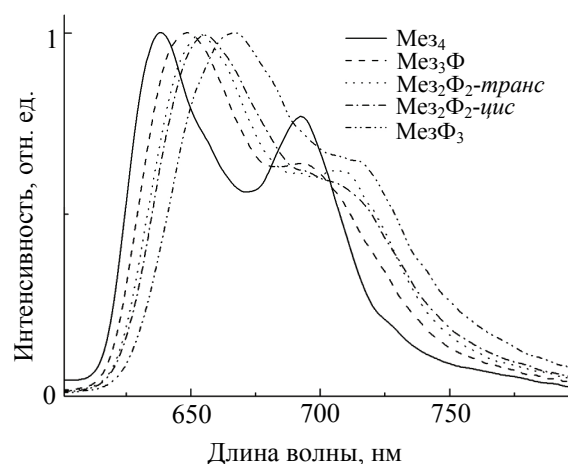


Рис. 2. Нормированные спектры флуоресценции МП формы исследованных соединений

Эволюция спектров флуоресценции для свободных оснований и ДП определена непосредственно в начале и в конце процесса титрования. Для МП формы спектры флуоресценции были рассчитаны с использованием разработанной нами методики (рис. 2). Обнаружено, что положение максимума $Q_x(0,0)$ полосы в спектрах флуоресценции практически не изменяется для всех изученных мезитилсодержащих производных ($\pm 0,5$ нм), однако для Ф₄ максимум $Q_x(0,0)$ полосы испытывает 2 нм bathochromic shift (таблица).

**Спектрально-люминесцентные характеристики
свободных оснований, МП и ДП форм
смешанных фенил-мезитил
5,10,15,20-тетраарилпорфиринов**

Порфирин	Форма	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}, \text{нм}$		$\Phi_{\text{фл}} \cdot 10^2$
		$Q_x(0,0)$	$Q_x(1,0)$	
Мез ₄	H ₂ P	649,0	717,0	8,3
	H ₃ P ⁺	638,0	693,0	20,8
	H ₄ P ²⁺	649,0	705,0	30,0
Мез ₃ Ф	H ₂ P	649,0	717,0	7,1
	H ₃ P ⁺	647,0	694,0	13,0
	H ₄ P ²⁺	657,0	715,0	21,5
Мез ₂ Ф ₂ - <i>транс</i>	H ₂ P	649,0	717,0	6,6
	H ₃ P ⁺	653,0	≈710,0	13,5
	H ₄ P ²⁺	667,0	≈720,0	21,0
Мез ₂ Ф ₂ - <i>цис</i>	H ₂ P	649,0	717,0	6,6
	H ₃ P ⁺	656,0	≈710,0	10,0
	H ₄ P ²⁺	667,0	≈725,0	17,6
МезФ ₃	H ₂ P	649,0	717,0	7,0
	H ₃ P ⁺	666,0	≈715,0	6,0
	H ₄ P ²⁺	676,0	≈740,0	10,2
Ф ₄	H ₂ P	651,0	717,0	9,0
	H ₃ P ⁺	—	—	—
	H ₄ P ²⁺	687,0	≈750,0	10,5

Величина сдвига Стокса ($\Delta\lambda_{\text{Стокса}} = \lambda_{\text{погл}} - \lambda_{\text{фл}}$) для свободных оснований слабо зависит от замены мезитила на фенил (рис. 3). Спектры флуоресценции ДП форм претерпевают возрастающий батохромный сдвиг и проявляют снижение относительной интенсивности электронно-колебательной полосы $Q_x(0,1)$ по сравнению с электронной полосой $Q_x(0,0)$. Величина сдвига Стокса $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ может быть рассмотрена как оценка для конформационной подвижности (степени свободы) тетрапиррольного макроцикла. Так, величина сдвига Стокса $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ для ДП форм постепенно возрастает с увеличением числа стерически свободных заместителей приблизительно на 270 см^{-1} . Существенно большая величина $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ для ДП форм по сравнению со свободными основаниями указывает на значительную величину структурных перестроек в возбужденном S_1 состоянии ДП формы вещества. При этом кривая зависимости величины $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ от количества фенильных заместителей не носит простого аддитивного характера. Данные, представленные на рис. 3, свидетельствуют о скачкообразном изменении величины $\Delta\lambda_{\text{Стокса}}$ при переходе от *транс*- к *цис*-форме у дважды замещенных соединений.

Следовательно, можно заключить, что при переходе от Мез₄ к Ф₄ молекулярная конформация макроцикла ДП изменяется по следующей схеме: а) присоединение первой стерически незатрудненной фенильной группы и второй для *транс*-конформера приводит к повышению подвижности макроцикла, что способствует

некоторому увеличению угла седлообразности ф примыкающего пиррола и носит аддитивный характер; б) присоединение двух фенильных групп в соседних мезоположениях (*цис*-конформер) позволяет пиррольному кольцу, расположенному между ними, принимать максимальный угол седлообразности ф и увеличивает размер подвижной области макроцикла, т. е. имеет скачкообразный характер.

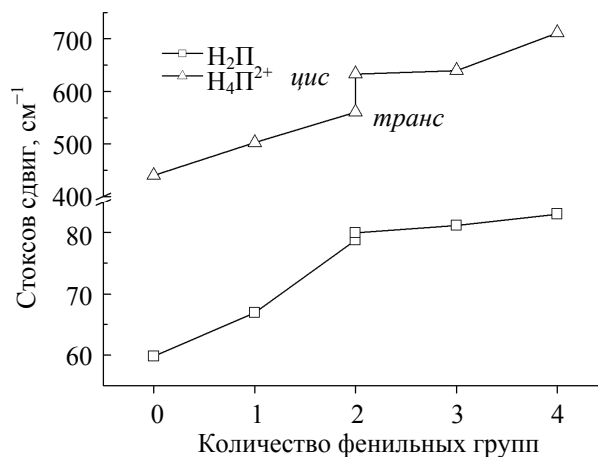


Рис. 3. Зависимость величины сдвига Стокса от количества фенильных групп для свободных оснований (H₂P) и ДП форм (H₄P²⁺) исследуемых соединений

Для свободных оснований и ДП форм величина квантового выхода флуоресценции $\Phi_{\text{фл}}$ была измерена непосредственно по методу с образцом сравнения, тогда как для получения величины $\Phi_{\text{фл}}$ МП форм нами был использован непрямой способ, описанный ранее в [3]. Для всех соединений обнаружено возрастание величины $\Phi_{\text{фл}}$ при переходе от свободных оснований к протонированным формам, однако оно оказалось различным для всех исследованных производных (рис. 4). В случае Ф₄ порфирина, характер периферического замещения которого способствует стабилизации существенно искаженного конформера макроцикла, рост величины $\Phi_{\text{фл}}$ для ДП формы по сравнению со свободным основанием едва выходит за пределы точности измерения (0,105 против 0,09, таблица).

Величина $\Phi_{\text{фл}}$ для Мез₄ порфирина увеличивается более чем в 3 раза и составляет 0,30 для ДП формы. Различия в величинах $\Phi_{\text{фл}}$ для МП и ДП форм исследуемых соединений, по-видимому, связаны с изменениями молекулярной подвижности макроцикла и стабилизацией конформеров с различной степенью непланарности.

В рамках четырехорбитальной модели Гутермана нами определены вклады одноэлектронных (a_{2u}, e_g) и (a_{1u}, e_g) конфигураций по методике, описанной ранее в [4]. Квадрат веса A^2

одноэлектронной (a_{2u}, e_g) конфигурации для свободных оснований Mez_4 и Φ_4 порфиринов составил 0,57, а для всех ассиметричных производных – 0,55. Для ДП форм порфиринов величина A^2 варьировалась от 0,645 до 0,680. Рост величины A^2 при образовании ДП формы указывает на увеличение энергетического зазора между нижними вакантными a_{2u} и a_{1u} орбиталями. Представляло интерес рассмотреть, как будет зависеть величина A^2 одноэлектронной (a_{2u}, e_g) конфигурации от количества присоединенных фенильных групп. Полученная зависимость (рис. 5) отчетливо демонстрирует, что конфигурационное взаимодействие изменяется скачкообразно при переходе от $Mez_2\Phi_2$ -*транс* к $Mez_2\Phi_2$ -*цис* производному, наряду со слабыми аддитивными изменениями до и после этого перехода.

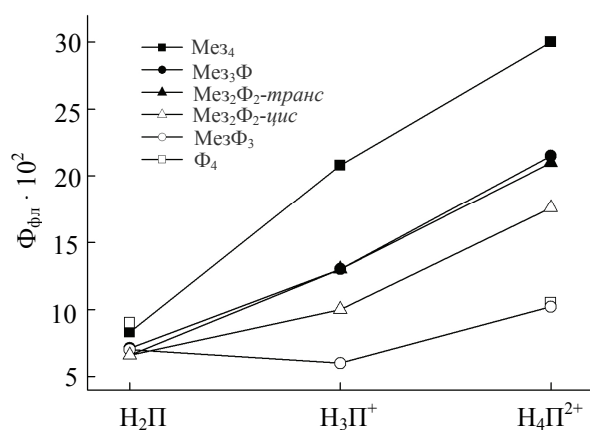


Рис. 4. Изменение квантового выхода флуоресценции при переходе от свободного основания (H_2P) к МП (H_3P^+) и ДП (H_4P^{2+}) формам

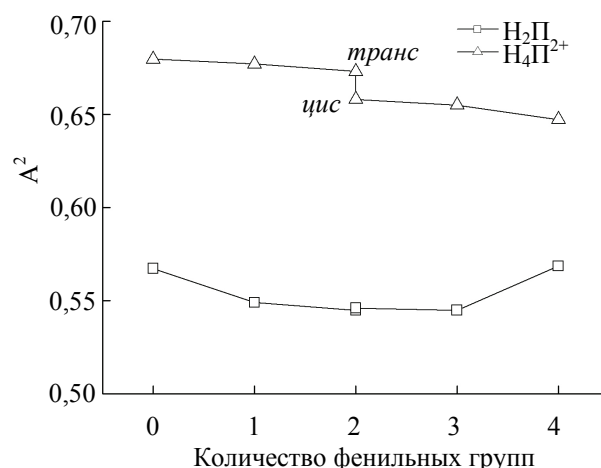


Рис. 5. Зависимость квадрата веса A^2 одноэлектронной (a_{2u}, e_g) конфигурации от количества присоединенных фенильных групп для свободных оснований (H_2P) и ДП форм (H_4P^{2+})

Таким образом, положение молекулярных орбиталей тетрапиррольного макроцикла также отражает конформационный переход, наблюдающийся при изменении архитектуры периферического замещения от $Mez_2\Phi_2$ -*транс* к $Mez_2\Phi_2$ -*цис*.

Закключение. Таким образом, совокупность полученных спектрально-люминесцентных характеристик мезотетраарилзамещенных порфиринов показывает, что они существенно зависят от различий во вращательной степени свободы мезоарильных групп и архитектуры замещения, причем для свободных оснований влияние заместителей аддитивно, а для протонированных форм наблюдается скачкообразное изменение молекулярной конформации при переходе от *транс*- к *цис*-форме.

Литература

1. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties / W. Maes [et al.] // Eur. Journal of Organic Chemistry. 2010. No. 13. P. 2576–2586.
2. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility / M. Presselt [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17, No. 21. P. 14096–14106.
3. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers / M. M. Kruk [et al.] // Journal of Physical Chemistry, A. 2012. Vol. 116, No. 44. P. 10695–10703.
4. Люлькович Е. С., Крук Н. Н. Конфигурационное взаимодействие при неплоскостных искажениях тетрапиррольного макроцикла // Труды БГТУ. 2015. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 63–67.

References

1. Maes W., Ngo T. H., Rong G., Starukhin A. S., Kruk M. M., Dehaen W. Meso-indolo[3,2-b]carbazolyl-substituted porphyrinoids: synthesis, characterization and effect of the number of indolocarbazole moieties on the photophysical properties. *Eur. Journal of Organic Chemistry*, 2010, no. 13, pp. 2576–2586.
2. Presselt M., Dehaen W., Maes W., Klamt A., Martinez T. J., Beenken W. J. D., Kruk M. M. Quantum chemical insights into the dependence of porphyrin basicity on the *meso*-aryl substituents: thermodynamics, buckling, reaction sites and molecular flexibility. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, no. 21, pp. 14096–14106.

3. Kruk M. M., Ngo T. H., Verstappen P., Starukhin A. S., Hofkens J., Dehaen W., Maes W. Unraveling the fluorescence features of individual corrole NH tautomers. *Journal of Physical Chemistry, A.*, 2012, vol. 116, no. 44, pp. 10695–10703.

4. Liulkovich L. S., Kruk M. M. Configuration interaction upon nonplanar distortion of tetrapyrrolic macrocycle. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 6: Physical-Mathematical Sciences and Informatics, pp. 63–67 (In Russian).

Информация об авторах

Крук Николай Николаевич – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: m.kruk@belstu.by

Вершиловская Ирина Вацлавовна – кандидат биологических наук, ассистент кафедры физики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vershilovskaya@belstu.by

Нго Тьен – кандидат химических наук, исследователь. Национальный институт материаловедения (г. Цукуба, Ибараки, 305-0044, Япония). E-mail: NGO.Huynhthien@nims.go.jp

Щеблыкин Иван Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, профессор. Университет Лунда (г. Лунд, ул. Гетингеваген, 60, Швеция). E-mail: ivan.scheblykin@chemphys.lu.se

Дехаен Вим – кандидат химических наук, заведующий кафедрой. Католический университет Лёвена (г. Лёвен, Селестийненлаан, 200Ф, Бельгия). E-mail: wim.dehaen@chem.kuleuven.be

Маес Вouter – кандидат химических наук, профессор. Хассельтский университет (г. Хассельт, B-3590, Бельгия). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Information about the authors

Kruk Mikalai Mikalaevich – DSc (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.kruk@belstu.by

Vershilovskaya Irina Vatslavovna – PhD (Biology), assistant lecturer, Department of Physics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vershilovskaya@belstu.by

Ngo Thien Huynh – PhD (Chemistry), researcher. National Institute for Materials Science (305-0044, Ibaraki, Japan). E-mail: NGO.Huynhthien@nims.go.jp

Scheblykin Ivan Gennadyevich – PhD (Physics and Mathematics), Professor. Lund University (60, Getingevagen, Lund, Sweden). E-mail: ivan.scheblykin@chemphys.lu.se

Dehaen Wim – PhD (Chemistry), Professor. Katholieke Universiteit Leuven (200F, Celestijnenlaan, Leuven, Belgium). E-mail: wim.dehaen@chem.kuleuven.be

Maes Wouter – PhD (Chemistry), Professor. Hasselt University (B-3590, Hasselt, Belgium). E-mail: wouter.maes@uhasselt.be

Поступила 19.02.2016

УДК 665:637:73

Е. И. Грушова, А. А. Аль-Разуки, О. А. Милосердова, Е. С. Чайко
Белорусский государственный технологический университет

ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВОВ-МОДИФИКАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ

Депарафинизацию нефтяных масляных рафинатов осуществляли методом низкотемпературной ректификации в среде растворителей ацетон – толуол. Для интенсификации данного процесса в качестве аддитива-модификатора использовали ϵ -капролактam. Анализ структурно-группового состава депарафинированных рафинатов методом ИК-спектроскопии показал, что в присутствии ϵ -капролактама селективность депарафинизации повышается за счет меньшего содержания в гаче ароматических, разветвленных, парафиновых и кислородсодержащих структур. Однако при увеличении содержания ϵ -капролактама > 1 мас. % селективность разделения снижается, по-видимому, за счет увеличения растворяющей способности системы ацетон – толуол (ϵ -капролактam).

Ключевые слова: рафинат, депарафинизация, ацетон, толуол, аддитив-модификатор, ϵ -капролактam, кристаллизация, гач, депарафинированный рафинат, ИК-спектроскопия, структурно-групповой состав.

E. I. Grushova, A. A. Al-Razuki, O. A. Miloserdova, E. S. Chaiko
Belarusian State Technological University

APPLYING ADDITIVE-MODIFIERS IN DEWAXING RAFFINATE PROCESS

Dewaxing petroleum oil raffinates is carried out by low-temperature rectification in solvents acetone – toluene. To intensify the process as an additive-modifier we used ϵ -caprolactam. Analysis of structural-group composition dewaxed raffinate by infrared spectroscopy showed that in the presence of ϵ -caprolactam selectivity of dewaxing is increased due to smaller content slack aromatic, branched paraffins and oxygenates structures. However, if the content of ϵ -caprolactam > 1 wt. % selectivity of separation is reduced, apparently by increasing solvent power system acetone – toluene (ϵ -caprolactam).

Key words: raffinate, dewaxing, acetone, toluene, additive-modifier, ϵ -caprolactam, crystallization, slack wax, dewaxed raffinate, IR spectroscopy, structural-group composition.

Введение. При получении базовых минеральных масел огромная доля затрат приходится на процесс депарафинизации селективными растворителями. В связи с этим разработка способов повышения эффективности данного процесса является весьма актуальной задачей.

В настоящее время используют различные способы совершенствования процесса депарафинизации: применение более эффективных кристаллизаторов, медленное перемешивание охлажденной массы в уравнительном бочке, подбор эффективного кетона, применение специальных аддитивов-модификаторов и т. д. [1–4].

Однако наименее затратной признают технологию депарафинизации с использованием аддитивов-модификаторов, эффективность которых оценивают по скорости фильтрации охлажденного раствора, выходу и качеству депарафинированного масла [2]. Аддитивы-модификаторы использовали при депарафинизации дистиллятов различного состава, полученных при очистке масляных фракций селективными растворителями. Согласно [2], аддитивы позволяют сократить расход растворителя, повысить

скорость фильтрования, выход депарафинированного масла и в ряде случаев температуру процесса. Однако пока использование таких аддитивов в промышленных технологиях весьма ограничено по ряду причин: например, из-за высокой стоимости, отсутствия промышленного производства и т. п.

В связи с вышеизложенным цель данной работы состояла в разработке доступного и эффективного аддитива-модификатора для процесса депарафинизации рафинатов.

Основная часть. Проведенные ранее исследования [5] показали, что при использовании в качестве аддитива-модификатора ϵ -капролактама возрастает выход депарафинированного масла и содержание в гаче парафиновых углеводородов нормального строения.

Данная работа является продолжением ранее выполненных исследований, и в ней представлены результаты, позволяющие оценить влияние ϵ -капролактама на структурно-групповой состав депарафинированных рафинатов. Для этого использовали метод ИК-спектроскопии, основанный на поглощении, отражении

и рассеивании энергии инфракрасного излучения при прохождении энергии через вещество [6–9].

Для средней молекулы депарафинированного рафината оценивали содержание метиленовых групп (CH_2) по полосе поглощения 720 см^{-1} , метильных групп (CH_3) по полосе поглощения 1380 см^{-1} , карбонильных групп (CO) в области $1720\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, ароматических связей $\text{C}=\text{C}$ в области 1600 см^{-1} относительно метильных групп парафиновых структур по полосе поглощения 1465 см^{-1} , т. е. использовали спектральные коэффициенты, являющиеся отношением оптических плотностей (D) при соответствующих длинах волн: показатель ароматичности $A_1 = D_{1600} / D_{720}$ и $A_2 = D_{1600} / D_{1465}$; показатель парафинистости $\Pi = D_{720} / D_{1465}$; показатель разветвленности $P = D_{1380} / D_{1465}$; показатель окисленности $O = D_{1700} / D_{1465}$.

Сырье для депарафинизации (рафинаты) выделено из масляных дистиллятов с помощью селективного растворителя (N-метилпирролидон) и ВД-3, полученных в ОАО «Нафтан» при вакуумной разгонке мазута.

Низкотемпературную депарафинизацию рафинатов осуществляли в среде растворителя ацетон – толуол (60:40), расход ϵ -капролактама составлял 0,5; 1,0 и 1,5 мас. % на сырье.

В табл. 1 приведены результаты исследования структурно-группового состава рафинатов.

Для оценки изменения группового углеводородного состава депарафинированных рафинатов в зависимости от воздействия аддитива-

модификатора на процесс низкотемпературной кристаллизации рассчитывали согласно [9, 10] групповой состав по оптическим плотностям. Последние вычисляли по данным ИК-спектров образцов депарафинированных рафинатов для полос поглощения, характеризующих деформационные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$: 1450 , 1370 и 720 см^{-1} (алканы); 970 см^{-1} (нафтенy); 1600 , 870 , 810 (арены); 1710 см^{-1} (кислородсодержащие соединения). По отношению суммы оптических плотностей полос, характеризующих углеводороды определенного ряда к общей сумме оптических плотностей для всех углеводородов и кислородсодержащих соединений, рассчитывали содержание ароматических и парафиновых углеводородов (табл. 2).

Сопоставительный анализ данных, представленных в табл. 1 и 2, показал следующее: введение ϵ -капролактама в процесс депарафинизации в количестве 0,5 мас. % позволяет уменьшить отбор ароматических углеводородов с гачем; возрастает содержание аренов в депарафинированных рафинатах; растет содержание в рафинатах ароматических и/или разветвленных структур. Последнее особенно проявляется при получении базовых масел из дистиллята ВД-3. Однако при более высоких расходах ϵ -капролактама (>1 мас. %) селективность разделения снижается, по-видимому, из-за увеличения растворяющей способности системы ацетон – толуол (ϵ -капролактама) по отношению к различным структурам.

Таблица 1

Результаты исследования структурно-группового состава рафинатов методом ИК-спектроскопии

Расход ϵ -капролактама, мас. %	Спектральный коэффициент				
	A_1	A_2	Π	P	O
Рафинаты, выделенные из масляного дистиллята ВД-2					
0	0,89	0,45	0,51	0,73	0,44
0,5	0,93	0,57	0,62	0,79	0,58
1	0,94	0,59	0,63	0,81	0,59
Рафинаты, выделенные из масляного дистиллята ВД-3					
0	0,77	0,32	0,42	0,19	0,32
0,5	0,71	0,22	0,31	0,62	0,22
1	0,83	0,38	0,46	0,79	0,40

Таблица 2

Содержание ароматических и парафиновых углеводородов в депарафинированных рафинатах

Расход ϵ -капролактама, мас. %	Содержание в рафинате из ВД-2, %		Содержание в рафинате из ВД-3, %	
	алканов	аренов	алканов	аренов
0	55,5	27,0	63,5	22,0
0,5	50,7	30,7	38,2	43,6
1	57,7	25,7	–	–
1,5	–	–	45,0	32,9

В результате при депарафинизации более вязкого рафината из ВД-3 выход гача несколько снижается: с 9,1 до 8,9%; рафината из ВД-2 – возрастает: с 12,4 до 15,2%.

Заключение. Таким образом, использование при депарафинизации нефтяных рафинатов методом низкотемпературной кристаллизации ε -капролактама в качестве аддитива-модификатора позволяет повысить эффективность про-

цесса за счет более селективного отделения парафиновых углеводородов – основного компонента гача.

Совершенствование технологического процесса не требует существенных изменений в аппаратном оформлении и значительных затрат на аддитив, так как его расход не превышает 1,5 мас. % и он производится в промышленных масштабах в ОАО «ГродноАзот» (г. Гродно).

Литература

1. Яковлев С. П., Болдинов В. А. Депарафинизация и обезмасливание с применением кристаллизатора пульсационного смешения // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 3. С. 7–13.
2. Кулиев Р. Ш., Велиев И. К., Кулешов С. Р. Добавки-модификаторы в процессе депарафинизации // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 3. С. 11–13.
3. Сочевка Т. И., Фукс И. Г. Усовершенствование технологических процессов производства нефтяных масел // Труды Российского государственного университета нефти и газ им. И. М. Губкина. Переработка нефти и газа, нефте- и газохимия. 2014. Вып. 1. С. 143–153.
4. Совершенствование технологии получения базовых минеральных масел и парафинов / Е. И. Грушова [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 126–129.
5. Грушова Е. И., Михалева Е. В. Влияние модификатора на депарафинизацию масляных дистиллятов // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. 2002. Вып. XVI. С. 16–23.
6. Белани П. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностранная литература, 1963. 590 с.
7. Пентин Ю. А., Вилков П. В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.
8. Казанина П. А., Куплетская Н. Б. Применение инфракрасной, ультрафиолетовой и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 160 с.
9. Иванова Л. В., Сафиева Р. З., Кошелев В. Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.
10. Превращение нефтей при внутрислоевом горении и длительном контакте с внешней средой / В. Н. Кошелев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 20–21.

References

1. Yakovlev S. P., Bogdanov V. A. Dewaxing and deoiling with mold pulsating mix. *Chimiyia i tehnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2009, no. 3, pp. 7–13 (In Russian).
2. Guliyev R. Sh., Veliyev I. K., Kuleshov S. R. Additives-modifiers in the process of dewaxing. *Chimiyia i tehnologiya topliv i masel* [Chemistry and tehnology of fuels and oils], 2003, no. 3, pp. 11–13 (In Russian).
3. Sochevka T. I., Fuks I. G. Improving of technological processes of petroleum oils production. *Trudy Rossyiskogo gosudarstvennogo universiteta nefti i gaza im. I. M. Gubkina. Pererabotka nefti i gaza, nefte-i gazokhimiya* [Proceedings of the Russian State University of Oil and Gas named by I. M. Gubkin. Processing of oil and gas production, oil and gas chemistry], 2014, no. 1, pp. 143–153 (In Russian).
4. Grushova E. I., Karpenko O. V., Labkovich O. V., Al'-Razuki A. A. Improving of the technology of mineral base oils and paraffin production. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 126–129 (In Russian).
5. Grushova E. I., Mihaleva E. V. The impact of modifier on the dewaxing of oil distillates. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Organic Substances Technology, 2002, issue XVI, pp. 16–23 (In Russian).
6. Bielany P. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul* [The infrared spectra of complex molecules]. Moscow, Foreign Literature Publ., 1963. 590 p.
7. Pentin Y. A., Vilkov P. V. *Phisicheskyye metody issledovaniya v khimii* [Physical methods of research in chemistry], Moscow, Mir Publ., 2003. 683 p.
8. Kazanina P. A., Kupletskaya N. B. *Primenenie infrakrasnoy, ultrafioletovoy i YaMR-spektroskopii v organicheskoy khimii* [The use of infrared, ultraviolet and NMR spektroskopy in organic chemistry], Moscow, Higher School Publ., 1971. 160 p.
9. Ivanova L. V., Safieva R. Z., Koshelev V. N. IR spectrometry in the analysis of oil and oil products. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2008, vol. 13, no. 4, pp. 869–874 (In Russian).

10. Koshelev V. N., Gordadze G. N., Ryabov V. D., Chernova O. B. Conversion of petroliums within fire flooding and prolonged contact with the external environment. *Chimya i tehnologuia topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2005, no. 2, pp. 20–21 (In Russian).

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Grushova.e@mail.ru

Аль-Разуки Ахмед Аднан – аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

Милосердова Оксана Анатольевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Чайко Екатерина Сергеевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Grushova.e@mail.ru

Al-Razuki Ahmed Adnan – PhD student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahmed_adnan19@yahoo.com

Miloserdova Oksana Anatol'evna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Chaiko Ekaterina Sergeevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 19.02.2016

УДК 667.613

О. В. Куйс, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ:
ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ
АЛКИДНО-УРЕТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)**

Алкидно-уретановые олигомеры в наше время считаются одними из перспективных пленкообразующих. Они находят широкое применение при производстве высококачественных лакокрасочных материалов различного назначения (грунтовки, эмали, грунт-эмали). Успех этих материалов обусловлен хорошими свойствами формируемых покрытий. Покрытия на их основе имеют высокие прочностные характеристики, адгезию, твердость и антикоррозионную стойкость. Также к преимуществам этих материалов относят: доступность исходного сырья, менее высокую стоимость в сравнении с другими типами полиуретанов, удобство работы с ними, так как они представляют собой однокомпонентные малотоксичные системы. Поэтому они весьма перспективны при защите различных металлоконструкций от коррозии. Уралкидные олигомеры достаточно универсальны при применении, могут наноситься всеми известными способами и совмещаются со многими типами лакокрасочных материалов (нитроцеллюлозными, хлоркаучуковыми и жирными алкидными олигомерами). С их помощью может осуществляться как заводская, так и ремонтная окраска металлических изделий.

Ключевые слова: уралкидный олигомер, диизоцианат, антикоррозионная защита, алкидные олигомеры, ремонтная окраска.

O. V. Kuis, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**CORROSION PROTECTION OF METALS: PROSPECTS OF PRODUCTION
AND APPLICATION OF URALKYD MATERIALS (REVIEW)**

Uralkyd oligomers are considered to be promising film-forming. They are widely used in the production of high-quality paints and varnishes for various purposes (primeres, paints, priming-paints). The success of these materials is due to the high properties of coatings formed. These coatings have high adhesion, strength properties and corrosion resistance. The advantages of these materials is feedstock availability, low cost compared to other polyurethanes, their usability. Uralkyd materials is one-component and low-toxicity system. So they are promising in the protection of various metal from corrosion. Uralkyd oligomers sufficiently versatile in use. They can be applied a lot of methods and combined with many types of paints (nitrocellulose, chlorinated rubber and oily alkyd oligomers). They can be used at the factory painting and refit painting of metal products.

Key words: uralkyd oligomers, diisocyanate, corrosion protection, alkyd oligomers, repair coatings.

Введение. Защита от коррозии – важнейшая научно-техническая, экономическая и экологическая проблема, особенно для индустриально развитых стран с большим металлофондом. Поэтому повышаются требования к эксплуатационно-технической надежности и коррозионной стойкости конструкционных материалов и металлоконструкций, а также к совершенствованию методов их защиты.

В настоящее время проблема коррозии усугубляется резким старением основного металлофонда, физическим и моральным износом, недостаточной степенью реконструкции и возобновляемости оборудования. Росту потерь от коррозии способствует постоянное, интенсивное развитие таких металлоемких отраслей промышленности, как тепловая, атомная энергетика, транспорт, химическая, нефтехимическая промышленность, а также ужесточение

условий эксплуатации металлических изделий – использование повышенных температур, давления, агрессивных сред. Согласно данным отраслевых литературных источников [1], ежегодно около четверти всего произведенного в мире металла разрушается в результате взаимодействия металлических конструкций с коррозионной средой. Восстановление оборудования, различных конструкций и сооружений, изготовленных из металла, применение дорогих методов защиты от коррозии, а также контроль за скоростью коррозии требует значительных материальных затрат. Все эти затраты по подсчетам, произведенным в США, составляют 80 млрд. долл. ежегодно [1, 2]. Прямые потери от коррозии составляют в среднем около 4–5% национального дохода промышленно развитых стран. В Российской Федерации, например, ежегодные потери металлов из-за их коррозии

составляют до 12% общей массы металлического фонда, что соответствует утрате до 30% ежегодно производимого металла [1, 2].

Однако во многих случаях вследствие косвенных расходов, вызванных простоями технологических линий, снижением производительности оборудования и качества производимой продукции, нанесенный ущерб может в несколько раз превышать затраты на ремонт и восстановление металлических конструкций и оборудования.

Особенно сложно обстоит дело на магистральных, промысловых и технологических трубопроводах добычи, транспортировки и переработки нефти и газа. Около половины нефтепроводов России было построено 30–40 лет назад, поэтому вполне закономерны десятки тысяч поломок, 90% которых являются следствием коррозии. По данным экологов, в технологической цепочке «от скважины до потребителя» ежегодно теряется от 8 до 10% добываемой нефти. В строительстве на долю несущих конструкций с истекшим сроком годности приходится более 60%, что постоянно грозит техногенными авариями с большими экономическими потерями. Нарастает объем изношенности основных фондов предприятий [1–3].

Основная часть. Для борьбы с коррозией на металлоконструкциях существует более 20 различных способов защиты: легирование на стадии производства металла, ингибирование, электрохимическая защита, металлизация и др., многие из которых предназначены для временной защиты. На сегодняшний день самым распространенным способом защиты от коррозии является нанесение лакокрасочного покрытия (доля лакокрасочных покрытий составляет около 85% от всех способов борьбы с коррозией), препятствующего проникновению к поверхности металла влаги и агрессивных газов. В идеале лакокрасочное покрытие для предотвращения коррозионно-механических разрушений должно обладать высокой проникающей способностью в пустоты окрашиваемого объекта (щели, зазоры, шероховатости, микротрещины поверхностей), высокой адгезией, хорошей эластичностью, низким влаго- и водопоглощением, формировать на металлической поверхности высокопрочные изолирующие пленки [3, 4].

Привлекательность антикоррозионной защиты состоит в варьировании при выборе системы лакокрасочного покрытия (Пк) его эксплуатационных, технологических и экономических характеристик, позволяющих подобрать оптимальное их сочетание. Оптимальное применение Пк возможно лишь при глубоком понимании и учете всех физико-химических и механических явлений, происходящих в лакокрасочной системе, как при ее получении, так и процессе эксплуатации. Как правило, лакокрасочные материалы (ЛКМ) образует многослойное Пк, состоящее из грунтовочных, промежуточных и покрывных слоев, называемое системой Пк, каждый слой которой выполняет определенную функцию. Грунтовка образует после высыхания однородную пленку с хорошей адгезией к окрашиваемой поверхности, обеспечивая также адгезию верхних слоев Пк с окрашиваемой поверхностью. Промежуточная (вторая) грунтовка предназначена для обеспечения качественной поверхности под окончательную окраску; высокой адгезии как к эмали, так и к противокоррозионной грунтовке; повышения физико-механических и защитных свойств комплексной системы Пк. Эмали, краски и лаки придают системе Пк декоративные и частично защитные свойства.

Кроме того, при выборе системы лакокрасочного покрытия необходимо учитывать, насколько сильно поверхность будет подвергаться температурным, механическим и химическим нагрузкам, а также воздействию ультрафиолетового излучения. Комбинирование различных лакокрасочных материалов позволяет получать покрытие, обладающее более полным спектром положительных характеристик [5].

Выбору антикоррозионной грунтовки в системе Пк следует уделять особое внимание, так как именно она определяет характер взаимодействия покрытия с поверхностью металла. Ассортимент грунтовок для стали и чугуна достаточно разнообразен. Оцинкованная сталь и алюминий могут грунтоваться акриловыми, алкидными, уретановыми, эпоксидными грунтовками. Весьма ограничен ассортимент грунтовок для коррозионностойкой стали, медных, магниевых и титановых сплавов [6, 7].

Сочетаемость каждого слоя, а также общая толщина покрытия определяют в целом срок службы системы Пк. При неудовлетворительной адгезии слоев в период эксплуатации покрытий (под действием внутренних напряжений) могут возникать такие виды разрушений, как растрескивание, образование пузырей, отслаивание, что приводит к появлению коррозионных разрушений в конечном слое и значительному снижению срока службы Пк [8].

Спектр ЛКМ, применяемых для антикоррозионной защиты, весьма широк. Они различаются как по областям применения (строительство, нефтехимическая промышленность, транспорт, морской транспорт и т. д.), так и по типу пленкообразователя (полиуретаны, эпоксиды, алкиды и т. д.). Марочный ассортимент ЛКМ в настоящее время насчитывает более 2500 наименований, что, с одной стороны, расширяет возможности обеспечения заданных свойств покрытий, а с другой стороны, затрудняет их выбор и эффективное применение. Стойкость

покрытий в первую очередь определяется свойствами пленкообразующих веществ. Для условий умеренного климата ассортимент ЛКМ весьма широк, их атмосферостойкость (в зависимости от рода пленкообразующего вещества) может составлять от 2 до 15 лет. Алкидные ЛКМ обеспечивают срок службы 2–4 года, мочевино- и меламино-алкидные – до 8 лет. Разработанные в последнее десятилетие новые модифицированные материалы позволили увеличить срок службы покрытий на их основе: алкидно-уретановые – до 8 лет, акрил-уретановые, эпоксиэфирные – до 10–15 лет, порошковые полиэфирные – свыше 15 лет [6, 9, 10, 11].

Алкидные материалы до настоящего времени широко применяются для антикоррозионной защиты металлов, но одним из их основных недостатков является длительное время высыхания. В связи с этим одним из направлений антикоррозионной защиты металлов является применение модифицированных алкидных ЛКМ. Ассортимент таких материалов достаточно широк, но время, необходимое для формирования покрытий на их основе в естественных условиях, может достигать нескольких суток. Поэтому в Республике Беларусь ведутся работы по созданию модифицированных алкидных ЛКМ (алкидно-стирольных) ускоренной сушки с высокими антикоррозионными и физико-механическими свойствами. Исследования ведутся в направлении создания антикоррозионных быстросохнущих алкидно-стирольных грунтовок естественного отверждения [12]. Необходимые защитные и антикоррозионные свойства достигаются воздействием сиккативов различной природы в оптимальных концентрациях на структуру покрытий на основе алкидно-стирольного пленкообразователя, а также выявлением зависимости защитных свойств покрытий от качественного и количественного состава пигментной части [13–15].

Одними из широко применяемых материалов для антикоррозионной защиты металлоконструкций являются ЛКМ на полиуретановой основе, которые обеспечивают наиболее эффективную и долговременную защиту (до 15–20 лет). Покрытия на основе полиуретанов обладают множеством достоинств: высокой атмосферо-, водо- и маслостойкостью, газонепроницаемостью, отличными диэлектрическими свойствами, устойчивы к действию кислот сред и органических соединений. Они характеризуются хорошим комплексом физико-механических показателей: твердостью, эластичностью, стойкостью к истиранию, могут переносить перепады температур от –50 до 130°C. По стойкости к различным агрессивным воздействиям (газам, кислотам, щелочам, ароматическим углеводородам) полиуретановые Пк

превосходят большинство известных лакокрасочных Пк. К недостаткам полиуретановых материалов можно отнести повышенную токсичность, сравнительную дороговизну, а также пожелтение Пк при эксплуатации в атмосферных условиях [16, 17]. Несмотря на многочисленные достоинства, полиуретановые ЛКМ составляют всего 5% мирового выпуска ЛКМ. Причиной такого малого объема производства является дороговизна исходного сырья, а также высокие требования к культуре производства. Например, одним из требований при получении полиуретановых ЛКМ является изготовление технологических линий из нержавеющей стали во избежание попадания оксидов железа в краску, что может привести к снижению сроков ее хранения и жизнеспособности. Необходимым условием при разработке рецептур полиуретановых композиций является использование компонентов, практически не содержащих влаги [17–19].

Альтернативой полиуретановым материалам, при их применении в некоторых областях, могут служить уралкидные (алкидно-уретановые) материалы и покрытия на их основе. Уралкидные материалы являются одним из основных типов полиуретановых связующих для лакокрасочных материалов. Широкое распространение алкидно-уретановых материалов обусловлено их невысокой стоимостью и доступностью диизоцианатов, а также удобством работы с ними по сравнению с двухкомпонентными полиуретановыми системами: меньшая токсичность, легкость пигментирования, способность наноситься всеми методами окрашивания [20].

Уралкидные олигомеры хорошо совмещаются с физически высыхающими пленкообразователями (нитроцеллюлозой, хлоркаучуком, а также с жирными алкидными смолами) и растворяются в алифатических и ароматических углеводородах, терпенах, спиртах, кетонах, простых и сложных эфирах [20, 21].

Уралкидные ЛКМ обладают высокими декоративными и защитными свойствами, универсальны в применении. Они предназначены для окрашивания металлических и неметаллических поверхностей, к которым предъявляются высокие требования по декоративному виду, защитным свойствам в условиях открытой промышленной атмосферы и времени высыхания. Сферы их применения разнообразны: окрашивание подвижного состава городского транспорта, дорожной и строительной техники, железнодорожных вагонов и других объектов промышленности и городского хозяйства, судостроение, нефтеперерабатывающая промышленность, а также ремонтное окрашивание. Пк имеют высокие физико-механические показатели. Еще одним направлением применения

уралкидных материалов является защитно-декоративная окраска деревянных поверхностей [21, 22].

В настоящее время уралкидные материалы относят к энергосберегающим, так как они формируют Пк в естественных условиях или при невысокой температуре за короткий промежуток времени [20]. На их основе получают грунтовки, эмали, грунт-эмали, применяемые для защиты металлических поверхностей в различных областях промышленности. При окрашивании узлов автоспецоборудования было отмечено, что, например, при нанесении алкидно-уретановой эмали уменьшается туманообразование, что дает производителю окрасочных работ экономию по расходу ЛКМ и улучшение санитарно-гигиенических условий труда.

Уралкидные материалы достаточно универсальны, они могут применяться для окраски изделий при производстве (заводская окраска) и эксплуатации (ремонтная окраска). Заводская окраска предполагает наличие специального цеха или участка окраски, в котором есть необходимое оборудование: окрасочные камеры и сушильное оборудование. В лаборатории можно контролировать технологические стадии, а также качество ЛКМ и получаемых покрытий.

Ремонтная окраска имеет свои особенности. Ремонтную окраску техники и транспортных средств проводят на предприятиях, которые их сами эксплуатируют. При этом необходимо в короткие сроки окрасить большое количество единиц техники и получить достаточно качественное покрытие, которое должно быстро высыхать. Кроме того, выбор оборудования для окраски весьма ограничен. Ассортимент применяемых при ремонтной окраске эмалей невелик. В первую очередь это алкидные эмали, образующие покрытия с достаточными декоративными свойствами, но как упоминалось ранее, время высыхания у них медленное. Поэтому необходимо внедрение быстросохнущих алкидных ЛКМ, которые должны получить достаточно широкое распространение. Выбор ЛКМ для ремонтной окраски техники и транспортных средств небогат, особенно если учитывать еще и экономические факторы. Для строительной техники и транспортных средств качество заводской окраски существенно отличается от ремонтной [23, 24].

Особую группу среди материалов для ремонтной окраски занимают ЛКМ для судостроения. Процесс окрашивания судна рассматривается в двух аспектах: как первичная окраска и окрашивание во время его эксплуатации. При ремонтной окраске судов ввиду объективных причин трудно обеспечить благоприятные условия для окраски, поэтому в таких условиях предпочтение должно отдаваться лег-

ким в применении и толерантным к подготовке поверхности материалам. Капитальный ремонт защитного покрытия, предусматривающий его полное или частичное удаление, производится в условиях постановки судна в сухой док профессиональными малярами портов или судоремонтных заводов. В этих случаях выбор схемы окраски определяется только условиями проведения окрасочных работ. В то же время надводный борт, надстройки, мачты и открытые палубы часто могут перекрашиваться при привлечении к окрасочным работам экипажа судна, причем такая косметическая окраска зачастую может производиться даже во время нахождения судна в море. Тогда для таких ремонтных работ применяют алкидно-уретановые системы на основе быстровысыхающих, легких для применения однокомпонентных материалов. Эти системы состоят из двух слоев грунтовки (толщиной каждого слоя 70 мкм) и одного слоя эмали (толщиной 50 мкм) на основе уралкидных пленкообразователей. Также возможно применение системы, состоящей из одного слоя уралкидной грунтовки (толщиной 50 мкм) и трех слоев алкидной пентафталевой эмали (толщиной каждого слоя 30 мкм) [25].

Уралкидные олигомеры представляют собой продукты химической модификации алкидных олигомеров диизоцианатами путем частичной замены последними двухосновной кислоты. Для получения уралкидов используют низкомолекулярные модифицированные маслами олигоэфиры с высоким содержанием гидроксильных групп. Наличие уретановой связи приводит к значительному изменению свойств покрытий по сравнению с алкидными олигомерами аналогичной жирности: более высокая скорость высыхания, твердость, химическая стойкость, защитные свойства.

Алкидно-уретановые олигомеры получают по способу, аналогичному моноглициридному процессу синтеза алкидных смол. Процесс проводят в две стадии. На первой стадии проводят алкоголиз растительных масел (переэтерификация), при этом по возможности избегают применения таких катализаторов алкоголиза, которые могут одновременно активировать образование уретанов. В качестве катализатора алкоголиза в этом случае часто применяют окись кальция и гидроокись натрия, которые можно нейтрализовать перед введением изоцианата. В результате протекания первой стадии образуются неполные эфиры полиатомных спиртов (рис. 1).

На второй стадии неполные эфиры полиатомных спиртов взаимодействуют с фталевым ангидридом с образованием неполных эфиров (рис. 2, а, б), которые далее вступают в реакцию поликонденсации (рис. 3).

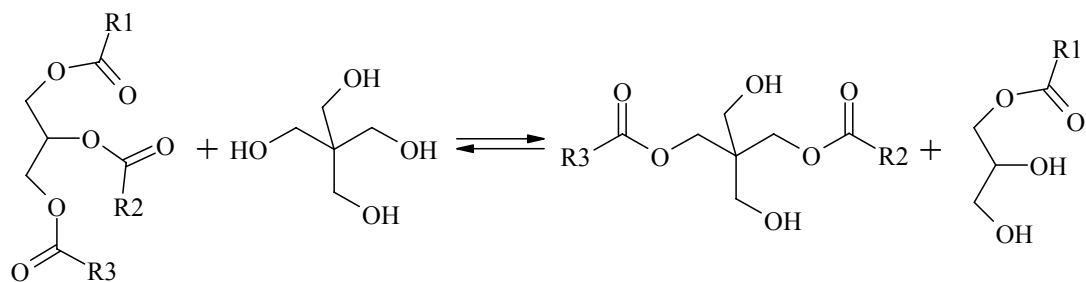


Рис. 1. Алкоголиз растительных масел

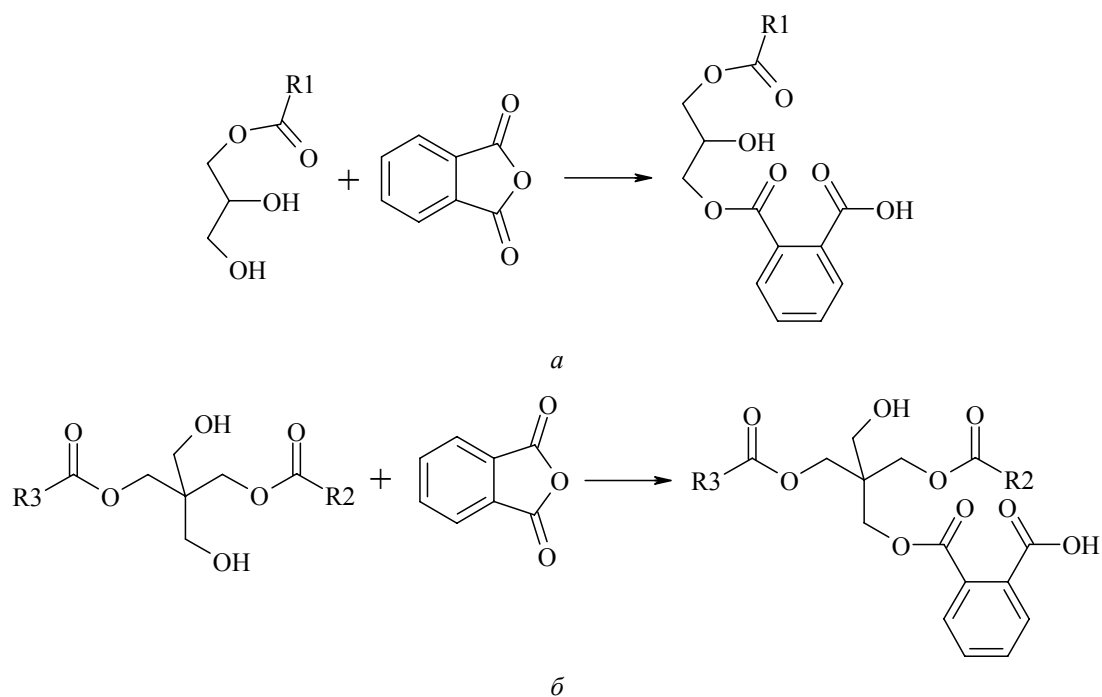


Рис. 2. Взаимодействие неполных эфиров полиатомных спиртов с фталевым ангидридом

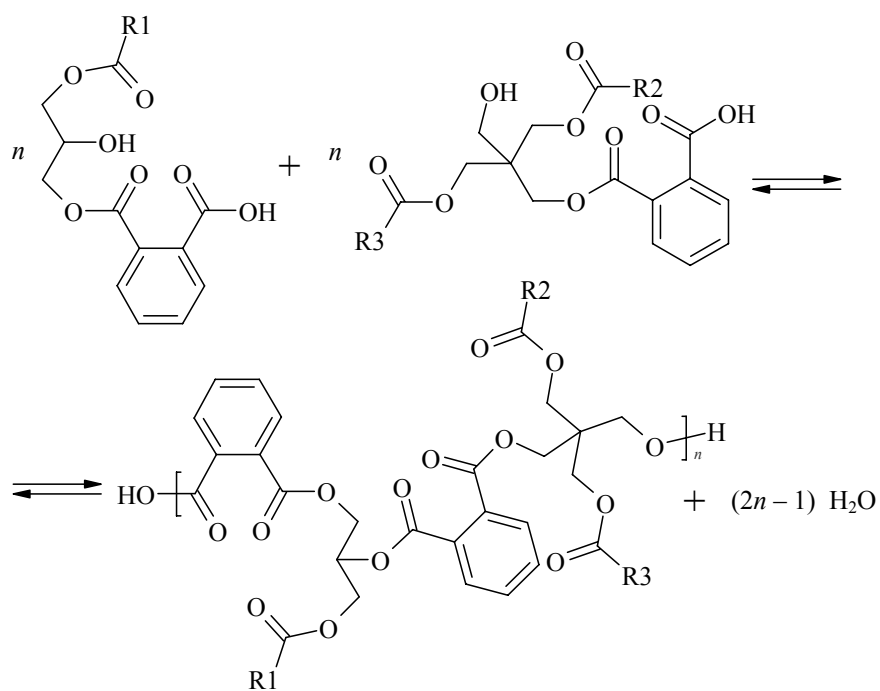


Рис. 3. Поликонденсация неполных эфиров

Полученный гидроксилсодержащий алкидный олигомер обрабатывают диизоцианатом. Обычно процесс ведут при небольшом избытке гидроксильных групп, вследствие чего конечный продукт реакции практически не содержит свободных изоцианатных групп. В состав молекулы уралкида, таким образом, входят как сложноэфирные, так и уретановые группы (рис. 4).

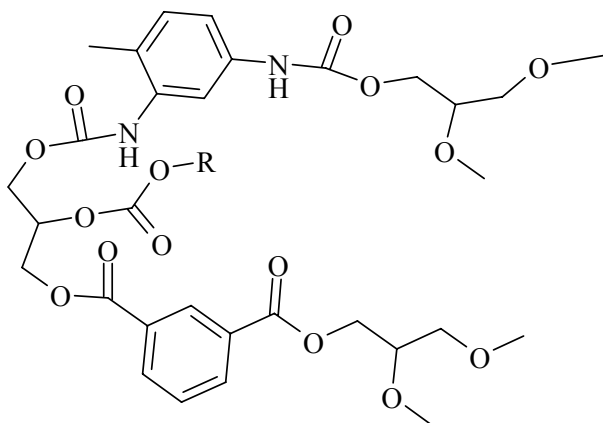


Рис. 4. Молекула уралкидного олигомера

Отверждение уралкидов происходит за счет окислительной полимеризации жирнокислотных остатков растительных масел, как и в случае обычных алкидных олигомеров.

Свойства уралкидных олигомеров зависят от типа применяемого масла, жирности, строения полиатомного спирта, количества гидроксильных групп и функциональности олигоэфира, а также строения и количества диизоцианата [26].

В качестве жирнокислотной части уралкидных материалов используют высыхающие и полувсыхающие масла: льняное, соевое, подсолнечное, дегидратированное касторовое, жирные кислоты таллового масла и другие. Выбор типа масла определяется областью применения уралкидных олигомеров и экономическими соображениями [27].

Системы, содержащие алкидно-уретановый олигомер на основе льняного масла, образуют более твердые покрытия с лучшей стойкостью к истиранию по сравнению с уралкидными материалами на основе других типов масел и хорошей химстойкостью, поэтому они рекомендуются, например, для окраски полов. Уралкидные олигомеры, модифицированные соевым маслом или смесью соевого масла и дегитратированного касторового, а также их жирными кислотами, обеспечивают более высокую светостойкость покрытий, чем в случае уралкидов, полученных на

основе льняного масла. Скорость высыхания и ряд других свойств зависят в значительной степени от жирности смолы.

Уралкидные материалы, содержащие 63–70% жирных кислот и соответственно 17–22% диизоцианата, рекомендуются для систем, наносимых кистью. Уралкидные олигомеры средней жирности (около 55–63% жирных кислот) дают системы, высыхающие очень быстро, и могут использоваться для покрытий, наносимых различными промышленными методами [28].

Уралкидные олигомеры на основе растительного масла, богатого линолевой кислотой, применяются как лаки для внутренних и наружных покрытий с высокой механической прочностью и высоким глянцем. Олигомеры на основе сафлорового масла применяются в качестве толстослойных грунтовок, а на основе соевого масла с жирностью 55% – для быстро-сохнущих грунтовок, в эмалях для машин различного назначения.

На свойства уралкидных олигомеров оказывает влияние тип спирта, применяемого при синтезе. Так, скорость высыхания и химическая стойкость пленок уралкидных олигомеров зависит как от характера применяемого для переэтерификации спирта, так и от его количества. Более низкая щелочестойкость покрытий при меньших количествах взятого для переэтерификации спирта объясняется более высоким содержанием в готовом продукте триглицеридов. Модификация уралкидных олигомеров полигликолями дает возможность получать покрытия с высокими твердостью и скоростью высыхания. Однако увеличение количества полигликоля ведет к ухудшению водостойкости [29].

Основными диизоцианатами, используемыми для получения уралкидного олигомера, является 2,4-толуилендиизоцианат, изомерные смеси 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата в соотношении 80 : 20 и 65 : 35, гексаметилендиизоцианат, а также 4,4'-дифенилметандиизоцианат, изофорондиизоцианат, 4,4'-дигликоксил-метандиизоцианат [28, 30–33]. Свойства уралкидных покрытий больше зависят от количества уретановых связей, чем от сшивки по двойным связям. При содержании диизоцианата меньше 15% Пк имеет невысокую твердость, а больше 24% – высокую хрупкость. Алкидно-уретановые материалы на основе изофорондиизоцианата превосходят алкидные по твердости, скорости формирования покрытий, химстойкости и светостойкости. Уралкидные олигомеры, полученные на ароматическом диизоцианате, обладают не-

достаточной светостойкостью (желтеют при действии УФ света) [29, 34].

Заключение. В настоящее время производством уралкидных материалов занимается достаточно большое число крупных и средних фирм во всем мире. Лакокрасочные материалы на основе уралкидных олигомеров имеют широкую область применения: быстросохнущие промышленные грунтовки, эмали, лаки по де-

реву, материалы для изделий из металла, эмали для крупногабаритных изделий.

По результатам сделанного обзора можно рекомендовать расширить область применения алкидно-уретановых ЛКМ в Республике Беларусь. Особенно перспективной областью применения данных материалов является ремонтная окраска металлов, транспорта и различных металлоконструкций.

Литература

1. Андруцкая О. М. Защита от коррозии – актуальная тема во все времена // Промышленная окраска. 2007. № 4. С. 44–46.
2. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования / И. М. Жарский [и др.]. М.: Высшая школа, 2012. 303 с.
3. Ефремов П. П. «МС» – лакокрасочные материалы для антикоррозионной защиты // Промышленная окраска. 2006. № 6. С. 12–14.
4. Дринберг А. С., Ицко Э. Ф., Калинин Т. В. Антикоррозионные грунтовки. СПб.: ООО «НИПРОИНКС ЛКМ и ПиОП», 2006. 168 с.
5. Принципы выбора антикоррозионной защиты металлоконструкций // Промышленная окраска. 2007. № 2. С. 17–19.
6. Ильдарханова Ф. И. Принципы разработки систем антикоррозионных покрытий // Промышленная окраска. 2007. № 6. С. 6–11.
7. Рейбман П. И. Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия, 1982. 320 с.
8. Ильдарханова Ф. И. Принципы разработки систем антикоррозионных покрытий // Промышленная окраска. 2007. № 5. С. 22–27.
9. Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Порошковые полиэфирные краски: состав, технология получения // Материалы, технологии, инструменты. 2014. Т. 19, № 3. С. 21–28.
10. Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Экспресс метод оценки долговечности покрытий из порошковых красок // Извест. Нац. академии наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. 2014. № 1. С. 20–24.
11. Prokopchuk N. R., Kukhta T. N., Howell B. A. Environmental durability of polyester paint coalings. Chemical and structure modification of polymer. Вэртаун, Нью-Джерси: Apple academic press, 2015. 361 p.
12. Шутова А. Л., Лещинская И. К., Прокопчук Н. Р. Влияние степени наполнения композиций на основе алкидно-стирольного олигомера на защитные свойства покрытий // Материалы, технологии, инструменты. 2010. Т. 15, № 4. С. 88–93.
13. Шутова А. Л., Лещинская И. К., Прокопчук Н. Р. Влияние сиккативов на формирование пространственной структуры при отверждении алкидно-стирольного олигомера // Изв. Нац. академии наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. 2011. № 3. С. 29–34.
14. Шутова А. Л., Лещинская И. К., Сабадаха Е. Н., Прокопчук Н. Р. Алкидная грунтовка естественного отверждения с повышенной водостойкостью: пат. 15589 Респ. Беларусь, МКП С 09 D 5/08, С 09 D 167/08. № а 20100922; заявл. 17.06.2010; опубл. 30.04.2012. 4 с.
15. Шутова А. Л., Лещинская И. К., Прокопчук Н. Р. Алкидная грунтовка естественного отверждения с повышенной кислотостойкостью: пат. 16171 Респ. Беларусь, МКП С 09 D 5/08, С 09 D 167/08. № а 20110001; заявл. 03.01.2011; опубл. 30.08.2012. 4 с.
16. Райт П., Каминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973. 304 с.
17. Томецер П. Перспективы развития полиуретановых лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2003. № 10. С. 19–22.
18. Ямский В. А. Полиуретановые лакокрасочные материалы // Лакокрасочные материалы и их применение. 1995. № 2. С. 19–22.
19. Арабов М. Ш., Кирбятьева Т. В. Испытание полиуретановых лакокрасочных покрытий и перспективы их применения на Астраханском ГПЗ // Промышленная окраска. 2006. № 2. С. 32–35.
20. Миронова Г. М., Глухова Н. И., Богословский К. Г. Современные энергосберегающие ЛКМ для защитно-декоративной промышленной окраски // Промышленная окраска. 2008. № 1. С. 6–9.
21. Джорджевич М. Современные тенденции развития лакокрасочных материалов для древесины // Мебельщик. 2003. № 4. С. 90–91.

22. Алкидно-уретановые паркетные лаки // Пенополиуретан. 2002. № 7. С. 12.
23. Баенкевич В. В. Заводская и ремонтная окраска дорожной и строительной техники и транспортных средств // Промышленная окраска. 2006. № 4. С. 4–6.
24. Каверенский В. С. ЛКМ для ремонта автомобилей // Промышленная окраска. 2009. № 4. С. 16–18.
25. ООО «Тиккурила коутингс»: лакокрасочные материалы для судоремонта // Промышленная окраска. 2010. № 6. С. 20–24.
26. Сорокин М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. 480 с.
27. Пот У. Полиэфирсы и алкидные смолы. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. 232 с.
28. Пронина И. А. Лакокрасочные материалы на основе уретановых масел и уралкидных смол // Лакокрасочные материалы и их применение. 1974. № 2. С. 84–87.
29. Пронина И. А., Гвоздева Ф. Н. Способы получения уретановых масел и уралкидов // Лакокрасочные материалы и их применение. 1974. № 1. С. 78–81.
30. Оносова Л. А., Куис О. В., Цейтлин Г. М. Исследование процессов формирования покрытий из уралкидных олигомеров // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 6. С. 20–23.
31. Оносова Л. А., Куис О. В. Исследование процессов пленкообразования и свойств покрытий на основе уралкидных олигомеров // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. 2010. Вып. XVIII. С. 130–134.
32. Павлович А. В., Владенков В. В., Изюмский В. Н. Лакокрасочные материалы на основе алкидно-уретановых смол // Лакокрасочная промышленность. 2011. № 8. С. 35–38.
33. Павлович А. В., Владенков В. В., Изюмский В. Н. Модификация алкидных смол диизоцианатами // Лакокрасочная промышленность. 2010. № 9. С. 38–42.
34. Система покрытий на основе светопрозрачной уралкидной эмали / В. А. Ямский [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 2010. № 12. С. 95–99.

References

1. Andrutskaya O. M. Corrosion protection – hot topic at all times. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2007, no. 4, pp. 44–46 (In Russian).
2. Zharskiy I. M., Ivanova V. P., Kuis D. V., Svidunovich N. A. *Korrozia i zaschita metallicheskih konstruykiy i oborydovaniya* [Corrosion and protection of metal structures and equipment]. Minsk, High school Publ., 2012. 303 p.
3. Efremov P. P. MC-paints for corrosion protection. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2006, no. 6, pp. 12–14 (In Russian).
4. Drinberg A. S., Itsko E. F., Kalinskaya T. V. *Anti-korroziionnye gryntovki* [Anti-corrosion primers]. St. Petersburg, ООО “NIPROINKC LKM i PiOP” Publ., 2006. 168 p.
5. The principles of the selection of anticorrosion protection of metal structures. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2007, no. 2, pp. 17–19 (In Russian).
6. Ildarxanova F. I. Principles of anti-corrosion coating systems. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2007, no. 6, pp. 6–11 (In Russian).
7. Reibman P. I. *Zaschitnie lakokrasochne pokritiya* [Protective coatings]. Leningrad, Khimiya Publ., 1982. 320 p.
8. Ildarxanova F. I. Principles of anti-corrosion coating systems. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2007, no. 5, pp. 22–27 (In Russian).
9. Kukhta T. N., Prokopchuk N. R. Polyester powder paint: composition, production technology. *Materiali, tehnologii, instrymenyi* [Materials, technologies and instruments], 2014, vol. 19, no. 3, pp. 21–28 (In Russian).
10. Kukhta T. N., Prokopchuk N. R. Express method for assessing the durability of coatings from powder paint. *Vestsi Natsional'noy akademii nauk Belarysi. Seriya fiziko-tekhnicheskikh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Physical-Engineering Sciences], 2014, no. 1, pp. 20–24 (In Russian).
11. Prokopchuk N. R., Kukhta T. N., Howell B. A. Environmental durability of polyester paint coatings. Chemical and structure modification of polymer. Waretown, NJ, Apple academic press Publ., 2015. Pp. 279–292.
12. Shutova A. L., Leschinskaya I. K., Prokopchuk N. R. Influence of the degree of filling compositions based on alkyd styrene oligomer the protective properties of coatings. *Materialy, tehnologii, instrymenty* [Materials, technologies and instruments], 2010, vol. 15, no. 4, pp. 88–93 (In Russian).

13. Shutova A. L., Leschinskaia I. K., Prokopchuk N. R. Effect of desiccants on the formation of the spatial structure upon curing alkyd-styrene oligomer. *Vestsi Natsional'noy akademii nauk Belarysi. Seriya fiziko-tekhnicheskikh nauk* [Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Physical-Engineering Sciences], 2011, no. 3, pp. 29–34 (In Russian).
14. Shutova A. L., Leschinskaia I. K., Sabadakh E. N., Prokopchuk N. R. *Alkidnaya gryntovka estestvennogo otvergdeniy s povishennoy vodostokostiu* [Alkyd primer of natural curing with high water resistance]. Patent RB, no. 15589, 2012.
15. Shutova A. L., Leschinskaia I. K., Prokopchuk N. R. *Alkidnaya gryntovka estestvennogo otvergdeniy s povishennoy kislotostoikostiu* [Alkyd primer of natural curing with increased resistance to acids]. Patent RB, no. 16171, 2012.
16. Rayt P., Kaming A. *Poliyretanovie elastomeri* [Polyurethane elastomers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1973. 304 p.
17. Thometzer P. Prospects for the development of polyurethane paint and varnish materials. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie* [Paints and varnishes and their application], 2003, no. 10, pp. 19–22 (In Russian).
18. Iamskiy V. A. Polyurethane paints. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie* [Paints and varnishes and their application], 1995, no. 2, pp. 19–22 (In Russian).
19. Arabov M. Sh., Kirbiatieva T. V. Test polyurethane coatings and prospects of their use on the Astrakhan gas processing plant. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2006, no. 2, pp. 32–35 (In Russian).
20. Mironova G. M., Glukhova N. I., Bogoslovskiy K. G. Modern energy-saving paints for decorative protective industrial painting. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2008, no. 1, pp. 6–9 (In Russian).
21. Dgorgeevich M. Modern trends in the development of coating materials for wood. *Mebelschik* [Furniture], 2003, no. 4, pp. 90–91 (In Russian).
22. Alkyd-urethane parquet lacquers. *Penopoliyretan* [Polyurethane foam], 2002, no. 7, p. 12 (In Russian).
23. Baenkevich V. V. Factory repair and painting of the road and construction equipment and vehicles. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2006, no. 4, pp. 4–6 (In Russian).
24. Kaverenskiy V. C. Coating materials for car repairs. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2009, no. 4, pp. 16–18 (In Russian).
25. ООО “Tikkurila Coatings”: paint materials for shipbuilding. *Promishlennaya okraska* [Industrial coatings], 2010, no. 6, pp. 20–24 (In Russian).
26. Sorokin M. F. *Khimiya i tekhnologiya plenkoobrazuyushchikh veschestv* [Chemistry and technology of film-forming substances]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 480 p.
27. Pot U. *Poliefirnie i alkidnie smoly* [Polyesters and alkyd resins]. Moscow, Paint Media Publ., 2009. 232 p.
28. Pronina I. A. Coating materials based on urethane alkyd resins and oils. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie* [Paints and varnishes and their application], 1974, no. 2, pp. 84–87 (In Russian).
29. Pronina I. A. Methods for producing urethane oils and uralkides. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie* [Paints and varnishes and their application], 1974, no. 1, pp. 78–81 (In Russian).
30. Onosova L. A., Kuis O. V., Tseytlin G. M. Research of processes of formation of coatings from uralkyd oligomers. *Chimicheskaya promishlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2005, no. 6, pp. 20–23 (In Russian).
31. Onosova L. A., Kuis O. V. Research of processes of film formation and properties of coatings based on uralkyd oligomers. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2010, issue XVIII, pp. 130–134 (In Russian).
32. Pavlovich A. V., Vladenkov V. V., Izyumsky V. N. Paint and coatings on the base of alkyd-urethane resins. *Lakokrasochnia promyshlennost* [Paint and coatings industry], 2011, no. 8, pp. 35–38 (In Russian).
33. Pavlovich A. V., Vladenkov V. V., Izyumsky V. N. Modification of alkyd resins, isocyanates. *Lakokrasochnia promyshlennost* [Paint and coatings industry], 2010, no. 9, pp. 38–42 (In Russian).
34. Iamskiy V. A., Koptyuk V. A., Polyakova M. N., Vorob'yeva L. G. The coating system based on alkyd enamel lightfastness. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie* [Paints and varnishes and their application], 2010, no. 12, pp. 95–99 (In Russian).

Информация об авторах

Куис Ольга Васильевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный

технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ovkuis@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Information about the authors

Kuis Ol'ga Vasil'evna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovkuis@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Поступила 19.02.2016

УДК 678.067.5:678.674

А. В. Спиглазов, Е. И. Кордикова, Д. С. Гончарёнок

Белорусский государственный технологический университет

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ
СТЕКЛЯННЫХ ТКАНЕЙ ПОЛИЭФИРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ**

В работе приведен анализ необходимости использования моделирования технологических процессов при отработке новых способов изготовления габаритных изделий из стеклопластиков, в частности при переходе от технологии ручного формования к технологии пропитки под давлением.

Показаны результаты определения основных параметров стекловолокнистого наполнителя (ткань), его поведения под приложенным сжимающим усилием и при изменении пористости пакета. На физической модели изучено течение связующего через образующееся пористое пространство и определены коэффициенты проницаемости в двух направлениях. Определено время пропитки пакета заданных размеров и степени наполнения на определенную глубину. Результаты эксперимента сравнили с результатами численного расчета по модифицированной теории теплопроводности ортотропного тела. Полученные результаты расчета продолжительности пропитки для модельных плоских образцов дают высокие показатели сходимости с результатами эксперимента, что делает возможным использование численных методов для моделирования процесса применительно к реальным конструкциям.

Используя экспериментально полученные данные по коэффициентам проницаемости волокнистой системы, проведен расчет времени полной пропитки реального изделия. В ходе расчетов изменяли исходные данные по прикладываемому давлению и, варьируя схемой подачи и отвода связующего, определили оптимальные параметры, при которых время заполнения порового пространства волокнистой системы не превышает времени жизни связующего.

Моделирование дает возможность визуально наблюдать распределение фронта связующего в ходе процесса пропитки. Применение численного метода позволяет достичь высокого качества изделия и улучшить понимание процесса производства.

Ключевые слова: стеклопластик, пропитка, коэффициент проницаемости, моделирование, время заполнения.

A. V. Spiglazov, E. I. Kordikova, D. S. Goncharyonok

Belarusian State Technological University

**MODELING IMPREGNATION PROCESS OF GLASS FABRICS
BY POLYESTER BINDER UNDER PRESSURE**

The article gives analysis of the need for process simulation when developing new methods of making dimensional products from fiberglass, in particular, during the transition from hand-molding technology to pressure impregnation technology.

In this work the results of determining the basic parameters of filler (fiberglass), its behavior under applied compressive force and change pack porosity are presented. On the physical model we studied the way the resin passes through the porous space and defined coefficients of pro-determined permeability in two directions, time of impregnation of predetermined packet sizes, and degree of filling to a certain depth. The experimental results were compared with the results of numerical calculation of the modified body orthotropic theory of heat conduction. The results of calculation of the duration of impregnation for model plane models provide high of performance of convergence with the results of the experiment, which enables the use of numerical methods for simulation of the process as applied to real structures.

Using the experimental data obtained from the coefficients of permeability of fiber system, we calculated the time of full impregnation of the actual product. During the calculations, we have changed the source data for the applied pressure and, varying the circuit supplying and removing the binder, determined the optimal parameters for which the filling of the pore space of the fiber system does not exceed the lifetime of the binder.

Modeling allows us to observe the distribution of the binder in the flow of resin during the impregnation process. Application of numerical method allows us to achieve high quality products and to improve understanding of the production process.

Key words: fiberglass, impregnation, permeability, modeling, filling time.

Введение. Среди различных синтетических материалов особое место занимают стеклопластики и изделия из них. Для роста объемов применения стеклопластиков в различных отраслях необходимо одновременно повышать технический уровень развития автоматизации и механизации, внедрение новых технологий.

Выбор технологии изготовления конкретного изделия определяется комплексом физико-механических свойств и конечной стоимостью получаемого изделия. Существенным является и возможность серийного выпуска изделий с гарантированным необходимым и контролируемым качеством.

Современные тенденции развития рынка композиционных материалов определяют переход к более дешевым технологиям производства с сохранением высокого качества изделий.

Основная часть. В настоящее время большинство крупногабаритных изделий изготавливаются методом контактного формования, который имеет ряд существенных недостатков: ручной труд, недостаточное качество получаемых изделий, большое количество отходов производства. Как наиболее перспективный метод изготовления изделий из композиционных материалов (КМ) с требуемыми эксплуатационными характеристиками, удовлетворяющий критериям экономичности и экологичности, рассматривается инфузионный метод формования.

Сутью данного технологического процесса является использование разницы давлений подаваемого связующего и стока. Волокнистый наполнитель укладывается на поверхность пуансона и обжимается матрицей до требуемой толщины. В образующуюся замкнутую полость под избыточным давлением нагнетается связующее, которое, проходя по каналам между волокнами наполнителя, осуществляет их пропитку и выходит через сток. Для повышения качества пропитки пакет наполнителя можно предварительно вакуумировать.

Осуществление перехода от одной технологии к другой – сложная задача.

Одной из основных целей математического моделирования технологических систем является прогнозирование на этапе их проектирования основных характеристик и особенностей их функционирования в реальных условиях промышленного производства.

Основными параметрами, влияющими на физико-механические характеристики полимерных композиционных материалов (ПКМ), являются модуль упругости волокнистого наполнителя, его объемное содержание и содержание пор в материале.

Определяющие параметры для моделирования подразделяются на конструкторские и тех-

нологические. К конструкторским относятся параметры, которые закладываются на этапе проектирования изделия: марка используемых армирующих и связующих материалов, требуемые физико-механические свойства изделия, геометрические размеры, соотношение армирующего и связующего материала в готовом изделии и др. Технологическими параметрами являются минимальная вязкость связующего и максимальное время его жизни. Одним из важнейших аспектов контроля технологического процесса является знание режимов переработки связующего.

Абсолютно точную модель сложного процесса построить невозможно. Общепринятым в настоящее время является подход, согласно которому на различных уровнях и этапах моделирования используют различные модели. Это обеспечивает достижение разумного компромисса: сложность модели – точность моделирования. Кроме того, такой подход позволяет достаточно гибко и оперативно проводить сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными и уточнять исходные значения, т. е. осуществлять итерационный процесс совершенствования структур с учетом заданных параметров и принятых ограничений.

В настоящей работе объектами исследований являлись стеклянная ткань марки Т 10-80 производства ОАО «Полоцк-Стекловолокно» и связующее на основе полиэфирной смолы общего назначения марки ПН-1 и отвердителя ПМЭК. Связующее при нормальных условиях имеет вязкость 1,1 Па·с и время гелеобразования 120 мин.

Тканые наполнители являются упругими пористыми материалами. При формовании изделия наполнитель подвергается деформированию, при этом изменяется толщина пакета, его пористость и, соответственно, степень наполнения.

Из полотнища ткани вырезали одинаковые полоски с размерами 50×50 мм в направлении основы, укладывали в пакеты, состоящие из 15, 20 и 30 слоев между жесткими металлическими пластинами, нагружали сжимающими силами.

Установлено, что изменение относительной толщины пакетов практически не зависит от количества слоев и подчиняется степенной зависимости типа $y = 0,7 \cdot x^{-0,077}$ [1].

Пористость пакета связана с его параметрами следующим выражением:

$$П = 1 - \frac{mn}{\rho H_p},$$

где $П$ – относительная объемная пористость пакета; m – масса единицы площади тканого наполнителя, кг/м²; n – число слоев ткани в па-

кете; ρ – плотность волокна, из которого изготовлена ткань, кг/м^3 ; H_p – толщина пакета при давлении сжатия p , мм.

Операция пропитки волокнистого наполнителя связующим является определяющей при разработке технологического и аппаратного оформления процесса производства изделий из стеклопластиков. В связи с этим важным технологическим показателем стекловолокнистого наполнителя является его проницаемость – величина, характеризующая гидравлическое сопротивление волокнистой пористой среды при течении связующего. Коэффициент проницаемости волокнистого наполнителя зависит от содержания последнего в единице объема и от его ориентации. Обычно коэффициент проницаемости находят экспериментально при исследовании процесса течения модельной ньютоновской жидкости в пористом образце, выполненного из данного вида наполнителя.

Для определения коэффициентов проницаемости исследуемой системы использовали установку, реализующую двухмерное течение жидкости через поровое пространство (рис. 1). Данная установка реализует течение жидкости при подаче ее из центра.

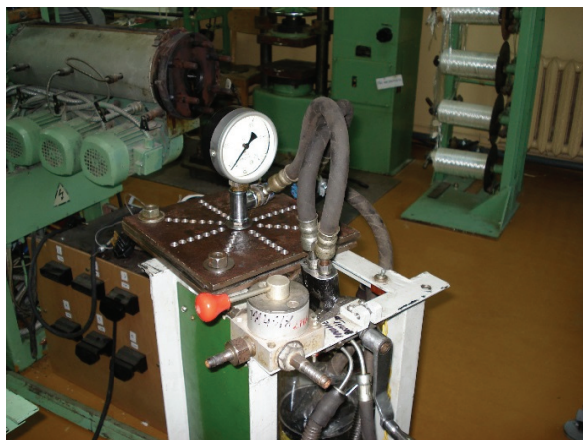


Рис. 1. Общий вид установки для исследования процесса пропитки

Использование образцов в виде кольца позволяет не только упростить и ускорить методику определения коэффициента проницаемости волокнистого наполнителя, но и одновременно определить его деформативность в широком диапазоне изменений объемного содержания посредством изменения толщины образца [2].

Показано, что коэффициенты проницаемости системы не остаются постоянными и зависят от таких факторов, как направление течения (по основе, по утку), время течения, степень наполнения, давление подачи и вязкость жидкости. В процессе течения коэффициенты про-

ницаемости в зависимости от степени наполнения изменяются от $5,59 \cdot 10^{-12}$ до $9,77 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ в направлении основы и от $1,25 \cdot 10^{-11}$ до $2,36 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2$ в направлении утка.

Результаты экспериментов показывают, что проницаемость системы зависит от многих параметров. Возможно также достижение состояния равновесия, когда приложенного давления недостаточно для дальнейшего прохождения процесса пропитки.

Подача смолы при пропитке может производиться двумя способами: из центра и по каналам по периметру. Полученные экспериментальные значения коэффициентов проницаемости системы использовали при математическом моделировании течения жидкой среды через поровое пространство при расчете времени достижения фронтом определенной глубины.

Полученные данные по времени пропитки для модельного образца указывают на то, что корреляция между расчетом и экспериментом довольно тесная, а это свидетельствует о достоверности полученных результатов. Разброс значений не превышает 10%.

В результате расчетов выявили закономерность, что при подаче смолы из центра время заполнения на порядок больше, чем при подаче смолы по периферии при постоянном давлении и вязкости.

Совокупность полученных результатов, которые показывают адекватность расчетных моделей, дает возможность применить методы математического моделирования для реальных конструкций. В качестве изделия выбрали крышу автомобиля МАЗ. Габаритные размеры составляют 2080×1620 мм. Толщина стенки изделия 5 мм.

При подаче связующего по периметру расчетное время пропитки составило 22 мин. Для уменьшения времени пропитки наполнителя введем дополнительные впускные каналы в центре формы. В результате этого время пропитки уменьшилось до 10 минут. Положение фронта жидкости на начальной стадии пропитки и в конце представлены на рис. 2 и 3 соответственно.

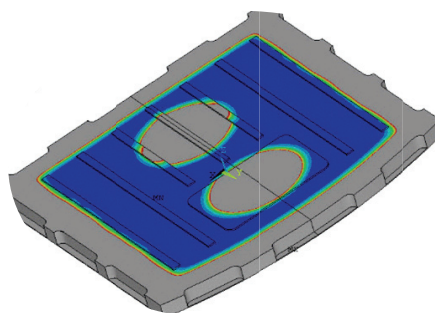


Рис. 2. Положение фронта связующего на начальной стадии пропитки

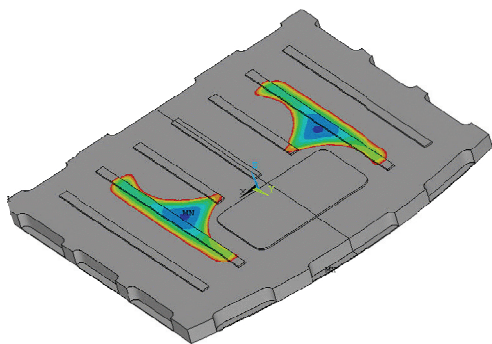


Рис. 3. Положение фронта связующего на конечной стадии пропитки

Анализ результатов эксперимента. Используя численное моделирование в ходе расчетов, определили оптимальную схему производства изделия, варьируя схемой подачи и отвода связующего, расположением вакуумных портов, схемой укладки наполнителя, используемыми материалами (наполнитель, связующее), давлением. В качестве результата расчета можно оценить фронт распределения связующего, наличие сухих зон, время прохождения процесса.

Применение численного метода позволяет достичь высокого качества изделия и улучшить понимание процесса производства.

Литература

1. Кордикова Е. И., Спиглазов А. В. Поведение тканого наполнителя при пропитке под давлением // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 136–138.
2. Спиглазов А. В., Кордикова Е. И. Моделирование процесса пропитки тканых материалов линейно-вязкой жидкостью // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 133–135.

References

1. Kordikova E. I., Spiglazov A. V. The behavior of woven filler in the impregnation under pressure. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2008, issue XVI, pp. 136–138 (In Russian).
2. Spiglazov A. V., Kordikova E. I. Modeling of the impregnation process of woven materials a linear-viscous liquid. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2008, issue XVI, pp. 133–135 (In Russian).

Информация об авторах

Спиглазов Александр Владимирович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spiglazov@belstu.by

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

Гончарёнок Дмитрий Сергеевич – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: deggii@mail.ru

Information about the authors

Spiglazov Aleksandr Vladimirovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spiglazov@belstu.by

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

Goncharyonok Dmitriy Sergeevich – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: deggii@mail.ru

Поступила 19.02.2016

УДК 678.073:648.742.3

**А. В. Спиглазов¹, Е. И. Кордикова¹, И. С. Баулин¹,
Я. И. Поженько², Г. Н. Кравченя¹**

¹Белорусский государственный технологический университет

²ЗАО «Атлант», Минский завод холодильников

ФОРМУЕМОСТЬ ЛИСТОВЫХ ЗАГОТОВОК В ИЗДЕЛИЯ ПРИ УСЛОВИЯХ ИНТЕНСИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА

При формировании изделий из термопластичных полимеров и композиций на их основе, в том числе и в листовых заготовках, протекают тепловые и механические процессы, которые требуют специального исследования: нагрев и охлаждение, вязкопластическое течение, уплотнение и усадка, деформации вязкого растяжения, консолидация.

Для листовых заготовок из вторичного полипропилена определена кинетика охлаждения в двух режимах: конвективный теплообмен на воздухе и контактный теплообмен в охлаждаемой форме. Листовые заготовки для исследований получали на экструзионной головке коллекторного типа. Эксперимент проходил в максимально приближенных к реальности условиях при формировании изделий. Измерение температуры проводили на поверхности и в центре заготовки.

Для получения профиля температур по всей толщине заготовки проводили численный анализ на основе решения уравнения теплопроводности для одномерного потока. Показано, что результаты аналитического расчета и эксперимента хорошо коррелируют.

Полученные зависимости использовали для определения величины вязкотекучего слоя по толщине заготовки, за счет которого обеспечивается формуемость материала в изделие, а также для выявления оптимальных температурно-временных параметров при обеспечении адгезионных связей между двумя нагретыми заготовками в процессе формирования составного изделия.

Ключевые слова: вторичный полипропилен, рециклинг, листовая заготовка, формообразование изделий, теплообмен, составное изделие.

**A. V. Spiglazov¹, E. I. Kordikova¹, I. S. Baulin¹,
Ya. I. Pozhen'ko², G. N. Kravchenya¹**

¹Belarusian State Technological University

²ATLANT Inc., Minsk Refrigerators Plant

THE FORMABILITY OF SHEET BLANKS IN THE PRODUCT UNDER CONDITIONS OF INTENSE HEAT

When forming products from thermoplastic polymers and compositions on their basis, including sheet blanks, are passing heat and mechanical processes, which require special study: heating and cooling, viscous-plastic flow, sealing and shrinkage, the deformation of viscous stretching, consolidation.

For sheet workpieces made of recycled polypropylene it was determined the kinetics of cooling in two modes: convective heat transfer in air and contact heat exchange in the chilled form. The workpieces sheets for the study were obtained at the extrusion head of the manifold type. When molding product the experiment took place in conditions that are very close to real. Temperature measurement was carried out on the surface and in the center of the workpiece.

To obtain the temperature profile across the thickness of the blank numerical analysis on the basis of the solution of the heat equation for one-dimensional flow was carried out. It is shown that the results of analytical calculation and experiment correlate well.

The derived dependences used to determine the magnitude of the visco-fluid layer by thickness of the workpiece, which ensures the formability of the material in the final product, as well as to identify the optimal temperature and time parameters, while ensuring the adhesion bonds between the two heated molds in the process of forming a composite product.

Key words: recycled polypropylene, recycling, leaf harvesting, shaping products, heat transfer, composite product.

Введение. Одним из направлений развития технологии пласт-формования является поиск путей расширения номенклатуры изделий за счет увеличения габаритных размеров изделий, улучшения их внешнего вида. Для решения по-

ставленных задач возможно использование листовых заготовок в вязкотекучем состоянии необходимых размеров из термопластичных полимеров и композиций на их основе [1]. Это приведет к снижению влияния эффектов, связанных

с течением расплава, на стадии формообразования изделий. Кроме того, использование нескольких листовых заготовок одновременно позволит осуществлять выпуск составных изделий.

При формировании изделий из термопластичных полимеров и композиций на их основе, в том числе и в листовых заготовках, протекают тепловые и механические процессы: нагрев и охлаждение, вязкопластическое течение, уплотнение и усадка, деформации вязкого растяжения, консолидация, которые требуют специального исследования.

Основная часть. В процессе переработки материала при транспортировке и подготовительных операциях часть времени заготовка находится на воздухе, при формировании изделий для сокращения времени цикла рабочие поверхности оснастки охлаждаются до рабочей температуры прессования. Для большинства материалов эффективная температура находится в диапазоне от 40 до 70°C.

Для оценки всех стадий процесса кинетику охлаждения снимали в двух режимах: конвективного теплообмена на воздухе в нормальных условиях и контактного теплообмена путем помещения заготовки в охлаждаемую до температуры 60°C оснастку.

Исследования проводили для вторичного полипропилена (ВПП), который представляет собой агломерат полипропиленовой мешковины.

Кинетику охлаждения для всех исследуемых материалов определяли на листовых заготовках толщиной 5–7 мм. Для изготовления расплавленных листовых заготовок заданного размера надлежащего качества из вторичных термопластов апробирована экструзионная головка коллекторного типа [1].

Данные по экспериментальным исследованиям кинетики охлаждения вторичного полипропилена представлены на графиках (рис. 1–2, точки – экспериментальные данные, линии – результат аппроксимации).

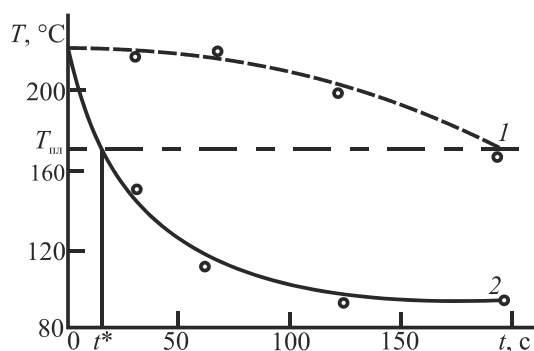


Рис. 1. Распределение температуры листовых заготовок из ВПП при охлаждении на воздухе: 1 – изменение температуры в центре заготовки; 2 – изменение температуры на поверхности

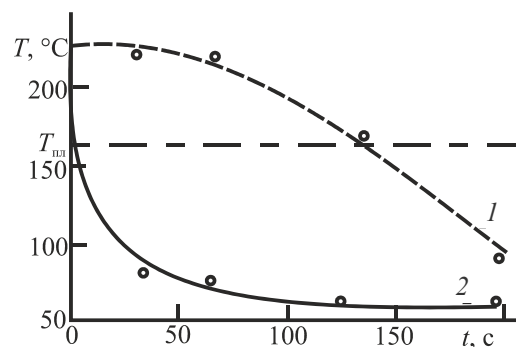


Рис. 2. Распределение температуры листовых заготовок из ВПП при охлаждении в оснастке: 1 – изменение температуры в центре заготовки; 2 – изменение температуры на поверхности

За счет низкой теплопроводности полимерных материалов и невысокого коэффициента конвекции падение температуры носит замедленный характер. В исследованном временном диапазоне (от 0 до 180 с) можно отметить, что температура в центре образцов не опускается ниже температуры плавления матричного полимера (рис. 1).

Время охлаждения t^* поверхностных слоев до температуры плавления $T_{пл}$ за счет конвекции на воздухе составляет 25–35 с. Исходя из данного промежутка, определяется время на операцию транспортировки заготовки в оснастку с помощью специальных средств, поддерживающих форму листа.

Однако следует учесть, что при помещении заготовки в оснастку за счет высоких коэффициентов теплопроводности металла происходит интенсивное переохлаждение заготовки, и температура существенно падает как в центре образца, так и на его поверхности (рис. 2).

Эксперимент дает возможность определить температуру только в двух точках (на поверхности и в центре), что недостаточно для точного описания процесса теплообмена. Для получения более полной картины распределения температурных полей применяли аналитические методы расчетов, что позволило определить температуру в любой точке по толщине и построить профиль температур.

В основе аналитических методов лежит уравнение теплопроводности для одномерного потока. Дифференциальное уравнение решали при граничных условиях, соответствующих реальному окружению по температурам и коэффициентам теплоотдачи. Результат решения по определению температурного поля по толщине заготовки при условии ее конвективного охлаждения на воздухе представлен на рис. 3.

За счет тепловой инерции материалов наблюдается сохранение температуры в центральной зоне шириной не менее половины

толщины образца в интервале 30–45 с с момента начала охлаждения.

Сравнивая экспериментальные данные по ВПП (рис. 1) с расчетными профилями на рис. 3, можно сделать вывод о высокой корреляции результатов, что позволяет применять аналитические методы оценки кинетики охлаждения при расчетах параметров процесса формообразования изделий из листовых заготовок.

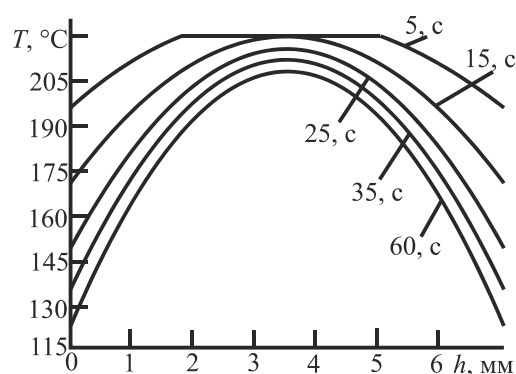


Рис. 3. Температурное поле по толщине заготовки из ВПП от времени выдержки на воздухе (решение уравнения теплопроводности)

В ходе расчетов получены аналитические зависимости, которые используются для определения величины вязкотекучего слоя по толщине заготовки, за счет которого обеспечивается формуемость материала в изделие, а также при определении оптимальных температурных параметров для обеспечения адгезионной связи между двумя нагретыми заготовками.

Расчетный профиль температурного поля по толщине одной из контактирующих между собой заготовок показан на рис. 4.

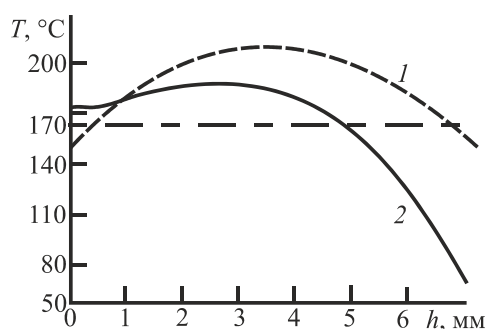


Рис. 4. Распределение температуры в образце после контакта с другим (расчет):

1 – температурное поле исходной заготовки после охлаждения на воздухе в течение 30 с;
2 – температурное поле в одной из заготовок после совместного контакта в оснастке

На рисунке изображен один лист материала. При $h = 0$ принималось отсутствие теплообмена вследствие равенства температур двух загото-

вок в момент контакта. По другой стороне материала принимался контактный теплообмен с охлаждаемой оснасткой.

Схема контакта заготовок между собой и формообразующей оснасткой изображена на рис. 5.

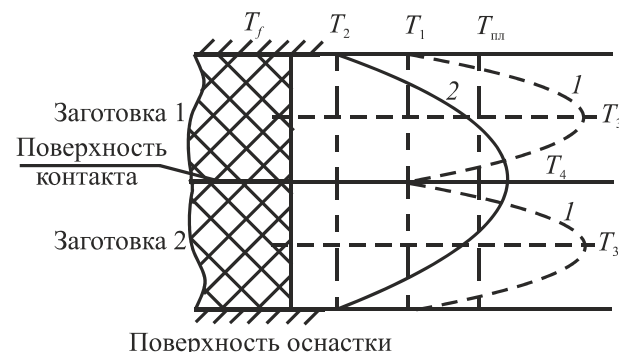


Рис. 5. Схема распределения температурных полей при формировании составного изделия:

1 – исходные профили температур в заготовках;
2 – профиль температур в момент формирования

Таким образом, для исходных заготовок при начальном уровне температур поверхности T_1 , а в центре T_3 в момент контакта между собой и с оснасткой в какой-то непродолжительный момент времени происходит разогрев поверхностей контакта заготовок между собой до температуры T_4 .

При этом наблюдается снижение уровня температуры для заготовки в целом за счет интенсивного теплообмена с оснасткой, при этом происходит практически мгновенное падение температуры поверхности заготовки до уровня оснастки ($T_2 = T_f$).

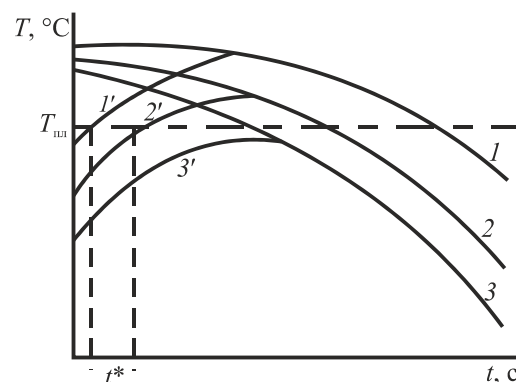


Рис. 6. Зависимость температурных полей от условий формирования составного изделия (эксперимент):

1, 2, 3 – изменение температуры в центре заготовок;
1', 2', 3' – изменение температуры по поверхности контакта заготовок

Оптимальным является условие, когда температура в центре образца в период достижения своего экстремального значения при разогреве

станет выше температуры плавления матричного полимера ($T_4 \geq T_{пл}$) с точки зрения обеспечения более высокой степени консолидации материала. Достижение условия, когда $T_4 \geq T_{пл}$, зависит от теплофизических свойств материала, исходного распределения температурных полей в заготовках и параметров формирующего инструмента и его материалов. Так, на графике (рис. 6) представлена зависимость между температурой по поверхностям контакта и в центре заготовок ВПП при разном исходном времени нахождения их на воздухе: 1 – 0 с; 2 – 30 с; 3 – >60 с.

Как видно из графика, время достижения t^* условия, когда $T_4 \geq T_{пл}$, возрастает при более

низких исходных температурах в заготовке и, следовательно, требуется большее время выдержки для обеспечения адгезионной связи между заготовками. Однако при определенных условиях температура в зоне контакта никогда не сможет достигнуть температуры плавления ($T_4 < T_{пл}$), что приведет к невозможности установления адгезионной связи между заготовками.

Заключение. Изучен теплообмен между отдельными заготовками материала при совместном формовании. Проведены экспериментальные исследования по установлению явлений, протекающих при термическом воздействии между элементами составного изделия.

Литература

1. Формование составных изделий из расплава высоковязких композиций на основе термопластичных полимеров / А. В. Спиглазов [и др.] // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф.: в 2 ч. Ч. 1. Минск: БГТУ, 2014. С. 158–162.

References

1. Spiglazov A. V., Kordikova E. I., Baulin I. S., Pozhen'ko Ya. I. Molding composite articles from a melt of high viscosity compositions based on thermoplastic polymers. *Resurso- i energosberegayushchie tekhnologii i oborudovanie, ekologicheski bezopasnye tekhnologii: materialy konferentsii: v 2 ch. Ch. 1* [Resource and energy-saving technologies and equipment, environmentally friendly technology: materials of conference: vol. 1], Minsk, 2014, pp. 158–162 (In Russian).

Информация об авторах

Спиглазов Александр Владимирович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spiglazov@belstu.by

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

Баулин Иван Сергеевич – аспирант кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: baulin@belstu.by

Поженко Ян Игоревич – инженер. ЗАО «Атлант». Минский завод холодильников (220035, г. Минск, пр. Победителей, 61). E-mail: pozhanka@gmail.com

Кравченко Галина Николаевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

Information about the authors

Spiglazov Aleksandr Vladimirovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spiglazov@belstu.by

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

Baulin Ivan Sergeevich – PhD student, Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: baulin@belstu.by

Pozhen'ko Yan Igorevich – engineer. ATLANT Inc., Minsk Refrigerators Plant (61, Pobeditelei Ave., 220035, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pozhanka@gmail.com

Kravchenya Galina Nikolaevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravchenyagn1994@gmail.com

Поступила 19.02.2016

УДК 665.65

Е. И. Грушова, О. В. Кунс, А. С. Пахомчик, А. И. Юсевич, М. В. Шульга
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ АДДИТИВОВ-МОДИФИКАТОРОВ ГУДРОНА
НА АДГЕЗИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ
К МИНЕРАЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ**

Приведены результаты исследования адгезионных свойств битумов дорожного назначения, полученных окислением нефтяного гудрона, на который воздействовали СВЧ-излучением или добавками изопропилового спирта. Установлено, что при любом виде воздействия на гудрон адгезионная способность продукта окисления к мраморной крошке и песку повышается. Наиболее эффективно исследуемые воздействия влияют на адгезию к мраморной крошке, так как адгезия в баллах достигает 4–5 вместо 3. Исследования группового состава полученных образцов окисленных битумов позволило установить, что введение изопропилового спирта в гудрон обеспечивает увеличение содержания бензольных и спирто-бензольных смол в получаемом битуме в большей степени, чем СВЧ-излучение, что приводит к усилению его сцепления с мраморной крошкой и песком.

Ключевые слова: нефтяной гудрон, аддитив-модификатор, окисление, битум, мраморная крошка, песок, адгезия.

E. I. Grushova, O. V. Kuis, A. S. Pahomchik, A. I. Yusevich, M. V. Shulga
Belarusian State Technological University

**INFLUENCE OF ADDITIVES – OIL TAR MODIFIERS
ON THE OXIDIZED BITUMEN ADHESION TO MINERAL MATERIALS**

Petroleum tar was exposed to microwave irradiation or added with isopropyl alcohol and then oxidized to paving bitumen. The bitumen adhesion to mineral materials was investigated. Either of the two kinds of treatment enhanced the bitumen adhesion to marble chips and sand. The adhesion to the marble chips ran up to 5 points in contrast to 3 point of the sand adhesion magnitude. Addition of the alcohol to the tar promotes rise in alcohol benzene and benzene resins content in resulting bitumen to the greater extent than the microwave irradiation which leads to reinforcing its bond with marble chips and sand.

Key words: oil tar, additive-modifier, oxidation, bitumen, marble chips, sand, adhesion.

Введение. Многократные воздействия на асфальтобетонные покрытия дождя, снега, солнечных лучей оказывают существенное влияние на их качество сцепления с минеральными материалами, способность битума удерживаться на поверхности минеральных материалов и, соответственно, эксплуатационные свойства дорожных покрытий. Поэтому представляется важным учитывать качество адгезии, т. е. прочность прилипания битума к основным скелетообразующим материалам органоминерального композита.

Считают [1], что интенсивность сцепления битума с поверхностью минерального материала определяется разностью их полярностей. Мольная поляризация комплекса из смол и асфальтенов в битуме определяется соотношением в системе масла – смолы – асфальтены [2, 3]. За счет межмолекулярных взаимодействий между близкорасположенными частицами асфальтенов и смол образуются асфальтеновые комплексы размером 2,4–2,6 нм и ассоциаты этих комплексов размером 9–10 нм. Однако

при повышении температуры межмолекулярные взаимодействия ослабляются, улучшается ориентация диполей в битуме и увеличивается поляризация [3]. Т. е. при образовании комплексов из смол и асфальтенов возможна блокировка фрагментов, несущих заряды. При повышении температуры изменяется структура битума с высвобождением полярных групп.

Одним из вариантов улучшения адгезии вяжущих к поверхности минерального материала является модификация битума за счет использования адгезионных присадок, способствующих усилению адсорбционных и хемосорбционных процессов на границе раздела фаз «битум – минеральный материал» [4]. В качестве таких присадок используют поверхностно-активные вещества [5, 6], азотсодержащие соединения [7] и т. д., которые вводят в битум в небольших количествах (до 1 мас. %). Однако основным недостатком данного способа является сложность равномерного распределения присадки в объеме высоковязкого нефтепродукта – битума.

Основная часть. В данной работе ставилась задача исследовать влияние на адгезионную способность окисленного битума к минеральным материалам аддитивов, вводимых в исходное сырье – нефтяной гудрон.

Для оценки сцепления окисленного битума с минеральными материалами использовали стандартную методику [8], основанную на выдерживании покрытого битумом минерального материала (мраморная крошка, песок) в кипящей воде с визуальной оценкой величины поверхности, с которой отслоился битум, и сопоставлением с фотографиями контрольных образцов. Если после испытания сцепляемость битума с минеральным материалом соответствует контрольному образцу № 1, т. е. 5 баллам, согласно [1], то имеет место полное покрытие битумом минерального материала.

Однако стандартная методика оценки сцепления битума с минеральным материалом не позволяет дать количественную оценку адгезии битума, поэтому для оперативной оценки адгезионных свойств битума предлагается измерять величину его диэлектрической проницаемости [9] или определять долю битума, оставшегося на поверхности минерального материала после воздействия на систему «битумно-минеральный материал» горячей водой [10, 11].

Объектами исследования в данной работе являлись образцы битумов, полученные при окислении нефтяного гудрона, производимого на ОАО «Нафтан» (табл. 1).

Количественное определение показателя адгезии битума с минеральным материалом осуществляли на базе стандартного метода [10], основанного на определении массы битума, оставшегося на поверхности минерального материала после кипячения битумно-минеральной массы в воде. Расчет показателя сцепления (X , %) количественным методом проводили по следующей формуле:

$$X = \frac{(m_i - m)}{0,6} \cdot 100 \text{ мас. \%},$$

где m_i – масса битумо-минеральной смеси после кипячения, г; m – навеска минерального материала, г; 0,6 – навеска битума (постоянна для данного метода), г.

Таблица 1

Условия получения образцов окисленных битумов

Образец битума	Температура окисления битума, °С	Время окисления, ч	Метод воздействия на гудрон
1	245	6	–
2	245	6	СВЧ-облучение (60 с)
3	245	6	СВЧ-облучение (30 с)
4	245	6	1,5 мас. % изопропилового спирта

Эффективность влияния аддитива к гудрону на адгезию битума определяли по значению относительной разности показателей сцепления битума с минеральным материалом Δ (%) по формуле

$$\Delta = \frac{X_d - X_{исх}}{X_{исх}} \cdot 100\%,$$

где X_d – показатель сцепления битума, полученного из гудрона, содержащего аддитивы; $X_{исх}$ – показатель сцепления битума, полученного из нативного гудрона, с минеральным материалом.

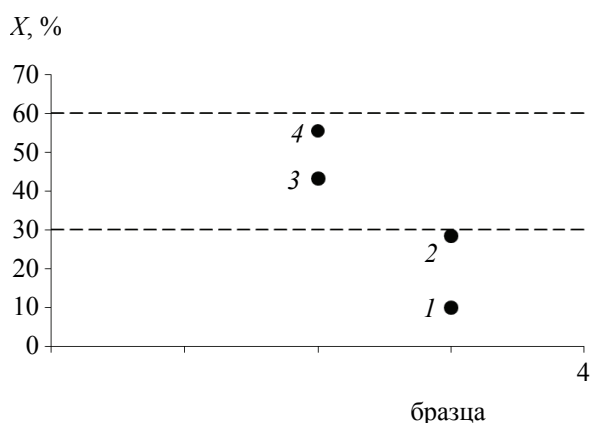
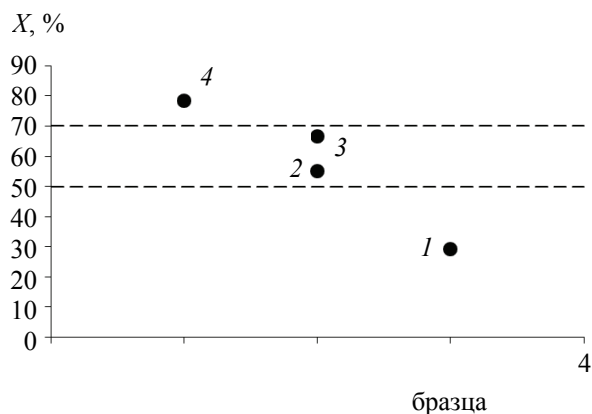
Результаты оценки адгезии образцов битумов стандартным (визуальным) и количественным методами представлены в табл. 2.

Согласно [10], при сравнении результатов определения показателя адгезии битумов, полученных стандартным (визуальным) и количественным методами, можно выделить границы областей количественных значений показателя адгезии, соответствующих номерам контрольных образцов. На рисунке приведены результаты исследований адгезионных свойств битумов обоими методами.

Таблица 2

Показатели сцепления битума с минеральным материалом

Номер образца	Мраморная крошка				Песок			
	X , %	Δ , %	Номер контрольного образца	Адгезия в баллах	X , %	Δ , %	Номер контрольного образца	Адгезия в баллах
1	29,16	–	3	3	10,0	–	3	3
2	55,00	88,6	2	4	28,34	183	3	3
3	66,67	129,2	2	4	43,33	333	2	4
4	78,34	168,1	1	5	55,00	450	2	4



Зависимость между номером образца
и показателем сцепления:

1, 2, 3, 4 – номер испытуемого образца

Согласно данным рисунка, при значении показателя сцепления с мраморной крошкой выше 70%, а с песком выше 50%, битум соответствует образцам № 1 и 2 и будет иметь хорошее сцепление с минеральным материалом. Битум, полученный из нативного гудрона, по эффективности сцепления с минеральными материалами уступает окисленным битумам, полученным из гудронов, подвергнутых внешнему воздействию.

Анализ группового состава битумов (табл. 3) подтверждает, что на сцепление битума с минеральными материалами существенно влияет соотношение между спирто-бензольными смолами и асфальтенами.

Таблица 3

Групповой состав окисленных битумов

Образец	Относительное содержание			
	Масла	Бензольные смолы	Спирто-бензольные смолы	Асфальтены
1	17	4	1	9
2	17	4	1	8
3	18	4	1	8
4	13	3	1	5

По-видимому, в составе сложной структурной единицы нефтяной дисперсионной системы при окислении нативного гудрона и гудрона, подвергнутого обработке СВЧ-излучением, более интенсивно происходит уплотнение спирто-бензольных смол в асфальтены по сравнению со скоростью формирования полициклических структур с алифатическими боковыми цепями, т. е. бензольных смол из компонентов, входящих в состав масел, а также со скоростью формирования структур спирто-бензольных смол.

Заключение. Таким образом, сопоставительный анализ адгезионных свойств дорожных битумов, полученных из нативного нефтяного гудрона и гудрона, подвергнутого воздействию СВЧ-полем и изопропиловым спиртом, показал, что введение в гудрон изопропилового спирта благоприятно влияет на групповой состав нефтяного битума, поскольку соотношение «смолы : асфальтены» составляет 4 : 5, т. е. больше, чем в образцах битумов, полученных при окислении нативного гудрона (5 : 9) и гудрона, обработанного СВЧ-излучением (5 : 8).

Литература

1. Абдулин А. И., Емельянычева Е. А. Оценка адгезионных свойств модифицированных нефтяных битумов на основе их диэлектрических свойств // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 6. С. 300–303.
2. Субботник И. В. Применение ультразвуковой активации битума на асфальтобетонных заводах // Науковедение: Интернет-журнал [Электронный ресурс]. 2012. № 4. URL: <http://www.naukovedenie.ru>, PDF/27-vn412.pdg (дата обращения: 20.01.2016).
3. Евдокимова Н. Г., Булатникова М. Ю., Галиев Р. Ф. Некоторые особенности жидкофазного процесса окисления нефтяных остатков // Нефтегазовое дело [Электронный ресурс]. 2005. URL: http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimova/Evdokimova_2.pdf (дата обращения: 20.01.2016).
4. Мухаматдинов И. И., Кемалов А. Ф., Фахретдинов П. С. Влияние температуры на адгезионную способность битума к минеральным материалам // Вестник Казанского государственного технического университета. 2014. Т. 17, № 24. С. 209–211.

5. Кемалов А. Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.13. Казань, 2005. 42 с.
6. Мухаматдинов И. И., Фахретдинов П. С., Кемалов А. Ф. Новая адгезионная присадка для битумов дорожного назначения // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 12. С. 33–36.
7. Мухаматдинов И. И., Кемалов А. Ф., Фахретдинов П. С. Влияние присадки «Адгезолин» на компонентный состав и дисперсность окисленного битума // Экспозиция. Нефть. Газ. 2015. Т. 43, № 4. С. 107–110.
8. Битумы нефтяные. Метод определения сцепления битума с мрамором и песком: ГОСТ 11508–76. Введ. 01.01.75. М.: Издательство стандартов, 1974. 7 с.
9. Кортенович К. В., Евдокимова Н. Г., Жирнов Б. С. Диэлектрическая проницаемость как показатель, характеризующий адгезионные свойства битумов // Нефтегазовое дело. 2006. № 2. С. 12–15.
10. Количественная оценка сцепления дорожных битумов с минеральным материалом / Т. С. Худякова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 6. С. 35–36.
11. Евдокимова Н. Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.07. М., 2015. 417 с.

References

1. Abdulin A. I., Emelyanycheva E. A. Evaluation of adhesive properties of modified bitumen on the basis of their dielectric properties. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2013, no. 6, pp. 300–303 (In Russian).
2. Subbotnik I. V. The use of ultrasonic activation of bitumen at the asphalt plant. *Naukovedenie. Internet-journal* [Science. Online Magazine], 2012, no. 4, pp. 131–133. Available at: <http://www.naukovedenie.ru>, PDF/27-vn412.pdg. (accessed 20.01.2016) (In Russian).
3. Yevdokimova N. G., Bulatnikova M. Yu., Galiev R. F. Some features of the liquid-phase oxidation process of oil residues. *Neftgazovoe delo* [Oil and gas business], 2005. Available at: http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimova/Evdokimova_2.pdf (accessed: 20.01.2016) (In Russian).
4. Mukhamatdinov I. I., Kemalov A. F., Fakhretdinov P. S. The effect of temperature on the adhesive ability of bitumen to mineral materials. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2014, vol. 17, no. 24, pp. 209–211 (In Russian).
5. Kemalov A. F. *Intensifikacia proizvodstva oksislennix bitumov i modifitsirovannye bitumnye materialy na ix osnove: Avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Intensification of production of oxidized bitumen and modified bitumen materials on their basis. Abstract of thesis of Doct. Diss.]. Kazan', 2005, 42 p.
6. Mukhamatdinov I. I., Fakhretdinov P. S., Kemalov A. F. New adhesive additive for bitumen road destination. *Neftepererabotka i nefteximia* [Refining and Petrochemicals], 2013, no. 12, pp. 33–36 (In Russian).
7. Mukhamatdinov I. I., Kemalov A. F., Fakhretdinov P. S. Influence of additives “Adgezol” on the component composition and dispersion of the oxidized bitumen. *Ekspozitsia. Neft'. Gaz.* [Exposition. Oil. Gas], 2015, vol. 43, no. 4, pp. 107–110 (In Russian).
8. GOST 11508-76. Petroleum bitumens. Methods for determination of bitumen adhesion to marble and sand. Moscow, Izdatel'stvo Standartov Publ., 1974. 7 p. (In Russian).
9. Kortenovitch K. V., Yevdokimova N. G., Girnov B. S. Dielectric permittivity as a measure of the adhesion properties of bitumen. *Neftgazovoe delo* [Oil and Gas Business], 2006, no. 2, pp. 12–15 (In Russian).
10. Khudakova T. S., Rozental D. A., Mashova I. N., Bereznikov A. V. Quantification of adhesion road bitumen with mineral materials. *Khimia i tehnologia topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 1987, vol. 6, pp. 35–36 (In Russian).
11. Yevdokimova N. G. *Razrabotka nauchno-tekhnicheskix osnov proizvodstva sovremennix bitumnix materialov kak heftanix dispersnix system: dis. ... dokt. tekhn. nauk* [Development of scientific and technological bases for the production of modern materials such as bitumen oil dispesnyh systems. Doct. Diss.]. Moscow, 2015. 417 p.

Информация об авторах

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Grushova.e@mail.ru

Куис Ольга Васильевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ovkuis@mail.ru

Пахомчик Анастасия Сергеевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru

Шульга Мария Васильевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Grushova.e@mail.ru

Kuis Volha Vasil'evna – PhD (Chemistry), assistant lecturer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovkuis@mail.ru

Pahomchik Anastasiya Sergeevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Yusevich Andrey Iosifovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru

Shulga Mariya Vasil'evna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 19.02.2016

УДК 665.637.8

А. О. Шрубок, Е. И. Грушова

Белорусский государственный технологический университет

**ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА
В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИКАТОРОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ**

Рассмотрены модификаторы, оказывающие каталитическое действие на процесс окисления нефтяного гудрона. В качестве модификаторов были изучены стеарат железа и соли кобальта. Концентрация модификаторов в нефтяном гудроне составляла до 5,0 мас. %. Определено влияние модификаторов нефтяного гудрона на кинетику процесса окисления. Установлены зависимости константы скорости окисления от продолжительности окисления для модификаторов-катализаторов. Показано, что модификаторы, содержащие соли металлов переменной валентности, могут оказывать на процесс окисления каталитическое и ингибирующее действие в зависимости от концентрации их в нефтяном сырье.

Продемонстрировано, что введение в нефтяное сырье модификаторов-катализаторов оказывает влияние на качественные характеристики окисленных битумов. Определены зависимости температуры размягчения от пенетрации для окисленных битумов из модифицированного и немодифицированного гудрона. В работе представлено сравнение окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья исследуемыми модификаторами-катализаторами в оптимальных концентрациях.

Анализ полученных кинетических кривых позволил установить следующее: наибольшее влияние на процесс окисления оказывает стеарат железа, позволяющий увеличить константу скорости процесса до 8,7 раз. Установлено, что введение кобальтсодержащих модификаторов позволяет улучшить термоокислительную стабильность получаемых окисленных битумов, снизить температуру хрупкости.

Ключевые слова: нефтяной гудрон, модификатор, окисление, кинетика, константа скорости.

A. O. Shrubok, E. I. Grushova

Belarusian State Technological University

**FEATURES OF LIQUID PHASE OXIDATION OF TAR
IN THE PRESENCE OF MODIFIERS-CATALYSTS**

Modifiers that provide catalytic effect in the tar oxidation were considered. The use of iron stearate, cobalt salts as modifiers was studied. The modifier concentration in the tar amounted to 5.0% by weight. The tar modification effect on the oxidation kinetics was defined. The relationships between oxidation rate constants and oxidation time were analyzed for the modifiers-catalysts. It was demonstrated that modifiers which contained salts of metals with variable valence had the catalytic or inhibitory effect on the oxidation, depending on the modifier concentration in the tar.

It was shown that the addition of modifiers-catalysts effects on the quality characteristics of the oxidized bitumen. The relationships between softening point and penetration were determined for oxidized bitumen from the modified or unmodified tar. The article presents a comparison of oxidized bitumen derived from modified tar by modifiers-catalysts in the optimal concentration. modifier nature was the main factor determining the effectiveness of modifiers, which affected the structure of the oil system. Inhibitory and catalytic effects on the oxidation were executed by the addition of brown coal pyrolysis resins and oil shale pyrolysis resins, respectively.

Analysis of the kinetic curves allowed establishing the following: iron stearate had the greatest effect on the oxidation process, the effect allowed to increase rate constant to 8.7 times. It has been established that the addition of cobalt modifier can improve the thermal-oxidative stability of the oxidized bitumen.

Key words: tar, modifiers, oxidation, kinetics, the rate constant.

Введение. При производстве окисленных битумов для дорожных покрытий основной задачей, стоящей перед производителем, является выпуск недорогой и качественной продукции. Промышленная технология производства окисленных битумов ввиду ухудшающегося качества нефтяного сырья для процесса окисления не позволяет получать битумы необходимого ка-

чества. Современные тенденции развития науки и технологии связывают решение данной проблемы с разработкой эффективных способов воздействия на макросвойства системы за счет изменения ее микросвойств. При производстве окисленного битума эффективным и наименее затратным способом такого воздействия является регулирование свойств окислен-

ных битумов за счет использования модифицирующих добавок на различных этапах производственного процесса [1]. Поскольку основными факторами, влияющими на качественные показатели получаемых окисленных битумов, являются групповой состав исходного сырья и технологические параметры проведения окисления, то наибольший интерес представляет способ изменения качественных характеристик окисленных битумов за счет модификации исходного сырья.

Несмотря на наличие множества работ по модификации нефтяных систем, механизм и кинетика жидкофазного окисления модифицированного нефтяного сырья остаются малоизученными [1–3]. В связи с этим цель данной работы состояла в исследовании особенностей жидкофазного окисления модифицированного нефтяного сырья.

Основная часть. В качестве сырья процесса окисления использовали гудрон производства ОАО «Нафтан» (Беларусь) (табл. 1).

Таблица 1

**Свойства исходного сырья –
нефтяного гудрона (ОАО «Нафтан»)**

Показатель	Значение
Относительная плотность, ρ_{20}^{20}	1,007
Температура н. к., °С	>450
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	>290
Температура размягчения, °С	34,3
Групповой состав, мас. %:	
– асфальтены	7,5
– масла	68,4
– смолы	24,1

Интенсификация процесса окисления и качественное преобразование полученных окисленных битумов осуществляли за счет введения в нефтяной гудрон модифицирующих добавок различной химической природы. Анализ литературных данных показал, что наибольший интерес представляют собой модификаторы, содержащие катализаторы процесса окисления. К таким катализаторам можно отнести различные металлы (Zn, Sn, Al, Fe, Co), соли минеральных и органических кислот или композиции на их основе. Каталитическое действие солей металлов переменной валентности обусловлено их способностью вступать в реакции с углеводородами с образованием свободных радикалов [2].

Процесс окисления модифицированного нефтяного гудрона проводили на лабораторной установке при температуре $(245 \pm 2)^\circ\text{C}$, удельном расходе воздуха $1,0 \text{ дм}^3/(\text{мин} \cdot \text{кг})$ и продолжительности окисления до 8 ч. В качестве модификаторов-катализаторов процесса окис-

ления были изучены стеарат железа, соли кобальта [4, 5].

Для установления кинетики процесса константу скорости окисления гудрона определяли по следующей формуле [6]:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{t_r^\tau}{t_r^0},$$

где K – константа скорости окисления, ч^{-1} ; τ – продолжительность окисления, ч; t_r^τ – температура размягчения окисленного битума при времени окисления τ , °С; t_r^0 – температура размягчения исходного сырья, °С.

Ранее были изучены зависимости температуры размягчения от продолжительности окисления нефтяного гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) [4], и показано, что введение в гудрон в качестве модификатора стеарата железа (III) оказывает каталитическое действие на процесс окисления, возрастающее с увеличением концентрации модификатора в сырье. Введение стеарата железа (III) в количестве 5,0 мас. % в сырье процесса окисления позволяет получать окисленный битума с температурой размягчения 46°C в 4 раза быстрее, чем из немодифицированного сырья.

На основании формулы рассчитаны константы скорости окисления гудрона в присутствии стеарата железа (III) в зависимости от продолжительности окисления (рис. 1).

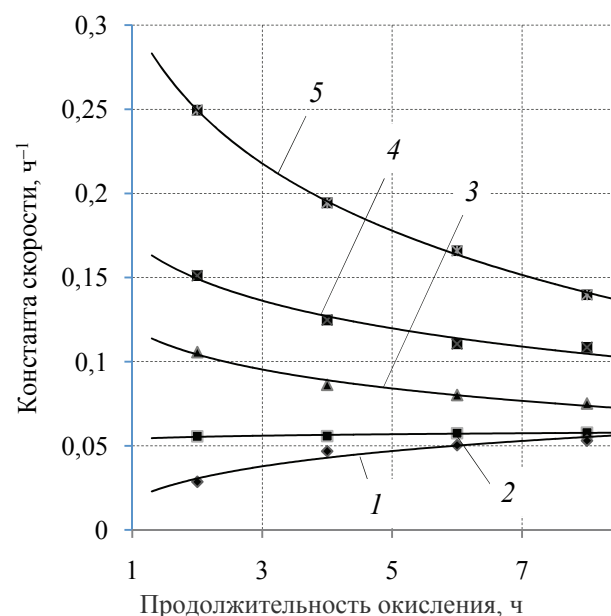


Рис. 1. Зависимость константы скорости окисления гудрона, модифицированного стеаратом железа (III), от продолжительности окисления: 1, 2, 3, 4, 5 – окисление гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) в количестве 0; 0,5; 1,5; 3,0 и 5,0 мас. % соответственно

Анализ зависимости константы скорости окисления от продолжительности показал, что введение стеарата железа (III) приводит к резкому увеличению скорости процесса в начальный момент времени, затем скорость снижается с увеличением продолжительности окисления.

Снижение скорости обусловлено побочными реакциями металлов переменной валентности в низшей степени окисления и пространственными затруднениями при превращении органических соединений ввиду их возрастающей молекулярной массы. Увеличение концентрации стеарата железа (III) в нефтяном гудроне приводит к возрастанию константы скорости до 8,7 раз в начальный момент времени и до 3,1 раза при продолжительности окисления 8 ч.

Кроме солей железа, как известно [2], на процесс окисления углеводородов значительное влияние оказывают соли кобальта. В процессах жидкофазного окисления углеводородов в качестве катализаторов в количестве 0,05–2,00 мас. % применяют в основном марганцевые и кобальтовые соли карбоновых кислот, что обусловлено их синергетическим эффектом, поэтому было целесообразно исследовать влияние как промышленных катализаторов процессов окисления (нафтенат кобальта), так и других солей кобальта (октоатов). Кроме этого, в процессе производства циклогексанона образуется катализаторный шлам, который содержит более 4 мас. % кобальта и также может быть использован в качестве катализатора окисления.

Исследование солей кобальта в качестве модификаторов нефтяного сырья показало, что введение в нефтяное сырье нафтената кобальта – промышленного катализатора процесса окисления циклогексана – в количестве 0,1–1,8 мас. % (0,005–0,090 мас. % в пересчете на кобальт) и октоата кобальта в количестве 1,8–3,6 мас. % (0,038–0,075 мас. % в пересчете на кобальт) приводит к сокращению продолжительности окисления в 1,1–1,3 раза (увеличение константы скорости в начальный момент времени до 2,1 раза), а при высоких концентрациях нафтената кобальта наблюдается ингибирование процесса окисления (снижение константы скорости в начальный момент окисления в 1,3 раза) [5] (рис. 2). Это обусловлено возрастающей ролью реакций обрыва цепи в процессе жидкофазного окисления с увеличением количества вводимого модификатора.

Поскольку каталитическое действие солей кобальта проявляется при небольших концентрациях, то аналогичный эффект проявляется и в присутствии кобальтсодержащего катализаторного шлама [5]. Характер действия кобальтсодержащего шлама на кинетику процесса приведен на рис. 3.

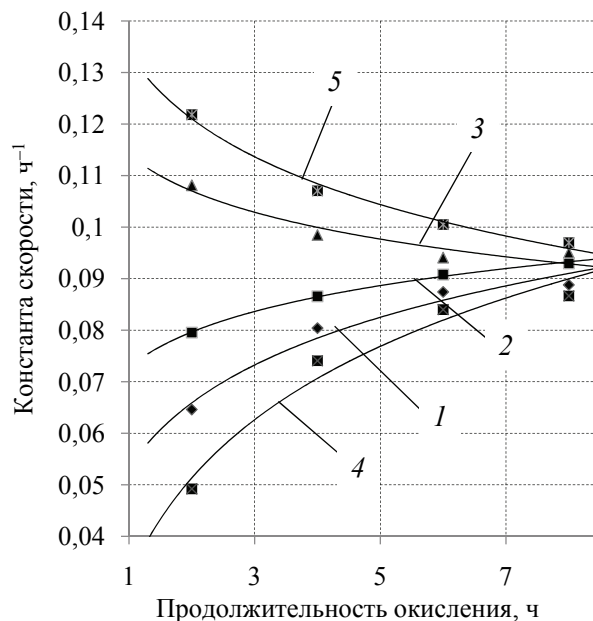


Рис. 2. Зависимость константы скорости окисления гудрона, модифицированного солями кобальта, от продолжительности окисления:
1 – окисление нефтяного гудрона;
2, 3, 4 – окисление гудрона, модифицированного нафтенатом кобальта в количестве 0,1; 1,8 и 2,8 мас. % соответственно; 5 – окисление гудрона, модифицированного октоатом кобальта в количестве 3,6 мас. %

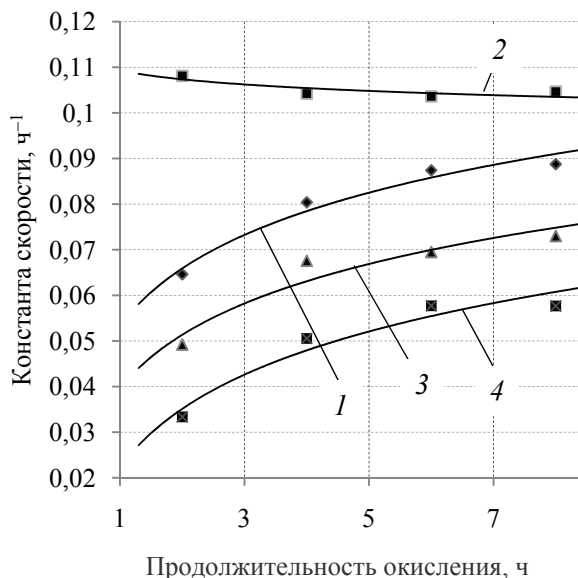


Рис. 3. Зависимость константы скорости окисления гудрона, модифицированного солями кобальта, от продолжительности окисления:
1, 2, 3, 4 – окисление гудрона, модифицированного катализаторным шламом в количестве 0; 0,11; 1,1 и 5,0 мас. % (0,005, 0,01 и 0,05 мас. % в пересчете на кобальт) соответственно

При введении катализаторного шлама в количестве 0,11 мас. % в нефтяное сырье наблюдается увеличение константы скорости в 1,7 раз

в начальный момент времени и в 1,2 раза при продолжительности окисления 8 ч. В случае использования модификатора в высоких концентрациях (5 мас. % на сырье) константа скорости снижается в 2 раза в начальный момент времени и в 1,5 раза при продолжительности окисления 8 ч.

Наиболее важными качественными показателями окисленных битумов, характеризующими их качественные свойства, являются температура размягчения и пенетрация.

На рис. 4 представлены зависимости температуры размягчения от пенетрации окисленных битумов, полученных из модифицированного и немодифицированного нефтяного гудрона.

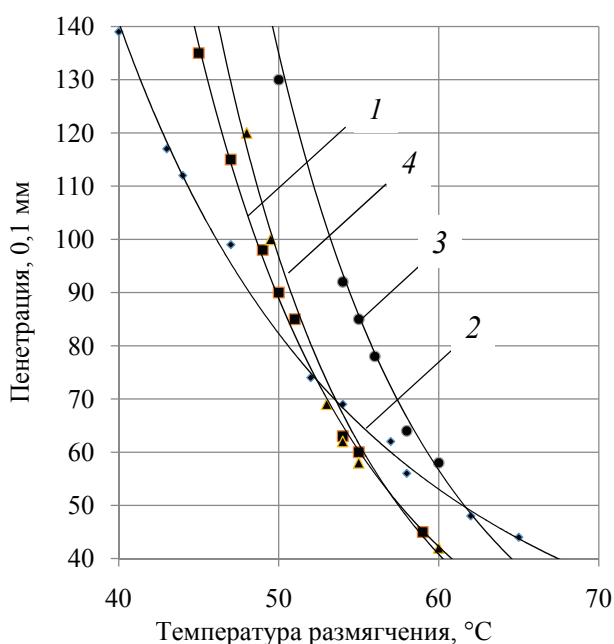


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения окисленных битумов от пенетрации:

- 1 – окисленный битум из немодифицированного нефтяного гудрона; 2 – окисленный битум из модифицированного гудрона стеаратом железа; 3 – окисленный битум из модифицированного гудрона нафтенатом кобальта; 4 – окисленный битум из модифицированного гудрона кобальтсодержащим шламом

Анализ представленных зависимостей показал, что при одинаковой температуре размягчения битумы, полученные из модифицированного нефтяного гудрона нафтенатом кобальта и кобальтсодержащего шлама, обладают большей пенетрацией, чем окисленные битумы из немодифицированного гудрона. При одинаковой пенетрации битумы, полученные из модифицированного нефтяного гудрона стеаратом железа, обладают меньшей температурой размягчения.

Полученные экспериментальные значения температуры размягчения, пенетрации, индекса

пенетрации и температура хрупкости характеризуют эксплуатационные свойства окисленных битумов.

Анализ значений этих параметров показал, что в результате окисления образуются битумы типа «золь-гель» и типа «гель» (в случае использования высоких концентраций катализаторов окисления). Битумы типа «золь-гель» обладают высокой температурой размягчения и эластичностью. Битумы типа «гель» характеризуются высокой температурой размягчения и низкой пластичностью, что приводит к повышенной хрупкости материала.

Введение в больших концентрациях модификатора, интенсифицирующего процесс окисления (стеарат железа, нафтенат кобальта), приводит к снижению пластичных свойств и температуры хрупкости, что оказывает негативное влияние на эксплуатационные свойства вяжущих на основе таких битумов, поэтому оптимальные концентрации таких модификаторов следует определять в зависимости от требований к готовому продукту.

Ранее проведенные исследования позволили установить оптимальные концентрации исследуемых модификаторов для получения окисленных битумов [4, 5]. Для более полной характеристики воздействия модификаторов на физико-химические свойства получаемых битумов для битумов, полученных из модифицированного сырья, были также определены такие показатели, как дуктильность, адгезия к минеральным наполнителям (мрамор) и температура вспышки.

Сравнение окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья исследуемыми модификаторами-катализаторами в оптимальных концентрациях, представлено в табл. 2.

Для оценки влияния модификаторов на скорость процесса окисления рассчитали эффект процесса (Ξ) по следующей формуле [7]:

$$\Xi = \frac{K}{K_0},$$

где K – константа скорости окисления модифицированного гудрона, $ч^{-1}$; K_0 – константа скорости окисления немодифицированного гудрона, $ч^{-1}$.

По своим физико-химическим свойствам окисленные битумы, полученные из немодифицированного и модифицированного сырья в одинаковых условиях проведения процесса, могут существенно отличаться.

Введение 1,5 мас. % стеарата железа (III) в нефтяной гудрон обеспечивает сокращение продолжительности окисления практически в 2 раза при увеличении эффекта процесса в 1,54 раза. При этом по своим качественным характеристикам окисленные битумы соответствуют требованиям EN 12591.

Таблица 2

**Сравнительная характеристика битумов, полученных из гудрона
с использованием модификаторов, проявляющих свойства катализаторов**

Показатель	Модификатор				
	Стеарат железа (III)		Катализаторный шлам		
Количество модификатора, мас. %	0	1,5	0	0,11	5,0
Кинетика процесса					
Время окисления до достижения 46°C по КиШ, ч	6,0	3,1	5,2	4,2	7,6
Константа скорости K , $ч^{-1} \cdot 10^2$	5,340	8,230	7,320	7,770	6,557
Эффект процесса, K / K_0	—	1,54	—	1,06	0,90
Показатели качества					
Температура размягчения, °C	52,1	65,7	52,1	54,0	49,0
Пенетрация при 25°C, 0,1 мм	75,1	43,8	75,1	62,0	98,0
Индекс пенетрации	0,6	1,8	0,6	0,3	0,3
Температура хрупкости, °C	–13,7	8,3	–13,7	–14,0	–18,6
Дуктильность при 25°C, см	100	65	100	100	100
Адгезия к минеральным наполнителям, номер образца	1	1	1	1	1
Температура вспышки, °C	240	245	240	240	238
Растворимость, %	99	99	99	99	99
Содержание асфальтенов, мас. %	18,8	25,7	18,8	—	—
Содержание масел, мас. %	61,5	54,9	61,5	—	—
Содержание смол, мас. %	19,7	19,4	19,7	—	—
Дисперсность	0,23	0,35	0,23	—	—
Стойкость к затвердеванию:					
– изменение массы после прогрева, г	–0,13	–0,05	–0,13	–0,09	–0,07
– изменение температуры размягчения, °C	4,6	4,1	4,6	4,1	4,0
– остаточная пенетрация, %	76,5	81,1	76,5	75,2	78,0

Установлено, что введение кобальтсодержащих модификаторов позволяет улучшить термоокислительную стабильность получаемых окисленных битумов, снизить температуру хрупкости. Температура размягчения и пенетрация битума, содержащего катализаторный шлам, изменяются после прогрева в меньшей степени, чем битума, полученного из немодифицированного сырья, что указывает на защитное действие кобальтсодержащего шлама.

Ингибирование окислительных процессов за счет использования кобальтсодержащих модификаторов в высоких концентрациях (кобальтсодержащего шлама – более 5 мас. % на сырье) способствует увеличению долговечности окисленного битума при уменьшении эффекта процесса на 10%.

Анализ полученных кинетических кривых позволил установить следующее: наибольшее влияние на процесс окисления оказывает стеарат железа, позволяющий увеличить константу ско-

рости процесса до 8,7 раз; варьирование концентрации кобальтсодержащего модификатора в нефтяном гудроне позволяет как интенсифицировать, так и ингибировать процесс окисления.

Заключение. Установлено, что модификаторы, содержащие соли металлов переменной валентности, могут оказывать на процесс окисления каталитическое и ингибирующее действие в зависимости от концентрации их в нефтяном сырье. Стеарат железа (III) интенсифицирует процесс окисления, при содержании 5,0 мас. % в гудроне стеарата железа (III) константа скорости окисления возрастает в 8,7 раз. Действие на процесс окисления кобальтсодержащих модификаторов (промышленного катализатора окисления (нафтената кобальта), октоата кобальта и отходов производства, содержащих более 4 мас. % кобальта) носит двоякий характер: при малых концентрациях соли кобальта катализируют процесс окисления, а при больших – ингибируют.

Литература

1. Володин Ю. А. Варианты углубления переработки нефти с помощью физико-химических воздействий: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.05. М., 1993. 161 с.
2. Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1989. 432 с.
3. Афанасьева Н. Н. Регулирование физико-химических свойств и дисперсности сырья для производства окисленных битумов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.07. М., 1987. 25 с.
4. Шрубок А. О., Грушова Е. И., Нестерова С. В. Окисленные битумы из модифицированного сырья // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 92–95.

5. Использование отходов производства циклогексанона при получении окисленных битумов / А. И. Юсевич [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 2. С. 25–29.
6. Мадумарова З. Р. Изучение влияния химического состава сырьевых компонентов на физико-химические свойства окисленных битумов и кинетику процесса: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13. Самара, 2006. 145 с.
7. Способ получения битума: пат. 2119523 Российская Федерация, С 10 С 3/ 00. / 97110330/04 / Н. Г. Евдокимова, В. В. Лобанов, Б. С. Жирнов, Е. М. Семенов, Ю. Х. Вольман, Р. Р. Гизатуллин, Ю. М. Шаульский; заявл. 17.06.1997, опубл. 27.09.1998. 4 с.

References

1. Volodin Yu. A. *Varianty uglubleniya pererabotki nefiti s pomoshch'yu fiziko-khimicheskikh vozdeystviy*. Dis. ... kand. tekhn. nauk [Variants of deepening of oil refining by means of physical and chemical effects. Diss. of cand. of tech. sci.]. Moscow, 1993. 161 p.
2. Gun R. B. *Neftyanые bitumy* [Petroleum bitumen]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 432 p.
3. Afanas'yeva N. N. *Regulirovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv i dispersnosti syr'ya dlya proizvodstva okislennykh bitumov*. Avtoref. dis. ... kand. khim. nauk [Regulation of the physicochemical properties and the dispersion of raw material for the production of oxidized bitumen. Abstract of thesis cand. of chem. sci.]. Moscow, 1987. 25 p.
4. Shrubok A. O., Grushova E. I., Nesterova S. V. Oxidized bitumen modified by raw materials. *Trudy BGTU* [Proceeding of BSTU], 2012. no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 92–95 (In Russian).
5. Yusevich A. I., Shrubok A. O., Grushova E. I., Prokopchuk N. P. The use industrial wastes of cyclohexanone in the production of oxidized bitumen. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Refining and petrochemicals], 2012, no. 2, pp. 25–29 (In Russian).
6. Madumarova Z. R. *Izucheniye vliyaniya khimicheskogo sostava syr'yevykh komponentov na fiziko-khimicheskiye svoystva okislennykh bitumov*. Dis. ... kand. khim. nauk [The study of the influence of the chemical composition of raw materials on the physicochemical properties of oxidized bitumen and process kinetics. Diss. of cand. of chem. sci.]. Samara, 2006. 145 p.
7. Evdokimova N. G., Lobanov V. V., Zhirnov B. S., Semenov E. M., Vol'man Yu. Kh., Gizatullin R. R., Shaul'skiy Yu. M. *Sposob polucheniya bituma* [A method of bitumen producing]. Patent RF, no. 2119523, 1998.

Информация об авторах

Шруббок Александра Олеговна – младший научный сотрудник кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rala@tut.by

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Information about the authors

Shrubok Alexandra Olegovna – Junior Researcher, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rala@tut.by

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Поступила 19.02.2016

УДК 665.7.03

О. В. Карпенко, Е. И. Грушова

Белорусский государственный технологический университет

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПАРАФИНА ИЗ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Исследована возможность выделения твердого парафина из высококипящего гача методом статической кристаллизации. Выполнен газохроматографический анализ индивидуального углеводородного состава высококипящего гача, методом ИК-Фурье-спектроскопии определен его структурно-групповой состав, проведены опыты по обезмасливанию на установке, имитирующей работу промышленных кристаллизаторов. Установлено, что процесс обезмасливания высококипящего гача методом статической кристаллизации получается затянутым во времени и экономически нецелесообразен.

Предложено ввести в качестве разбавителя для высококипящего гача масляный отек, полученный при обезмасливании низкокипящих гачей. Выполнен физико-химический анализ индивидуальных сырьевых компонентов и их смесей, проведен процесс обезмасливания методом статической кристаллизации.

Установлено, что введение в высококипящий гач масляного отека низкокипящего гача позволяет уменьшить температуру и время сбора отеков в процессе статической кристаллизации при сохранении качества получаемого расплава. В результате статическая кристаллизация протекает быстрее и сокращаются различные виды затрат на реализацию технологического процесса.

Ключевые слова: гач, масляный отек, обезмасливание, кристаллизация, парафин, хроматография, спектроскопия, парафинистость.

O. V. Karpenko, E. I. Grushova

Belarusian State Technological University

INTENSIFICATION OF PARAFFIN WAX SEPARATION FROM OILSTOCKS BY STATIC CRYSTALLIZATION

The possibility of paraffin wax separation from the high-boiling slack wax by static crystallization has been studied. Gas chromatographic analysis of individual hydrocarbon composition of the high boiling slack wax and its structural-group composition by the method of IR Fourier spectroscopy has been determined, experiments on the de-oiling on installation that simulates the operation of industrial crystallizers has been done. It is established that the de-oiling process of the high-boiling slack wax by static crystallization is obtained tightened in time and economically impractical.

It has been proposed to introduce the paraffin oil from low-boiling slack wax as a diluent for the high boiling slack. Physical and chemical analysis of individual raw material components and their mixtures has been determined, the process of de-oiling by static crystallization has been done.

The introduction of the paraffin oil from low-boiling slack wax into the high-boiling slack wax reduces the time and the temperature of partial melting phase of static crystallization without worsening the quality of the melt. As a result, the static crystallization goes faster and different technological costs are reduced.

Key words: slack wax, paraffin oil, deoiling, crystallization, paraffin, chromatography, spectroscopy, paraffinicity.

Введение. В органической химии под определением «парафин» понимают предельные углеводороды алканового ряда, имеющие формулу C_nH_{2n+2} , где n – число атомов углерода вне зависимости от физических свойств и химической структуры.

В технике понятие «парафин» означает продукт, который представляет собой массу, состоящую преимущественно из углеводородов предельного ряда, содержащих от 18 до 35 атомов углерода, и имеющую белый или желтоватый цвет в зависимости от наличия в ней масел и смол.

Парафин широко используется в различных отраслях народного хозяйства. Наиболее крупным потребителем парафинов является нефтехимическая промышленность, где они используются как сырье для основного органического синтеза. В Республике Беларусь основными его потребителями являются предприятия шинной и резинотехнической промышленности. Широко используется парафин в деревообработке для гидрофобизации древесины, в производстве свечей, в пищевой промышленности, медицине и косметике [1, 2].

Основная часть. Все реализуемые в настоящее время промышленные методы выделения твердых парафинов из гача, полученного при депарафинизации рафинатов селективной очистки масляных фракций и содержащего значительное количество масла, можно разделить на два вида:

- обезмасливание с применением избирательных растворителей;
- обезмасливание способом потения.

Наиболее универсальными являются методы кристаллизации с применением избирательных растворителей, так как они могут применяться практически для любого сырья – начиная от дистиллятов дизельного топлива и заканчивая тяжелыми остаточными продуктами. Однако данный способ характеризуется высокими энергетическими затратами на охлаждение сырьевой смеси и регенерацию растворителей, большим расходом растворителей на разбавление сырья, низкой скоростью фильтрации сырья и малым выходом целевой продукции [3]. Поэтому актуальными становятся технологии, обеспечивающие повышение качества парафина, снижение энергетических и материальных затрат. К числу таких производств относятся технологии выделения твердых парафинов методом кристаллизации, которая не требует растворителей.

В Республике Беларусь единственным производителем твердого парафина является ОАО «Завод горного воска», где для обезмасливания гача методом статической кристаллизации используется установка, разработанная фирмой «Sulzer Chemtech» (Швейцария).

Данный метод обладает следующими преимуществами:

- отсутствием применения в технологии полярных растворителей;
- отсутствием дорогостоящих узлов фильтрации и центрифугирования продукта;
- экологической безопасностью процесса, позволяющего размещать производство в условиях малых санитарных зон предприятия;
- небольшой площадью, занимаемой оборудованием, позволяющей разместить производство в здании.

Процесс статической кристаллизации состоит из трех последовательно повторяющихся стадий: получение отека (стадия 1); переработка сырья (стадия 2); получение продукта (стадия 3). Каждая стадия состоит из фаз кристаллизации, частичного плавления и полного плавления, в течение которых температура теплоносителя изменяется по заданной зависимости «температура – время». Получаемые фракции в зависимости от содержания в них масла сливаются в строго определенные емкости (ос-

татка, промежуточного питания стадий или продукта) согласно материальному балансу.

Однако этот наиболее передовой и экологичный способ получения твердого парафина на данный момент не позволяет эффективно перерабатывать высококипящие гачи, имеющие высокую вязкость и содержащие более 20% углеводородов C_{35+} нормального и изостроения. Процесс обезмасливания таких гачей получается затянут во времени и экономически нецелесообразен [4].

Цель данной работы состояла в разработке технологических приемов, позволяющих расширить сырьевую базу для производства твердого парафина.

Объектом исследования являлся высококипящий гач, полученный в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк) при депарафинизации рафинатов селективной очистки масляных фракций. В табл. 1 приведены основные физико-химические характеристики гача.

Таблица 1
**Физико-химические показатели
высококипящего гача**

Наименование показателя	Значение
Массовая доля масла, %	9,21
Температура плавления, °C	55
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	4,93
Хроматографический анализ, содержание, %:	
– <i>n</i> -парафины	46,44
– изопарафины	53,56
– углеводороды C_{35+}	26,17

Опыты по обезмасливанию нефтяного сырья проводили на лабораторной установке, имитирующей работу промышленных кристаллизаторов.

Индивидуальный углеводородный состав *n*- и изоалканов определяли на газовом хроматографе Хроматэк – Кристалл 5000.1 с пламенно-ионизационным детектором. Использовали металлическую колонку длиной 30 м с внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной пленки 0,25 мкм.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии определяли структурно-групповой состав исследуемых образцов гача, отеков и расплавов. Исследования ИК-спектров выполнены на инфракрасном спектрометре ФСМ 1202 (Инфраспек) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

В качестве технологического приема, позволяющего расширить сырьевую базу для производства твердого парафина, было предложено ввести в качестве разбавителя для высококипящего гача масляный отек, полученный

при обезмасливании низкокипящих гачей, в количестве 10%.

Основные физико-химические показатели полученной смеси высококипящего гача и масляного отека приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические показатели смеси высококипящего гача и масляного отека

Наименование показателя	Значение
Массовая доля масла, %	9,80
Температура плавления, °C	54
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	4,89
Хроматографический анализ, содержание, %:	
– <i>n</i> -парафины	44,79
– изопарафины	55,21
– углеводороды C ₃₅₊	24,58

Индивидуальный углеводородный состав *n*- и изоалканов смеси высококипящего гача и масляного отека представлен на рисунке.

Соотношение нормальных и изопарафинов составляет 45 и 55% соответственно, из них углеводороды C₃₅₊ составляют 24,6%, что на 1,5% меньше, чем у образца высококипящего гача.

Процесс обезмасливания высококипящего гача и смеси последнего с масляным отеком проводили по одной из стадий процесса статической кристаллизации – стадии переработки сырья. Скорость нагрева согласно заданной зависимости «температура – время» при сборе первого отека составила 1,2°C/ч, при сборе второго отека – 1,5°C/ч. Выход первого отека составил 21%, второго отека – 27%, а расплава – 52%.

Введение масляного отека низкокипящего гача в количестве 10% позволило уменьшить время стадии переработки сырья на 2 ч в сравнении с переработкой высококипящего гача без добавки, а также снизить температуру фазы выделения отеков на 1°C.

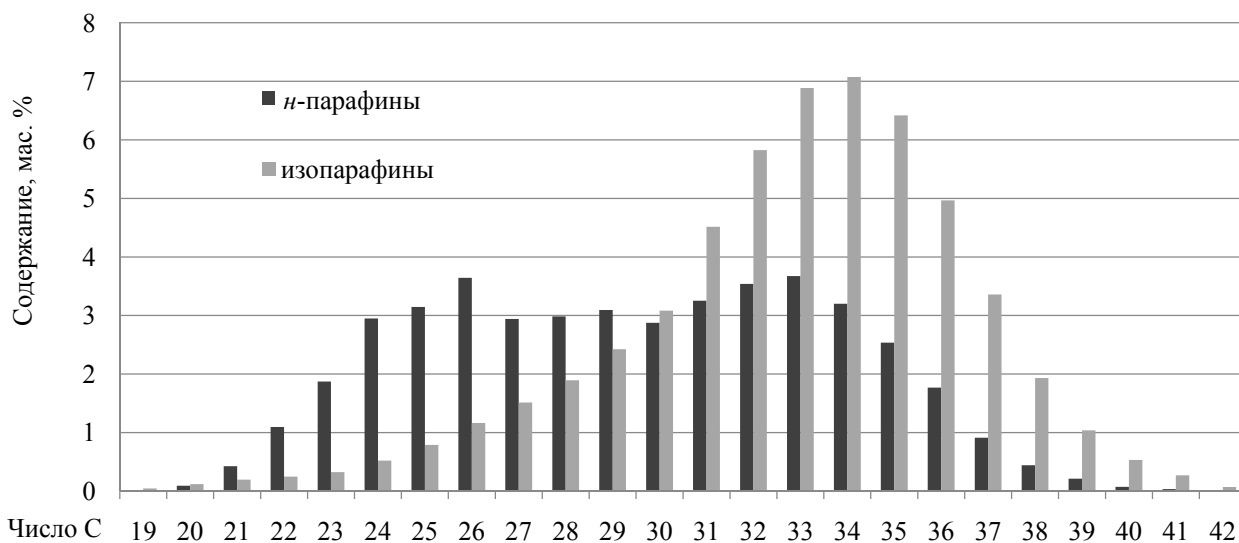
Физико-химические показатели полученных расплавов при проведении обезмасливания высококипящего гача и его смеси с масляным отеком приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-химические показатели расплавов

Наименование показателя	Расплав	
	гач	гач + 10% масляного отека
Массовая доля масла, %	6,61	6,04
Температура плавления, °C	58	58
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	5,07	5,06
Хроматографический анализ, содержание, %:		
– <i>n</i> -парафины	50,77	50,10
– изопарафины	49,23	49,90
– углеводороды C ₃₅₊	27,11	24,68

Как следует из данных табл. 3, массовая доля масла в расплаве при обезмасливании высококипящего гача с добавкой масляного отека на 0,5% ниже, чем в аналогичном эксперименте без добавки. Содержание высококипящих углеводородов C₃₅₊ в расплаве при обезмасливании высококипящего гача с добавкой масляного отека на 2,5% ниже, что должно положительно отразиться на последующей стадии получения продукта.



Хроматограмма смеси высококипящего гача и масляного отека

Методом ИК-Фурье-спектроскопии изучены особенности химической структуры исследуемых образцов [5]. Степень разветвленности парафиновых цепей углеводородов может быть охарактеризована коэффициентом, представляющим собой отношение интенсивностей наиболее характерных полос поглощения для CH_3 - и CH_2 -групп:

$$\beta_{1464}^{720} = \frac{\nu_{1464}}{\nu_{720}}.$$

Степень ароматичности может быть охарактеризована коэффициентом, представляющим собой соотношение интенсивностей наиболее характерных полос поглощения для ароматических структур относительно метиленовых групп парафиновых структур:

$$\beta_{1600}^{720} = \frac{\nu_{1600}}{\nu_{720}}.$$

Групповой состав рассчитывали по оптическим плотностям на ИК-спектрах образцов для полос поглощения, характеризующих деформационные колебания связей С–Н и С–С: 1450, 1370 и 720 cm^{-1} (алканы); 1030 и 970 cm^{-1} (нафтенy); 1600, 870, 810 и 750 cm^{-1} (арены); 1700 cm^{-1} (продукты окисления) [6].

Расчет значений относительной интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах анализируемых образцов приведен в табл. 4.

Таблица 4

**Относительная интенсивность
характеристических полос поглощения
в ИК-спектрах**

Анализируемый образец	Степень разветвленности	Степень ароматичности	Содержание парафиновых УВ, %
Высококипящий гач	1,635	0,133	83,84
Масляный отек низкокипящего гача	1,476	0,060	86,26
Смесь гача и масляного отека	1,558	0,073	89,20
Расплав после обезмасливания гача	1,500	0,099	86,08
Расплав после обезмасливания смеси	1,525	0,015	96,30

Заключение. Установлено, что введение в качестве добавки к высококипящему гачу масляного отека низкокипящего гача позволяет уменьшить время и температуру ведения процесса, не ухудшая качества получаемого расплава. Таким образом, за счет введения добавок, влияющих на интенсивность межмолекулярного взаимодействия, представляется возможность не только повысить качество выделяемого парафина, но и ускорить процесс статической кристаллизации, а следовательно, снизить различные виды затрат на реализацию технологического процесса.

Литература

1. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
2. Riazi M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. USA: Philadelphia, 2005. 421 p.
3. Вержичинская С. В., Дигуров Н. Г., Синицин С. А. Химия и технология нефти и газа. М.: ИНФРА-М, 2007. 400 с.
4. Карпенко О. В., Грушова Е. И. Проблемы производства твердого парафина из нефтяного сырья методом статической кристаллизации // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Международной научно-технической конференции. Тюмень: ТюмГНГУ, 2015. С. 247–251.
5. Агаев С. Г., Землянский Е. О., Гуляев С. В. Парафиновые отложения Верхнесалатского месторождения нефти Томской области // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 3. С. 8–12.
6. Превращение нефтей при внутрислоевом горении и длительном контакте с внешней средой / В. Н. Кошелев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 20–21.

References

1. Ahmetov S. A. *Tehnologija glubokoj pererabotki nefiti i gaza* [Technology of deep oil and gas refining]. Ufa, Gilem Publ., 2002. 672 p.
2. Riazi M. R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. USA, Philadelphia Publ., 2005. 421 p.
3. Verzhichinskaja S. V., Digurov N. G., Sinicin S. A. *Himiya i tehnologiya nefiti i gaza* [Chemistry and technology of oil and gas]. Moscow, INFRA-M Publ., 2007. 400 p.
4. Karpenko O. V., Grushova E. I. Issues in paraffin wax production from petroleum feedstocks by static crystallization method. *Neft' i gaz Zapadnoy Sibiri: materialy mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferencii* [Oil and gas of West Siberia: materials of the international scientific and technical conferens]. Tyumen, 2015, pp. 247–251 (In Russian).

5. Agaev S. G., Zemljanskij E. O., Gul'tjaev S. V. Paraffin sediments of the Verkhnesalatsky oil field of the Tomsk region. *Neftepererabotka i neftehimiya* [Oil processing and petrochemistry], 2006, no. 3, pp. 8–12 (In Russian).

6. Koshelev V. N., Gordadze G. N., Ryabov V. D., Chernova O. B. Transformation of crude oils in in-situ combustion and prolonged contact with the environment. *Himiya i tehnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2005, no. 2, pp. 20–21 (In Russian).

Информация об авторах

Карпенко Ольга Владимировна – аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: skibutt_ola@yahoo.com

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: grushova.e@mail.ru

Information about the authors

Karpenko Olga Vladimirovna – PhD student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: skibutt_ola@yahoo.com

Grushova Evgeniya Ivanovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grushova.e@mail.ru

Поступила 19.02.2016

УДК 541.64:536.4

Э. Т. Крутько, М. В. Журавлева, А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук
Белорусский государственный технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИИМИДОВ В ПРОЦЕССЕ ФОТОЛИТОГРАФИИ

Благодаря уникальным свойствам полиимидов (высокой термической стабильности, хорошим механическим и электрофизическим показателям, устойчивости к воздействиям высоких энергий, сохраняющимся в широком температурном интервале, отличной планаризуемости) они получают все большее распространение в технике и технологии, в частности в микроэлектронике. Придание полиимидным материалам, используемым в технологии микроэлектроники, фоторезистивных свойств позволяет повысить эффективность производства интегральных схем за счет уменьшения числа технологических операций и снижения количества брака. Речь, в частности, идет о создании фоточувствительных полиимидов негативного и позитивного типов, содержащих реакционно-способные группировки, способные полимеризоваться под действием УФ-света в присутствии фотоинициатора. Целью настоящей работы являлось повышение светочувствительности, разрешающей способности и термостойкости материала, полученного с использованием светочувствительной полиимидной композиции. Предложена новая светочувствительная полиимидная композиция на основе раствора полиамидокислоты в органическом растворителе, тетрамаleineамидокислоты в присутствии светочувствительного компонента. Предпосылкой возможности создания сетчатой структуры полимера, обуславливающей различную растворимость его участков после воздействия УФ-излучения, является химическая природа используемых соединений. Результаты исследования показывают: используя предлагаемую композицию, можно получить наилучшие результаты по светочувствительности в сочетании с другими характеристиками.

Ключевые слова: микроэлектронная промышленность, полиамидокислота, тетрамаleineамидокислота, светочувствительная полиимидная композиция, структурирование полимера.

E. T. Krut'ko, M. V. Zhuravleva, A. A. Martinkevich, N. R. Prokopchuk
Belarusian State Technological University

POLYIMIDE USE IN PHOTOLITHOGRAPHY PROCESS

Polyimides thanks to the unique properties such as thermal stability, good mechanical and electrical characteristic, resistance to high energy a wide temperature range, excellent planarization popular in engineering and technology, particular in microelectronics. The production efficiency can be improved by providing photoresist properties to the polyimide materials using in microelectronics technology due to reduction of process steps and low bad production. Conversation is about, the creation of photosensitive polyimides negative and positive type containing reactive groups, which can be capable of being polymerized by UV-light with photo initiator. The main aim of this work increase the sensitivity, resolution and heat resistance of the material, on the base of a photosensitive polyimide composition. A new photosensitive polyimide composition based on polyamide acid solution in an organic solvent, tetramaleinamidoacid with the light-sensitive component. As show in the article, the possibility to create polymer cposs-linked structure which can explain solubility difference after UV-radiation exposure in the chemical natural of the compounds. The composition has shown good results in photosensitivity and other properties.

Key words: microelectronics industry, polyamide acid, tetramaleinamidoacid, photosensitive polyimide composition, the polymer structuring.

Введение. Одним из важнейших условий успешного развития современной техники является дальнейшее совершенствование полупроводниковой микроэлектроники, повышение ее эффективности и качества выпускаемой продукции. Это в значительной степени зависит от электрофизических и других свойств применяемых материалов, в том числе и полимерных. Они определяют параметры полупроводниковых приборов, влияющих на стабильность их

работы в экстремальных условиях эксплуатации в широком температурном интервале, в условиях воздействия излучений высоких энергий и других факторов.

Полиимидные материалы в последние годы стали незаменимыми в ряде областей новой техники благодаря уникальным свойствам этих полимеров: высокой термической стабильности, хорошим механическим и электрофизическим показателям, устойчивости к воздействиям вы-

соких энергий, сохраняющимся в широком температурном интервале, отличной планаризуемости. Способы нанесения слоев из полиимидных материалов более просты по сравнению с неорганическими диэлектриками.

Новыми материалами в полупроводниковой промышленности являются фоторезисты – светочувствительные составы, использующиеся при производстве интегральных схем. С их помощью на отдельных участках полупроводниковых пластин создают защитную пленку – маску для последующего вытравливания в оксидном слое кремния определенного рельефа. Фоторезисты используют также для изготовления фотошаблонов.

Технология создания интегральных схем с использованием полиимидов в качестве межслойного диэлектрика включает операции, связанные с применением фоторезистов для формирования рисунка изолирующего слоя под действием света длиной волны 340–430 нм. Принцип действия фоторезистов и основа фотолитографии как технологического процесса их использования состоит в том, что в результате взаимодействия света со светочувствительным компонентом фоторезиста происходит изменение физико-химических свойств, в первую очередь растворимости и летучести, участков экспонированного слоя, не защищенных маской (шаблоном). Это дает возможность при последующем проявлении удалить неэкспонированные места (негативный процесс) или экспонированные (позитивный процесс), и тем самым получить рельефное изображение в слое резиста. Полученный таким образом рельеф (контактная маска) служит затем защитным слоем при селективном травлении или металлизации поверхности подложки в открытых местах, что дает возможность перенести рельефное изображение на полупроводниковую подложку [1–8].

В позитивных фоторезистах растворяющийся в щелочах пленкообразующий полимер совмещается с гидрофобным светочувствительным ингибитором растворения. Под действием света в результате фотохимических и последующих термических реакций ингибитор разрушается или превращается в растворяющийся в основаниях гидрофильный продукт (например, карбоновую кислоту), и поэтому в экспонированных участках ингибирование растворения полимера устраняется. Экспонированные и защищенные шаблоном от воздействия света участки становятся резко различающимися по растворимости в щелочах, что позволяет создавать рельеф при проявлении.

В современной технологии микроэлектроники широко используются позитивные фоторезисты, в которых в качестве полимерной ос-

новы применяют низкомолекулярную феноло- или крезолоформальдегидную смолу с молекулярной массой 500–900, а в качестве ингибитора растворения *o*-нафтахинондиазиды, например эфиры 2,3,4-тригидроксibenзофенона, 2,4-дигидроксibenзофенона, ди-(2-гидроксинафтил)метана и 5-сульфокислоты 2-диазо-1-нафталинона (схема 1).

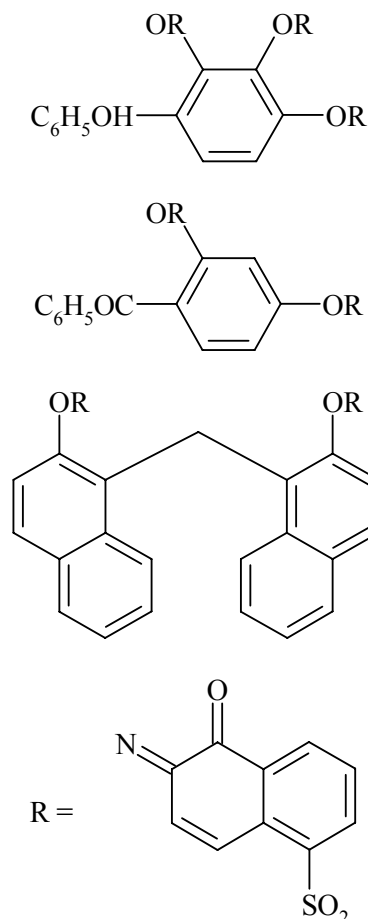


Схема 1. *o*-Нафтахинондиазиды

Широкое применение фоторезистов этого типа связано с оптимальным сочетанием в них высокой чувствительности к экспонирующему излучению с хорошей разрешающей способностью и устойчивостью при жидкостном и плазменном травлении технологических слоев. Значительным преимуществом позитивных фоторезистов по сравнению с негативными является также использование сравнительно малотоксичных водно-щелочных проявителей [9].

Однако на практике часто ряд фотолитографических операций (например, вскрытие контактных окон) выгоднее осуществлять при использовании негативных фоторезистов, хотя последние, как правило, уступают позитивным фоторезистам по разрешающей способности. Отсутствие равноценных негативных фоторезистов обусловило появление так называемой

инверсной фотолитографии, благодаря которой негативное (инвертированное) изображение получается на позитивных фоторезистах.

Важным преимуществом технологии инвертирования изображения является возможность управления формой профиля проявленного рельефа, обеспечения точного воспроизведения заданных размеров в проявленном рельефе и прямоугольной формы профиля. По инверсной технологии при необходимости (например, при реализации взрывной литографии) можно достаточно легко получить и отрицательный клин проявления. Существенным преимуществом инверсной технологии фотолитографии является, несомненно, и возможность сокращения ассортимента фоторезистов, особенно закупаемых по импорту.

Литографический процесс включает следующие стадии:

- нанесение фоторезиста;
- сушка фоторезиста;
- экспонирование слоя фоторезиста;
- проявление слоя фоторезиста с одновременным или последующим травлением слоя полиимида;
- снятие слоя фоторезиста.

Придание полиимидным материалам, используемым в технологии микроэлектроники, фоторезистивных свойств позволяет повысить эффективность производства интегральных схем за счет уменьшения числа технологических операций и увеличения процента выхода годных изделий. Речь, в частности, идет о создании фоточувствительных полиимидов негативного и позитивного типов, содержащих реакционно-способные группировки, способные легко полимеризоваться под действием УФ-света в присутствии фотоинициатора [10–11]. В случае использования негативных полиимидных композиций, содержащих, как правило, привитые двойные связи, облучение УФ-светом приводит к образованию сшитой сетчатой структуры и потере растворимости облученных участков. Напротив, полиимиды позитивного типа после экспонирования становятся растворимыми в системе проявителя. Создание и применение фоточувствительных полиимидных композиций негативного и позитивного типов позволяет упростить, интенсифицировать и модернизировать микролитографический процесс.

Такая возможность создания светочувствительных полиимидных композиций обуславливает их особую перспективность для применения в новых областях техники. В научной и патентной литературе последних лет имеются многочисленные сведения о способах создания

фоточувствительных полиимидных композиций и об их использовании в современной микроэлектронике [12–15].

Достаточно давно известны несколько светочувствительных полиимидных композиций, применяемых в микроэлектронике. Например, композицию, содержащую звенья полиамидокислоты, полиамидоэфира и полиимида, получают в смеси N-метилпирролидона с диглимом конденсацией диамина с диангидридом с добавкой бис-азида. Однако указанная светочувствительная полиимидная композиция не обладает достаточно хорошими фоторезистивными характеристиками.

Также известна светочувствительная полиимидная композиция, состоящая из производного полиамидокислоты, бисазодибензилиденметилциклогексана, N-фенилдиэтанолamina, кетона Михлера, 2-метоксиэтанола, N-фенилэтанолamina, N-фенил-N-метилэтанолamina, N-фенил-N-этилэтанолamina. Однако недостаток ее заключается в сложности процесса получения, невоспроизводимости свойств, недостаточно высокой термостойкости.

Кроме того, из литературных источников известна светочувствительная полиимидная композиция, содержащая полиамидокислоту, получаемую реакцией диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с диаминами, а в качестве светочувствительного соединения – полиэфирамидокислоту, получаемую этерификацией полиамидокислоты, а также органический растворитель. Недостатком данной композиции является ее невысокая термическая устойчивость (до 430°C). Из-за снижения этой характеристики полимера при введении полиэфирамидокислоты и светочувствительного соединения недостаточны величины разрешающей способности и светочувствительности.

Основная часть. Целью настоящей работы являлось повышение светочувствительности, разрешающей способности и термостойкости материала, полученного с использованием светочувствительной полиимидной композиции.

Для этого была предложена светочувствительная полиимидная композиция на основе раствора полиамидокислоты (схема 2) в органическом растворителе, содержащая тетрамалеинамидокислоту, а в качестве светочувствительного компонента – 2,6-ди(4'-азидобензаль)-4-метилциклогексанон.

Основой предложенной светочувствительной композиции является полиамидокислота, получаемая низкотемпературной поликонденсацией диангидрида пиромеллитовой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида в диметилформамиде (ДМФА).

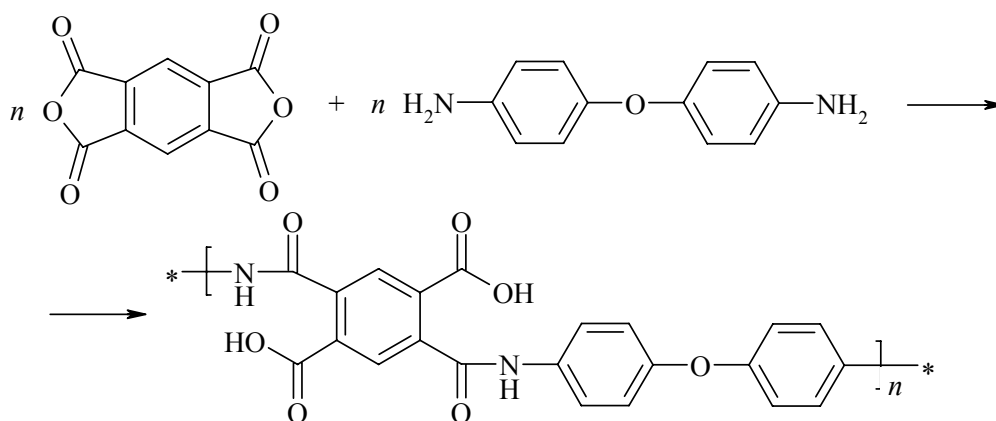


Схема 2. Получение полиамидокислоты

Затем в полученный раствор при непрерывном перемешивании вводили рассчитанные количества тетрамаleineамидокислоты (ТМАК) и 2,6-ди(4'-азидобензаль)-4-метилциклогексанон (ДЦГ), формулы которых приведены на схемах 3 и 4 соответственно.

светочувствительности и разрешающей способности ранее известные полиимидные композиции, достигается лишь при использовании всех трех предлагаемых компонентов в совокупности. При том экспериментально установлено, соотношение компонентов в композиции может варьироваться в достаточно узких пределах.

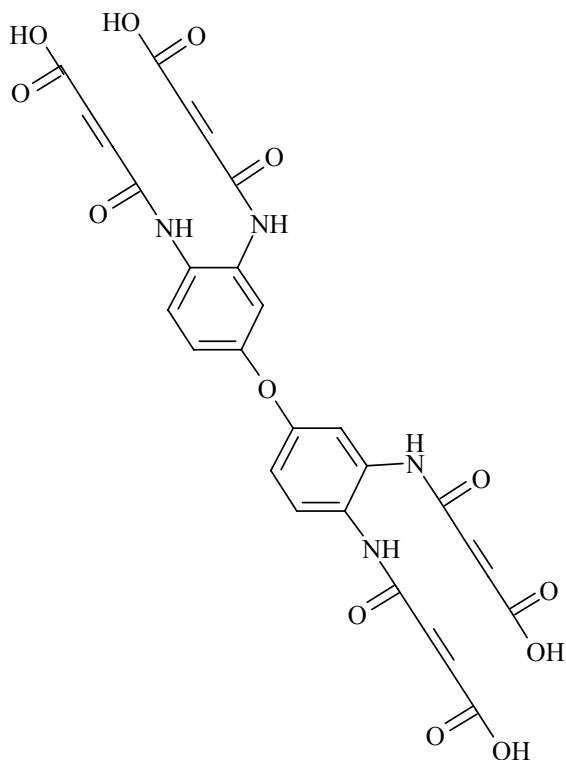


Схема 3. Формула тетрамаleineамидокислоты

В ходе исследований установлено, что использование любого из компонентов предлагаемой композиции в отдельности либо попарно не обеспечивает возможности даже формирования рисунка в условиях экспонирования. Эффект придания полиимидной композиции светочувствительных свойств, необходимых для формирования рисунка в пленке и его последующего разрешения, превосходящих по термостойкости,

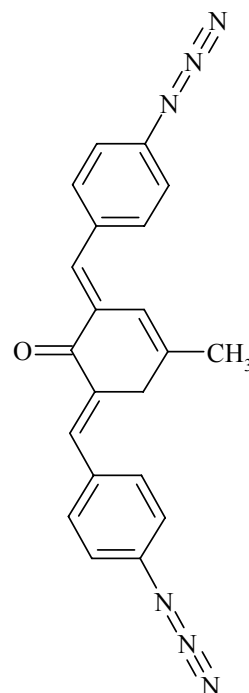


Схема 4. Строение 2,6-ди(4'-азидобензаль)-4-метилциклогексанона

Содержание в композиции полиамидокислоты менее 12,251 мас. % не обеспечивает ей пленкообразующей способности, а более 12,594 мас. % – приводит к снижению светочувствительности и разрешающей способности. Содержание в композиции ТМАК менее 2,513 мас. % не обеспечивает достаточной светочувствительности и разрешающей способности, а более 4,909 мас. % – приводит к потере

композицией пленкообразующей способности. Содержание в композиции менее 0,605 мас. % ДЦГ не обеспечивает достаточной светочувствительности и разрешающей способности (время экспонирования возрастает более 10 мин), рост содержания ДЦГ более 0,857 мас. % не влияет на изменение светочувствительности и разрешающей способности (время экспонирования полиимидного материала составляет 9 мин, оставаясь постоянным, но при этом наблюдается кристаллизация избытка светочувствительной компоненты на поверхности полиимидной пленки).

Были получены светочувствительные композиции с соотношением компонентов в указанных пределах.

Композицию перемешивают и центрифугированием при скорости вращения центрифуги 3000 об/мин наносят на подложку. Сушат при 95–100°C 10 мин, облучают 9 мин, проявляют 15 с смесью ацетон : монометиловый эфир ацетилэти-

ленгликоля : диметилформамид (1 : 1 : 1) (мас. %) промывают деионизированной водой, сушат на центрифуге, затем прогревают 20 мин при 380°C, при этом происходит имидизация ПАК.

Край изображения остается четким и не изменяется при прогреве до 450–470°C. Элемент схемы на фотошаблоне 2,5 мкм надежно воспроизводится при использовании данной светочувствительной композиции. Полученные результаты приведены в таблице.

По-видимому, использование этих трех компонентов позволяет в условиях сушки, экспонирования и последующего задубливания слоя формировать в системе полимера в местах, подвергнутых УФ-воздействию (окна в фотошаблоне), трехмерную сетку, густота которой определяется количественным содержанием при указанном качественном составе, обеспечивающем при дальнейшем проявлении различную растворимость экспонированных и неэкспонированных участков.

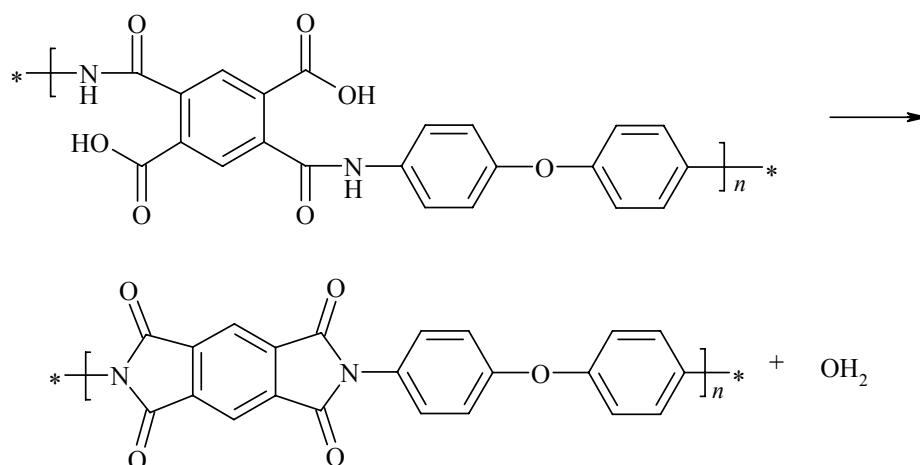


Схема 5. Имидизация полиамидокислоты

Свойства разработанной композиции

№ п/п	Состав светочувствительной композиции, мас. %				Время экспонирования, мин	Минимальный размер воспроизводимого элемента, мкм	Предельная температура сохранения конфигурации изображения, °C
	ПАК	ТМАК	ДЦГ	ДМФА			
1	12,251	4,909	0,857	81,983	9,0	2,5	450
2	12,421	3,726	0,726	83,127	9,0	2,5	450
3	12,594	2,519	0,605	84,282	9,0	2,5	460
4	12,241	4,896	0,680	82,183	Пленка хрупкая		450
5	12,602	2,521	0,679	84,198	12,0	3,5	450
6	12,565	2,513	0,830	84,092	9,0	2,5	470
7	12,282	4,913	0,726	82,079	Пленка хрупкая		450
8	12,282	2,502	0,726	84,490	12,0	3,0	450
9	12,411	3,726	0,529	83,334	12,5	3,0	450
10	12,411	3,726	0,942	82,921	Кристаллизация ДЦГ		450

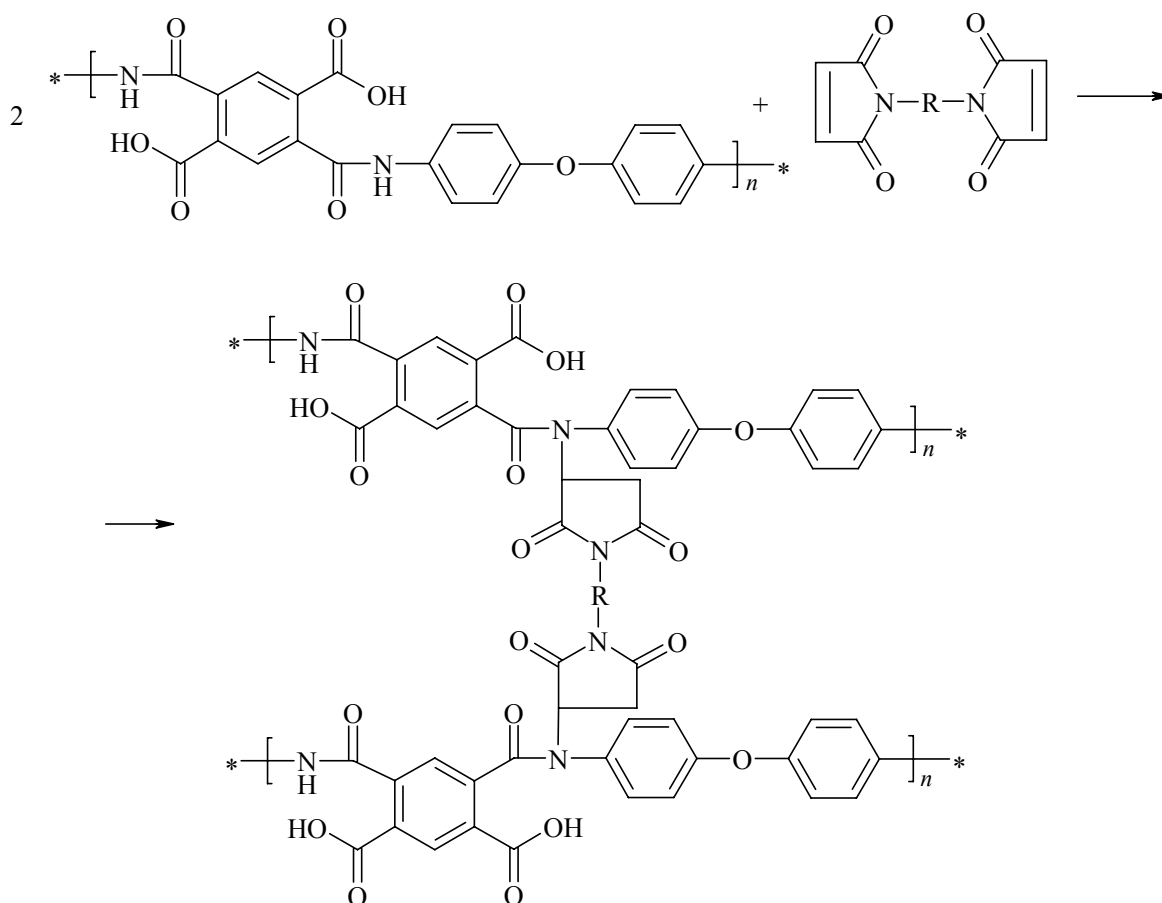


Схема 6. Схема превращений на примере модельной системы ПАК – бисмалеинимид

Предпосылкой возможности создания сетчатой структуры полимера, обуславливающей различную растворимость его участков после воздействия УФ-излучения, является химическая природа используемых соединений: в молекуле тетраамалеинамидокислоты имеется четыре кратные связи, сильно активированные присутствием соседних карбоксильных групп, что, как и в случае бисмалеинимидов, обуславливает их более высокую эффективность взаимодействия с $-NH-$ и NH_2 -группами полиамидокислоты под действием света. Схема превращений на примере модельной системы ПАК – бис-малеинимид представлена на схеме 6.

Аналогичные реакции взаимодействия кратных связей в малеиновых фрагментах возможны и концевыми аминными группами молекул ПАК. Реакции сшивки полиамидокислоты тетрафункциональной ТМАК, оче-

видно, более сложны, хотя идут по тому же механизму.

Вероятно, этот эффект возможного структурирования полимера дополнительно усиливается введением ДЦГ, способного под действием УФ-света генерировать свободные радикалы, которые усиливают эффект сшивки полиамидокислоты на экспонированных участках.

Заключение. По результатам исследований наилучшие результаты по светочувствительности, характеризующиеся временем экспонирования и разрешающей способностью, величиной воспроизводимого элемента ИС и термостойкости, получены для композиций 3 (таблица). Таким образом, предлагаемый состав композиции позволяет получать светочувствительный материал на основе полиимидов с более высокой светочувствительностью, разрешающей способностью и термостойкостью по сравнению с известными ранее.

Литература

1. Полиимиды. Синтез, свойства, применение / Э. Т. Крутько [и др.]. Минск: БГТУ, 2002. 304 с.
2. Jinda T., Matsuda T. Sen I Gakkaishi. 1986. Vol. 42. No. 10. P. 554.
3. Ahne H., Rubner R. Application of polyimides in electronics. Photosensitive polyimides. Lancaster: Technomic, 1995. P. 13–48.

4. Светочувствительные полимерные материалы / под ред. А. В. Ельцова. Л.: Химия, 1985. 296 с.
5. Polyimides based on noncoplanar 4,4'-Biphenyldiamines / C. Chuang Kathy [et al.] *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. No. 23. P. 7183–7190.
6. M. J. M. Abadie // *Bulletin de la Societe Française des Ingenieurs plasticiens*. 1987. No. 33. P. 33–36.
7. M. J. M. Abadie. La cinetique pour les produits photosensibles // *Europ. Coat. Journal*. 1993. No. 7. P. 518–525.
8. Фоточувствительные полиимиды / Э. Т. Крутько [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология*. 2000. Вып. VIII. С. 73–80.
9. M. J. M. Abadie. Photosensitive polyimides synthesis and applications // *Roum. Chem. Q. Rev.* 1995. Vol. 3, No. 3. P. 229–246.
10. J. C. Dubois, J. M. Bureau. Photosensitive Polyimides // *Polyimides and other High-Temperature Polymers*. 1991. No. 1. P. 461–470.
11. Loisel B., M. J. M. Abadie. Kinetic studies of photosensitive polyimides by photocalorimetry (DPC) // *Polyimides and other High-Temperature Polymers*. 1991. No. 1. P. 471–492.
12. Photosensitive resin composition U.S.: pat. 056682448 Hagiwara / Hideo Kaji, Makoto Nishizawa, Hiroshi Suzuki, Kenji Kojima. 1997. 8 p.
13. Aromatic polyimide used for positive-type photoresists U.S.: pat. 2712621 JP / Kenji Kojima. 1998. P. 7.
14. Asano Masaya, Hiramoto Hiroo. Photosensitive Polyimides. Lancaster: Technomic, 1995. P. 121–152.
15. Recent progress in photosensitive polyimides / Wei Feng [et al.] // *Gongneng Gaofenzi Xuebao*. 1996. Vol. 9, No. 1. P. 125–136.

References

1. Krut'ko E. T., Prokopchuk N. R., Martinkevich A. A., Drozdova D. A. *Poliimidy. Sintez, svoystva, primeneniye* [Polyimides. Synthesis, properties, application]. Minsk: BSTU Publ., 2002, 304 p.
2. Jinda T., Matsuda T. Sen I Gakkaishi, 1986, vol. 42, no. 10, p. 554.
3. Ahne H., Rubner R. Application of polyimides in electronics. Photosensitive polyimides. Lancaster, Technomic, 1995, pp. 13–48.
4. *Svetochuvstvitel'nye polimernye materialy* [The light-sensitive polymer materials]. Ed. by A. V. Eltcov. Leningrad, Khimiya Publ., 1985, p. 296.
5. Chuang K. C., Kinder J. D., Hull D. L., McConvill D. B., Youngs W. J. Polyimides based on noncoplanar 4,4'-Biphenyldiamines. *Macromolecules*, 1997, vol. 30, no. 23, pp. 7183–7190.
6. M. J. M. Abadie. *Bulletin de la Societe Française des Ingenieurs plasticiens*, 1987, no. 33, pp. 33–36.
7. Marc J. M. Abadie. La cinetique pour les produits photosensibles. *Europ. Coat. Journal*, 1993, no. 7, pp. 518–525.
8. Krut'ko E. T., Drozdova D. A., Prokopchuk N. R., Abadi M. Photosensitive polyimides. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, 2000, issue VIII, pp. 73–80.
9. M. J. M. Abadie. Photosensitive polyimides synthesis and applications. *Roum. Chem. Q. Rev.*, 1995, vol. 3, no. 3, pp. 229–246.
10. Dubois J. C., Bureau J. M. Photosensitive Polyimides. *Polyimides and other High-Temperature Polymers*, 1991, no. 1, pp. 461–470.
11. Loisel B., M. J. M. Abadie. Kinetic studies of photosensitive polyimides by photocalorimetry (DPC). *Polyimides and other High-Temperature Polymers*, 1991, no. 1, pp. 471–492.
12. Hideo Kaji. Photosensitive resin composition U.S. Patent Japan, no. 056682448, 1997.
13. Kenji Kojima. Aromatic polyimide used for positive-type photoresists U.S. Patent Japan, no. 2712621, 1998.
14. Asano Masaya, Hiramoto Hiroo. Photosensitive Polyimides. Lancaster, Technomic, 1995, pp. 121–152.
15. Feng Wei, Li Zuobang, Zhu Purun, Wang Lixin, Li Fang. Recent progress in photosensitive polyimides. *Gongneng Gaofenzi Xuebao*, 1996, vol. 9, no. 1, pp. 125–136.

Информация об авторах

Крутько Эльвира Тихоновна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Журавлева Мария Валерьевна – научный сотрудник кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: masha_zhur@mail.ru

Мартинкевич Александр Александрович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Information about the authors

Krut'ko Elvira Tikhonovna – DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ela_krutko@mail.ru

Zhuravleva Maria Victorovna – researcher, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: masha_zhur@mail.ru

Martinkevich Alexander Alexandrovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Поступила 15.02.2016

УДК 678.046.361

О. А. Кротова, А. В. Касперович, Ж. С. Шашок

Белорусский государственный технологический университет

СИНТЕЗИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТ- И НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ПРОМОТОРЫ АДГЕЗИИ В СОСТАВЕ МОДЕЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследовано влияние новых модификаторов адгезии на технологические свойства ненаполненных эластомерных композиций на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3. Синтезированные промоторы адгезии представляют собой модифицированные кобальтом, никелем, а также комбинацией кобальта и никеля кремнекислотные наполнители и содержат на поверхности пониженное количество (по сравнению с промышленным стеаратом кобальта) ионов металлов переменной валентности. Количественный состав модификаторов адгезии был исследован методом рентгенофлуоресцентного анализа на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios (PANalytical, Нидерланды). Определены зависимости изменения вязкости по Муни резиновых смесей, релаксационных процессов, протекающих в объеме эластомерной матрицы, и времени достижения оптимальной степени вулканизации от дозировок исследуемых промоторов адгезии и количества ионов металлов на их поверхности.

Установлены тип и дозировка синтезированных промоторов адгезии резины к латунированному металлокорду, способствующих улучшению технологических свойств ненаполненных эластомерных композиций. Выявлено, что введение в резиновые смеси на основе СКИ-3 кобальтсодержащих модифицированных кремнекислотных наполнителей с 7,3 и 9,3 мас. % кобальта позволяет получить эластомерные композиции, близкие по свойствам композициям, содержащим промышленный стеарат кобальта.

Ключевые слова: промотор адгезии, резина, металлокорд, вязкость, релаксация, кинетика вулканизации.

O. A. Krotova, A. V. Kasperovich, Zh. S. Shashok

Belarusian State Technological University

THE SYNTHESIZED COBALT- AND NICKEL-CONTAINING ADHESION PROMOTERS IN MODEL ELASTOMER COMPOSITIONS

The influence of new modifiers of adhesion on the technological properties of the unfilled elastomer compositions based on synthetic isoprene rubber SKI-3 is investigated. Synthesized adhesion promoters constitute silica acid fillers modified with cobalt, nickel, and a combination of cobalt and nickel. This fillers contain a reduced number (compared with industrial cobalt stearate) of ions of metals of variable valence on the surface. The samples were investigated by roentgenofluorescence analysis on wave x-ray fluorescence spectrometer Axios (PANalytical, Netherlands) to establish the quantitative composition of the adhesion modifiers. Tests are carried out to determine the dependency of the change of Mooney viscosity of rubber mixtures, relaxation processes, occurring in volume of an elastomer matrix, and the time to reach the optimal degree of vulcanization of the investigated dosages of the adhesion promoters and amounts of metal ions on their surface.

The type and dosage of the synthesized promoters of adhesion of rubber to the brass plated steel cord are established that improve the technological properties of the unfilled elastomer compositions. It is revealed that the introduction of rubber mixtures based on SKI-3 cobalt-containing modified silica acid fillers with 7.3 and 9.3 wt. % allows obtaining elastomeric compositions with similar properties to the compositions containing industrial cobalt stearate.

Key words: promoter adhesion, rubber, steel cord, viscosity, relaxation, kinetics of vulcanization.

Введение. Резинометаллокордные системы – сложные в конструкционном и структурном отношении материалы. Не менее трудна функциональность таких материалов: они обеспечивают безопасную эксплуатацию шин и резинотехнических изделий в условиях интенсивного статического и динамического нагружений, воздействия высоких температур, различных сред и других агрессивных воздействий [1].

Эксплуатационная надежность резинометаллических изделий существенно зависит от прочности связи между армирующими элементами и степени сохранения этого показателя после действия агрессивных факторов [2]. Известно [3], что для повышения адгезионной прочности в состав эластомерных композиций вводят промоторы адгезии, среди которых наибольшее распространение получили системы

на основе органических солей металлов переменной валентности, в первую очередь кобальта [4]. Роль модификатора, однако, не сводится к функции только промотора адгезии, поскольку в его присутствии, как правило, изменяется весь комплекс свойств резиновых смесей и их вулканизаторов [5].

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния новых синтезированных промоторов адгезии на основе кремнекислотного наполнителя в сравнении с промышленным стеаратом кобальта на технологические свойства эластомерных композиций.

Исследуемые промоторы адгезии характеризуются пониженным содержанием металлов. Это вызывает интерес к данным веществам, учитывая экологическую и технологическую опасность солей металлов переменной валентности, которые могут способствовать окислению каучуков и резин в процессе переработки и эксплуатации [6].

Синтезированные промоторы адгезии, представляющие собой модифицированный кобальтом, никелем, а также совместно кобальтом и никелем кремнекислотный наполнитель (МККН), были получены на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Белорусского государственного технологического университета. Характеристика исследуемых промоторов адгезии по количественному содержанию металла на их поверхности приведена в табл. 1.

Таблица 1
Характеристика промоторов адгезии

Обозначение	Металл	Содержание, мас. %
Стеарат кобальта	Co	10,5
ККН	—	—
МККН1 Co	Co	4,6
МККН 2 Co	Co	7,3
МККН3 Co	Co	9,3
МККН1 Ni	Ni	2,4
МККН2 Ni	Ni	4,2
МККН3 Ni	Ni	6,1
МККН1 Co-Ni	Co	1,8
	Ni	0,7
МККН2 Co-Ni	Co	3,7
	Ni	0,8
МККН3 Co-Ni	Co	5,8
	Ni	1,2

В качестве объекта исследования использовалась ненаполненная эластомерная композиция на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3. Промоторы адгезии, а также кремнекислотный наполнитель (ККН) вводились в резиновые смеси в дозировках 0,5, 1,0 и 1,5 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Образцом

сравнения являлась эластомерная композиция, содержащая применяемый в промышленности стеарат кобальта.

Определение вязкости по Муни резиновых смесей осуществлялось на ротационном сдвиговом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ 10722–76. Исследование релаксации напряжений эластомерных композиций, содержащих промоторы адгезии, проводилось на вискозиметре MV2000, который в течение минуты после остановки ротора фиксировал зависимость вращающего момента от времени [7]. На основании полученных данных рассчитывался коэффициент релаксации (K_p), который является критерием оценки перерабатываемости каучуков и резиновых смесей. Кинетика вулканизации определялась на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535–84.

Пластоэластические свойства каучуков и резиновых смесей характеризуют их поведение в процессах переработки, т. е. их технологические свойства [8]. Одним из методов оценки и прогнозирования технологического поведения эластомеров и эластомерных композиций на их основе является ротационная вискозиметрия. В табл. 2 представлены результаты определения вязкости по Муни и коэффициентов релаксации ненаполненных резиновых смесей, содержащих исследуемые промоторы адгезии.

Из полученных данных видно, что увеличение дозировок стеарата кобальта, ККН, а также никель- и кобальт-никельсодержащих промоторов адгезии приводит к повышению вязкости по Муни резиновых смесей. Наибольшее значение данного показателя (24,8 усл. ед.) выявлено у эластомерной композиции, содержащей 1,5 мас. ч. стеарата кобальта. Повышение вязкости резиновых смесей может быть обусловлено агломерацией полярных частиц промоторов адгезии за счет более сильного взаимодействия их друг с другом, чем с эластомерной матрицей [9].

Введение же модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей приводит к снижению вязкости по Муни эластомерных композиций с увеличением дозировок исследуемых компонентов и количества ионов металла на их поверхности. Так, при введении 0,5 мас. ч. кобальтсодержащего МККН с минимальным (4,6 мас. %) количеством металла вязкость по Муни резиновой смеси составляет 27,7 усл. ед., а при использовании 0,5 мас. ч. промотора с 9,3 мас. % Co – 20,3 усл. ед. Муни. Такой характер изменения свойств может быть связан с тем, что при модификации ККН кобальтом происходит уменьшение количества групп –ОН на его поверхности, а следовательно, ослабляется взаимодействие между частицами кремне-

кислотного наполнителя, что приводит к улучшению взаимодействия неполярного полимера с полярной добавкой.

Таблица 2
Вязкость по Муни и коэффициенты релаксации ненаполненных резиновых смесей

Наименование промотора адгезии	Дозировка промотора адгезии, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	Коэффициент релаксации резиновых смесей K_p , %
Стеарат кобальта	0,5	19,7	63,4
	1,0	21,3	52,8
	1,5	24,8	48,8
ККН	0,5	16,0	65,0
	1,0	21,5	60,0
	1,5	23,1	55,4
МККН1 Со	0,5	27,7	45,9
	1,0	17,1	59,1
	1,5	15,8	66,4
МККН2 Со	0,5	20,9	53,6
	1,0	16,8	61,3
	1,5	15,2	70,1
МККН3 Со	0,5	20,3	55,2
	1,0	16,3	68,9
	1,5	15,1	73,4
МККН1 Ni	0,5	15,4	70,6
	1,0	16,8	67,1
	1,5	18,7	65,5
МККН2 Ni	0,5	17,9	66,4
	1,0	19,3	65,9
	1,5	20,1	64,8
МККН3 Ni	0,5	21,1	62,2
	1,0	21,6	61,1
	1,5	22,8	58,0
МККН1 Со-Ni	0,5	19,4	65,8
	1,0	19,6	64,7
	1,5	19,7	63,4
МККН2 Со-Ni	0,5	20,1	62,3
	1,0	21,9	60,0
	1,5	23,5	57,9
МККН3 Со-Ni	0,5	21,6	60,2
	1,0	22,8	58,5
	1,5	24,3	56,0

Резиновые смеси являются многокомпонентными системами, состоящими из множества ингредиентов различного назначения. Это приводит к большому разнообразию форм молекулярной подвижности и соответствующих им релаксационных процессов, протекающих в объеме эластомерной матрицы [10].

Анализ расчетных коэффициентов релаксации резиновых смесей показал, что увеличение содержания никель- и кобальт-никельсодержащих промоторов адгезии приводит к некоторому

снижению скорости релаксационных процессов, протекающих в объеме эластомерной матрицы. Аналогичный характер изменения релаксационных свойств наблюдается в эластомерных композициях со стеаратом кобальта и ККН. Использование кобальтсодержащих промоторов адгезии несколько увеличивает скорость протекания релаксационных процессов. Так, при введении 1,5 мас. ч. модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей, содержащих 4,6, 7,3 и 9,3 мас. % Со, значения K_p составляют соответственно 66,4, 70,1 и 73,4% (у образцов со стеаратом кобальта K_p изменяется от 48,8 до 63,4%). Неоднозначный характер изменения релаксационных свойств исследуемых промоторов адгезии и их взаимодействием с поверхностью каучука и ингредиентами резиновой смеси. Повышение коэффициентов релаксации резиновых смесей при использовании модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей косвенно свидетельствует о их равномерности распределения и совместимости с эластомерной матрицей.

Резиновые изделия представляют собой продукты вулканизации резиновых смесей. Сущность процессов вулканизации заключается в соединении макромолекул каучука поперечными связями различной природы и энергии в пространственную вулканизационную сетку [8]. На данный процесс оказывают влияние все ингредиенты эластомерной композиции.

Исследуемые промоторы адгезии могут принимать участие в процессе вулканизации с образованием химических и физических связей на различных стадиях процесса, а также взаимодействовать с компонентами вулканизирующей системы. Результаты исследования влияния промоторов адгезии на время достижения оптимальной степени вулканизации представлены на рис. 1 и 2.

Результаты исследований показали, что повышение содержания промышленного стеарата кобальта от 0,5 до 1,5 мас. ч. приводит к увеличению времени достижения оптимальной степени вулканизации (t_{90}) от 24,06 до 44,47 мин соответственно. В то же время введение в резиновые смеси кремнекислотного наполнителя и кобальтсодержащих промоторов адгезии в аналогичных дозировках приводит к сокращению оптимума вулканизации по сравнению с образцами, содержащими стеарат кобальта. При этом наибольшее изменение кинетики вулканизации наблюдается при использовании 0,5 мас. ч. синтезированного промотора с 9,3 мас. % Со. Так, t_{90} данной эластомерной композиции составляет 6,80 мин, что на 72% меньше, чем при использовании стеарата кобальта в той же дозировке.

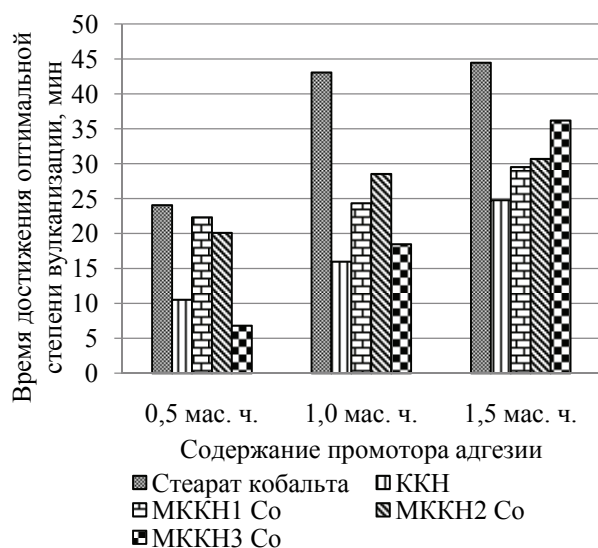


Рис. 1. Время достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций со стеаратом кобальта, ККН и кобальтсодержащими промоторами адгезии

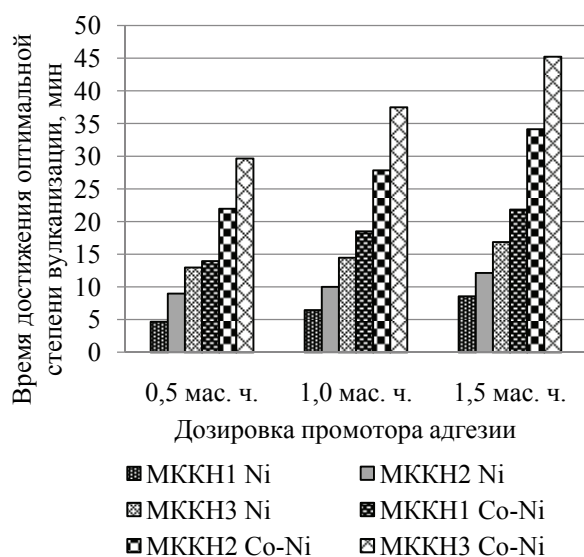


Рис. 2. Время достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций с никель- и кобальт-никельсодержащими промоторами адгезии

Следует отметить, что с повышением содержания модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей время достижения оптимальной степени вулканизации увеличивается. Максимальное значение $t_{90} = 36,2$ мин выявлено при использовании 1,5 мас. ч. кобальтсодержащего промотора с 9,3 мас. % Со.

В случае применения модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей не наблюдается строгой закономерности изменения кинетики вулканизации от количественного содержания ионов кобальта на поверхности синтезированных промоторов адгезии.

Сравнительный анализ кинетических параметров вулканизации показал, что, как и в случае модифицированных кобальтом кремнекислотных наполнителей, применение никель- и кобальт-никельсодержащих промоторов адгезии приводит к сокращению оптимума вулканизации по сравнению со стеаратом кобальта (исключение составляет промотор с 5,8 мас. % Со и 1,2 мас. % Ni в дозировках 0,5 и 1,5 мас. ч.). Наибольшее значение $t_{90} = 16,88$ мин выявлено при использовании 1,5 мас. ч. никельсодержащего промотора адгезии с 6,1 мас. % Ni, что в 2,63 раза меньше, чем у эластомерной композиции, содержащей 1,5 мас. ч. стеарата кобальта.

Следует отметить, что увеличение дозровок в эластомерной композиции модифицированных никелем, комбинацией кобальта и никеля кремнекислотных наполнителей, а также количества металлов на их поверхности приводит к увеличению времени достижения оптимальной степени вулканизации. Так, изменение от 0,5 до 1,5 мас. ч. дозровок никельсодержащего промотора адгезии с 2,4 мас. % Ni приводит к увеличению t_{90} от 4,69 до 8,57 мин, а в случае использования промотора с 6,1 мас. % Ni – от 12,99 до 16,88 мин соответственно.

Вывод. Установлено, что введение в эластомерные композиции модифицированных кремнекислотных наполнителей с 7,3 и 9,3 мас. % Со в дозировке 0,5 мас. ч., с 4,2 мас. % Ni в дозировках 1,0 и 1,5 мас. ч., а также с 6,1 мас. % Ni и кобальт-никельсодержащих промоторов адгезии во всех дозировках позволяет сохранить значение вязкости по Муни резиновых смесей на уровне композиций, содержащих промышленный промотор адгезии.

Введение в эластомерные композиции кобальтсодержащих МККН в дозировках 1,0 и 1,5 мас. ч., модифицированных никелем, а также комбинацией кобальта и никеля кремнекислотных наполнителей во всех дозировках способствует ускорению релаксационных процессов, протекающих в объеме эластомерной матрицы. Выявлено, что максимальные значения коэффициентов релаксации имеют резиновые смеси, содержащие 1,5 мас. ч. МККН с 7,3 и 9,3 мас. % Со и 0,5 мас. ч. МККН с 2,4 мас. % Ni.

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации показал, что применение в эластомерных композициях синтезированных промоторов адгезии практически во всех случаях приводит к уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации. При этом наибольшие изменения данного показателя наблюдаются в случае использования в резиновых смесях никельсодержащих кремнекислотных наполнителей (t_{90} уменьшается в 1,85–6,65 раз).

Кобальт- и кобальтннкельсодержащие МККН в меньшей степени оказывают влияние на процесс вулканизации: время достижения оптимальной степени вулканизации уменьшается в

1,08–3,54. Такой характер изменения свойств может быть связан с ускорением процессов сшивания цепей каучука в присутствии синтезированных промоторов адгезии.

Литература

1. Каблов В. Ф. Физико-химия резинокордных композитов // Материалы 22-го симпозиума «Проблемы шин и резинокордных композитов». 2011. Т. 1. С. 35–36.
2. Китаев И. Ю., Кострыкина Г. И. Влияние типа модификатора на изменение структуры и свойств композитов «резина – металл» под влиянием агрессивных сред // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46, вып. 9. С. 40–42.
3. Донская М. М. Крепление резин к металлокорду // Шинная промышленность: экспресс-информация ЦНИИТЭнефтехим. 1981. № 1. С. 18–31.
4. Использование гидроксилатов Со и Ni для повышения адгезии в системе резина – латунированный металлокорд / Л. А. Меледина [и др.] // Каучук и резина. 2006. № 5. С. 18–21.
5. Иванов И. В., Тугорский И. А., Кандырин К. Л. Новый тип модифицирующих систем – тройные модификаторы на основе поликремниевой кислоты // Каучук и резина. 1998. № 6. С. 23–27.
6. Влияние кобальтсодержащих промоторов адгезии на контактное термоокисление СКИ-3, структуру и свойства граничных с латуной слоев резины / И. Г. Агатова [и др.] // Каучук и резина. 1992. № 6. С. 3–7.
7. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Вискозиметр Муни MV2000: измерения релаксации по Муни сырых полимеров и компаундированных каучуков // Kautschuk. Gummi. Kunststoffe. 1990. Т. 43, № 5. С. 431–436.
8. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И. А. Новаков [и др.]. М.: Академкнига, 2006. 332 с.
9. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов. М.: Истек, 2009. 502 с.
10. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учеб. пособие. Омск, 2003. 276 с.

References

1. Kablov V. F. Physical-chemistry rubber-cord composites. *Materialy 22-go simpoziuma "Problemy shin i rezinokordnyh kompozitov"* [Materials of the 22th symposium "Problems of tires and rubber-cord composites"], 2011, pp. 35–36 (In Russian).
2. Kitaev I. Ju., Kostrykina G. I. Impact type modifier to modify the structure and properties of composites "rubber-metal" under the influence of aggressive media. *Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Himija i himicheskaja tehnologija* [Proceedings of the higher educational institutions. Chemistry and chemical engineering], 2003, vol. 46, no. 9, pp. 40–42 (In Russian).
3. Donskaja M. M. Mounting rubber to steel cord. *Shinnaja promyshlennost': ekspress-informacija TsNII-Tneftehim* [Tire Industry: express information TsNIITneftehim], 1981, no. 1, pp. 18–31 (In Russian).
4. Meledina L. A., Saharova E. V., Kandyrin K. L., Gordon E. N. Use hydroxylate Co and Ni to improve adhesion to brass – system rubber steel cord. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2006, no. 5, pp. 18–21 (In Russian).
5. Ivanov I. V., Tutorskij I. A., Kandyrin K. L. A new type of modifying systems – triple modifiers based on polysilicic acid. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1998, no. 6, pp. 23–27 (In Russian).
6. Agatova I. G., Saharova E. V., Potapov E. E., Shershnev V. A. Effect of cobalt adhesion promoters in the contact thermal oxidation of SKI-3, the structure and properties of the boundary layers of rubber with brass. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 1992, no. 6, pp. 3–7 (In Russian).
7. Burhin H. G., Spreutels W., Sezna J. Mooney MV2000: measuring the Mooney relaxation of raw polymers and compounded rubbers. *Kautschuk. Gummi. Kunststoffe* [Kauchuk. Rubber. Plastics], 1990, vol. 43, no. 5, pp. 431–436 (In Russian).
8. Novakov I. A., Vol'fson S. I., Novopol'ceva O. M., Krakshin M. A. *Reologicheskie i vulkanizacionnye svoystva jelastomernyh kompozicij* [Rheological and vulcanization properties of elastomeric compositions]. Moscow, Akademkniga Publ., 2006. 332 p.
9. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdjaev O. N. *Tehnologija jelastomernyh materialov: uchebnik dlja vuzov* [The technology of elastomeric materials: the textbook for high schools]. Moscow, Istek Publ., 2009. 502 p.
10. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove ehlastomerov: uchebnoe posobie* [Structure and properties of materials based on elastomers: a tutorial]. Omsk, 2003. 276 p.

Информация об авторах

Кротова Ольга Александровна – аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Касперович Андрей Викторович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@belstu.by

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Information about the authors

Krotova Ol'ga Aleksandrovna – PhD student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Kasperovich Andrey Viktorovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@belstu.by

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Поступила 19.02.2016

УДК 678.024

О. И. Карпович, А. Н. Калинка, А. Л. Наркевич

Белорусский государственный технологический университет

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ПЛАСТ-ФОРМОВАНИЯ**

Определены технологические характеристики материалов на основе металлосодержащих полимерных отходов, необходимые для расчета и оптимизации параметров технологического процесса пласт-формования. По методу сжатия диска между плоскопараллельными плитами определены параметры закона течения – коэффициент консистенции и показатель степени. Получены данные об условном пределе текучести, коэффициенте трения, коэффициенте температуропроводности и усадке композиций на основе полимерных отходов. Установлено влияние количества металлосодержащих отходов на технологические характеристики композиций. По уровню вязких свойств показана возможность переработки композиций по методу пласт-формования с количеством металлосодержащих полимерных отходов до 70 мас. %. Оценены параметры процесса переработки в изделия композиций на основе металлосодержащих полимерных отходов методом пласт-формования. В зависимости от геометрии и массы получаемых изделий рассчитаны параметры, определяющие производительность процесса и выбор основного технологического оборудования.

Ключевые слова: металлосодержащие полимерные отходы, пласт-формование, технологические характеристики, время цикла, производительность.

O. I. Karpovich, A. N. Kalinka, A. L. Narkevich

Belarusian State Technological University

**TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF MATERIALS
BASED ON METAL-CONTAINING POLYMERIC WASTES
PRODUCED BY SEAM-FORMING METHOD**

The technological characteristics of materials based on metal-containing polymeric wastes to calculate and optimize the seam-forming process parameters were defined. According to the method of the disk compression between parallel plates, the parameters of the flow law, consistency coefficient, and the exponent were determined. The data on the conditional yield strength, coefficient of friction, diffusivity and shrinkage of compositions based on polymer waste were obtained. The effect of the amount of metal-containing wastes on the technological characteristics of the compositions was determined. The level of viscous properties gives the possibility of processing the compositions by the seam-forming method from metal-containing up to 70% polymer waste. The parameters of the conversion process in the product compositions based on metal-plastic waste by seam-forming method were estimated. Depending on the geometry and mass of the resulting products the parameters that determine the performance of the process and selection of basic technological equipment were calculated.

Key words: metal-containing polymer waste, seam-forming, technological parameters, cycle time, performance.

Введение. Проблема переработки отходов, образующихся в результате потребления и производства изделий полимерной промышленности, для развитых стран всегда будет актуальной, так как ее решение позволяет, во-первых, снизить объемы захоронения твердых бытовых отходов на полигонах и, во-вторых, получить относительно дешевое сырье для производства новых изделий.

В Республике Беларусь значительное внимание уделяется вторичной переработке полимерсодержащих отходов. Так, одним из перспективных экологических проектов, реализуемых в ОАО «Белцветмет», является переработка отработавших автомобильных аккумуляторных батарей. Еще в конце 2009 г. для этой цели было введено в строй современное оборудо-

дование, на котором аккумуляторы разделяются не вручную, а механическим способом на составляющие фракции. В результате разделки получают отходы двух типов [1]:

1) отходы, которые образуются в результате разделки корпусов аккумуляторных батарей (далее КАБ);

2) полимерсодержащие отходы, которые образуются в результате разделки внутренней части аккумуляторных батарей (далее ПОАБ).

На данный момент эти отходы не находят применения, поэтому у предприятия имеется большая заинтересованность к разработке технологических процессов переработки их в изделия.

В предыдущих работах [1, 2] существенное внимание было уделено структуре и составу

образующихся отходов, а также физико-механическим характеристикам материалов на их основе. Было установлено, что в состав КАБ входят около восьми материалов различной природы (полипропилен, АБС-пластик, полиэтилен высокого давления, резина, древесина, стекловолокно, поливинилхлорид). Массовое содержание полипропилена в отходах КАБ более 90%, что говорит о том, что их можно использовать в качестве связующего. В составе отходов ПОАБ также около восьми различных материалов (сшитый полиэтилен высокого давления, эбонит, поливинилхлорид, АБС-пластик, полипропилен, свинец, стекловолокно, резина), но, в отличие от отходов КАБ, массовое содержание неплавких компонентов в них около 90%. Это говорит о том, что их можно использовать только в качестве наполнителя. Кроме того, отходы ПОАБ являются металлсодержащими, так как в их состав входит около 1% свинца.

В результате исследования физико-механических свойств материалов на основе вышеуказанных отходов было установлено [2], что их прочностные характеристики сохраняются на вполне приемлемом уровне по сравнению с первичными и вторичными ненаполненными полимерами. Т. е. подобные материалы могут использоваться для изготовления неотчетственных изделий, к характеристикам которых не предъявляются повышенные требования.

Также в работе [2] была показана принципиальная возможность и экономическая целесообразность переработки композиций на основе отходов КАБ и ПОАБ (с массовым содержанием до 70%) методом прессования предварительно пластицированной заготовки, или пластформования. Однако для расчета и оптимизации параметров процесса пластформования, прежде всего определяющих его производительность, необходимы сведения о технологических характеристиках композиций, которые на данный момент отсутствуют.

Цель работы – определение технологических характеристик материалов на основе металлсодержащих отходов КАБ и ПОАБ, необходимых для оптимизации параметров технологического процесса пластформования.

Основная часть. Технологический процесс изготовления изделий методом пластформования включает следующие стадии (рис. 1): подготовку и совмещение компонентов в дозирующем устройстве; пластикацию композиции в червячном экструдере; накопление дозы и формирование заготовки в накопителе; перемещение заготовки в пресс-форму; деформирование заготовки на гидравлическом прессе (формообразование изделия); охлаждение в форме и извлечение изделия.

Для обеспечения конкурентоспособности изделий время цикла и в целом трудоемкость и энергоемкость его изготовления должны быть минимизированы. Из этого условия вытекает необходимость обеспечения высокой производительности процесса формования изделий.

Производительность процесса пластформования определяется двумя основными факторами: производительностью пластикации композиции и продолжительностью охлаждения изделия в форме.

Время t_{ϕ} растекания заготовки, имеющей исходную толщину h_0 , до конечной толщины h определяют по формуле [3]

$$t_{\phi} = 2,5nB^{-s} \left(h^{-2,5s} - h_0^{-2,5s} \right), \quad (1)$$

где n – показатель степени в законе течения композиции при температуре формования;

$B = \frac{F}{2\pi f \mu R_{\text{пр}}^3} \sqrt{\frac{(1-f^2)^n}{3^{n-2} h^3}}$; F – усилие прессования; μ – коэффициент консистенции; f_t – коэффициент трения; $R_{\text{пр}}$ – приведенный радиус; $s = 1/n$.

Продолжительность охлаждения плоского изделия $t_{\text{охл}}$ вычисляют по следующей формуле:

$$t_{\text{охл}} = \frac{h^2}{\pi^2 a} \ln \left[\frac{4}{\pi} \frac{T_{\phi} - T_1}{T_{\phi} - T_2} \right], \quad (2)$$

где a – коэффициент температуропроводности композиции в направлении, перпендикулярном плоскости изделия; T_{ϕ} – температура формы; T_1 и T_2 – начальная и конечная температура материала.

Время цикла находят, складывая продолжительность формообразования, рассчитанную по формуле (1), и продолжительность охлаждения по формуле (2) и умножая на коэффициент $k_{\text{ц}}$, учитывающий затраты времени на вспомогательные операции:

$$t_{\text{ц}} = k_{\text{ц}} (t_{\phi} + t_{\text{охл}}). \quad (3)$$

Усилие, необходимое для деформирования заготовки в диск радиусом $R_{\text{пр}}$ и толщиной h , может быть приближенно вычислено по конечному (квазиравновесному) состоянию на основе модели композиции как пластичного тела с пределом текучести по критерию Треска – Сен-Венана и с трением на поверхности [3]:

$$F = 2k_F \tau_0 A \left[1 + \frac{f}{3} \frac{R_{\text{пр}}}{h} \right], \quad (4)$$

где k_F – коэффициент запаса усилия, учитывающий неоднородность материала и возможные отклонения условий формообразования от номинальных; τ_0 – предел текучести композиции; A – площадь изделия в плане.

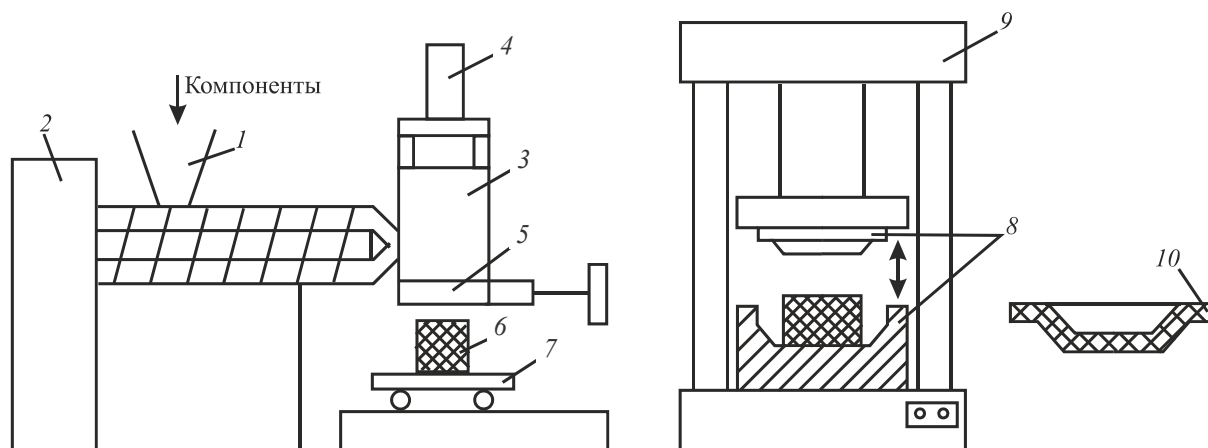


Рис. 1. Схема технологического процесса пласт-формования:

1 – дозирующее устройство; 2 – экструдер; 3 – накопитель; 4 – гидроцилиндр; 5 – заслонка; 6 – заготовка; 7 – приемное устройство; 8 – пресс-форма; 9 – гидравлический пресс; 10 – изделие

Для определения технологических характеристик, входящих в формулы (1)–(3), по методу пласт-формования, используя режимы, описанные в [2], изготавливали плиты с размерами 250×250×(5–10) мм из отходов КАБ с массовым содержанием отходов ПОАБ 20, 30, 50 и 70%.

Параметры степенного закона течения расплава (коэффициент консистенции μ и показатель степени n) оценивали по методу сжатия диска между плоскопараллельными плитами [4]. По значениям коэффициента консистенции в исследованном диапазоне температур вычисляли параметры температурной зависимости коэффициента консистенции в форме закона Аррениуса:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (5)$$

где μ_0 – константа вязкости материала; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура.

Коэффициент трения композиции по поверхности формообразующих плит определяли по методу, изложенному в статье [5]. Стальную полосу протягивали между двумя образцами, фиксируя при этом силу трения. Температуру испытаний варьировали от 20 до 140°C. Скорость скольжения варьировали от 5 до 20 мм/с. Давление варьировали от 210 до 350 кПа.

Коэффициент температуропроводности определяли по продолжительности достижения в центре образца прямоугольного сечения с размерами 50×50×(14,0 ± 0,2) мм, нагреваемого между плоскопараллельными плитами (температура плит (100 ± 1)°C) температуры, равной половине температуры плит. Коэффициент температуропроводности a рассчитывали по формуле

$$a = \frac{h_0^2}{\pi^2 t} \ln\left(\frac{4(T_1 - T_0)}{\pi(T_1 - T(t))}\right), \quad (6)$$

где h_0 – толщина образца; T_1 – температура плит; T_0 – начальная температура образца; $T(t)$ – достигаемая температура в центре; t – время достижения в центре образца заданной температуры.

Линейную усадку материала определяли как относительную разность размеров пресс-формы и отформованных в ней образцов, выраженную в процентах от размеров пресс-формы (по ГОСТ 18616–69).

Значения параметров степенного закона течения расплавов исследуемых композиций приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что коэффициент консистенции возрастает с увеличением содержания ПОАБ. При содержании 70 мас. % ПОАБ коэффициент консистенции увеличивается практически в три раза.

Таблица 1

**Параметры степенного закона течения
и закона Аррениуса**

Параметр		КАБ	Содержание ПОАБ, мас. %			
			20	30	50	70
μ , Па · с ⁿ	200°C	2630	4311	4423	6646	10 390
	230°C	807	1631	2416	3109	7831
n	200°C	0,93	0,86	0,80	0,61	0,30
	230°C	0,92	0,86	0,79	0,56	0,30
τ_0 , Па	200°C	967	1338	1350	2368	4368
	230°C	577	941	1214	1683	3631
E_a , кДж/моль		77,9	64,1	39,8	50,1	18,6
μ_0 , Па · с ⁿ		$6,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,175	0,02	90,7

С увеличением температуры коэффициент консистенции снижается, что типично для наполненных термопластов. На рис. 2 представлена зависимость коэффициента консистенции от массового содержания ПОАБ.

Показатель степени в законе течения в исследуемом диапазоне температур практически не зависит от температуры, но существенно зависит от массового содержания ПОАБ. С увеличением содержания ПОАБ показатель степени снижается. Условный предел текучести возрастает с увеличением содержания ПОАБ и снижается с увеличением температуры.

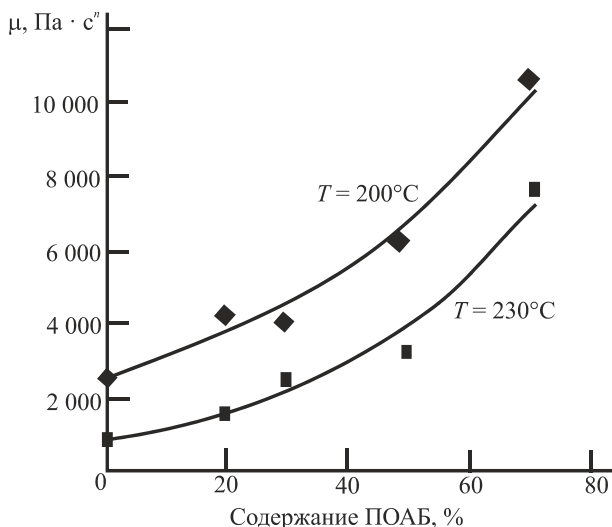


Рис. 2. Зависимость коэффициента консистенции от массового содержания ПОАБ

При оценке предела текучести предполагается, что на границе расплава с формообразующей поверхностью имеется идеальное прилипание. Такое предположение оправдывается, если температура формообразующей поверхности равна температуре расплава. При пластформовании температуру формы задают обычно меньше, чем температура расплава. Поэтому на контактной поверхности при растекании заготовки имеет место скольжение. При этом коэффициент трения существенно зависит от содержания ПОАБ и температуры поверхности.

Коэффициент трения КАБ ($f = 0,32$), полученный в эксперименте при комнатной температуре, лежит в пределах типичных для полимерных термопластичных материалов. С увеличением содержания ПОАБ коэффициент трения возрастает до $f = 0,5$ при содержании 70 мас. % ПОАБ. Это говорит о том, что при формообразовании изделий из композиций с большим содержанием ПОАБ потребуются большие усилия прессования в связи с увеличением коэффициента консистенции, с одной стороны, и коэффициента трения, с другой.

С увеличением температуры коэффициент трения снижается (табл. 2), что не типично для ненаполненных термопластичных полимеров (в диапазоне до температуры размягчения он возрастает за счет увеличения фактической площади контакта). Снижение коэффициента

трения, вероятно, связано с присутствием на поверхностях трения частиц наполнителя, что препятствует деформации неровностей контактирующих поверхностей.

Таблица 2

Коэффициент трения в зависимости от температуры для материала КАБ + 50% ПОАБ

Температура, °C	20	50	80	110	140
f	0,50	0,43	0,37	0,33	0,28

Значения коэффициента температуропроводности и линейной усадки для исследуемых материалов приведены в табл. 3. С увеличением содержания ПОАБ коэффициент температуропроводности незначительно возрастает, а усадка снижается.

Таблица 3

Коэффициент температуропроводности и линейная усадка

Параметр	КАБ	Содержание ПОАБ, мас. %			
		20	30	50	70
a , мм ² /с	0,093	0,099	0,099	0,100	0,120
Усадка, %	2,5	2,5	2,7	2,1	1,9

Используя полученные в результате экспериментов показатели технологических свойств материалов на основе металлсодержащих полимерных отходов, оценивали по формулам (1)–(3) параметры процесса пластформования, определяющие, прежде всего, производительность процесса.

На рис. 3 показана зависимость времени цикла формообразования изделий по методу пластформования от толщины стенок изделия и температуры, до которой происходит охлаждение. Расчеты выполнены для диапазона толщин от 4 до 10 мм при $T_1 = 220^\circ\text{C}$, $T_\phi = 50^\circ\text{C}$ и значениях коэффициента температуропроводности из табл. 3.

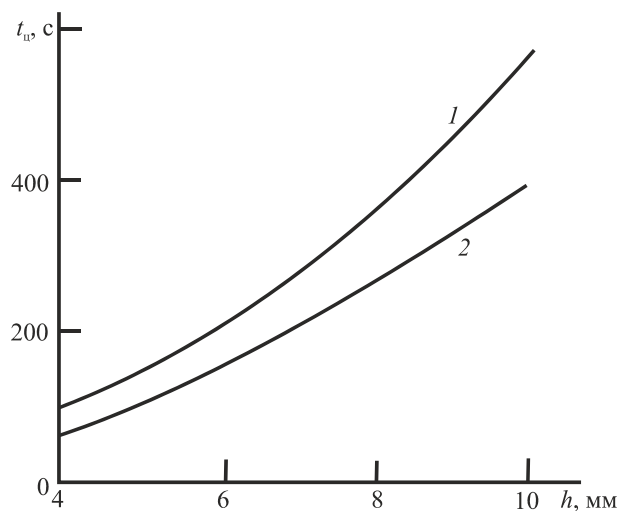


Рис. 3. Время цикла формообразования изделий: 1 – $T_2 = 55^\circ\text{C}$; 2 – $T_2 = 65^\circ\text{C}$

Расчеты показали, что временем t_f растекания заготовки можно пренебречь, так как оно мало по сравнению с временем охлаждения. Таким образом, время цикла прессования изделий из пластицированных заготовок составляет примерно $1,5t_{\text{охл}}$.

Для обеспечения непрерывности процесса получения изделий необходимо, чтобы в течение времени $t_{\text{ц}}$ пластикатор (червячный экструдер) обеспечивал подготовку новой заготовки в накопителе. Необходимая для этого производительность экструдера зависит от массы получаемого изделия и максимальной толщины его стенки (рис. 4).

Данные на рис. 4 можно использовать для подбора экструдера при получении конкретного изделия методом пласт-формования.

Заключение. Определены технологические характеристики материалов на основе металлосодержащих полимерных отходов. Содержание отходов ПОАБ оказывает существенное влияние на вязкие свойства композиций. При содержании 70 мас. % ПОАБ коэффициент консистенции увеличивается практически в три раза, что существенно ограничивает выбор метода переработки таких отходов. Данные характеристики позволили оценить технологические параметры процесса формообразования изделий

по методу пласт-формования. Показано, что, используя метод пласт-формования, можно перерабатывать материалы с массовым содержанием ПОАБ до 70%.

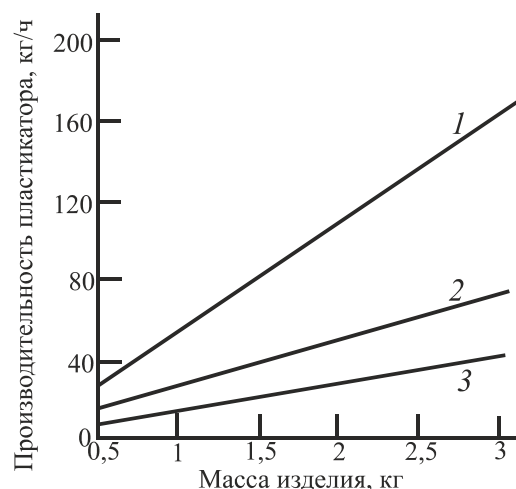


Рис. 4. Требуемая производительность пластикатора при толщине изделия: 1 – 4 мм; 2 – 6 мм; 3 – 8 мм

Полученные данные можно использовать для проектирования технологических процессов производства конкурентоспособных изделий из металлосодержащих полимерных отходов.

Литература

1. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 74–77.
2. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 78–82.
3. Ставров В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов. Минск: БГТУ, 2006. 482 с.
4. Карпович О. И. Формообразование изделий из композиционных материалов. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2014. 111 с.
5. Спиглазов А. В., Ставров В. П. Закономерности трения композиций полипропилен-древесные частицы в состоянии переработки // Трение и износ. Т. 24, № 4. 2003. С. 425–428.

References

1. Karpovich O. I., Revyako M. M., Khrol E. Z., Dubina A. V. Composition and structure of polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 74–77 (In Russian).
2. Karpovich O. I., Narkevich A. L., Khrol E. Z., Petrushenya A. F., Pozhen'ko Ya. I. Physical and mechanical properties of composite materials based on polymer waste from JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 78–82 (In Russian).
3. Stavrov V. P. *Formoobrazovanie izdeliy iz kompozitsionnykh materialov* [Forming of products from composite materials]. Minsk, BGTU Publ., 2006. 482 p.
4. Karpovich O. I. *Formoobrazovanie izdeliy iz kompozitsionnykh materialov. Laboratornyy praktikum: ucheb.-metod. posobie* [Forming of products from composite materials. Laboratory practical work: a teaching manual]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 111 p.
5. Spiglazov A. V., Stavrov V. P. Laws of friction compositions polypropylene-wood particles in a state of recycling. *Trenie i iznos* [Friction and deterioration], 2003, vol. 24, no. 4, pp. 425–428 (In Russian).

Информация об авторах

Карпович Олег Иосифович – кандидат технических наук, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: karpovich@belstu.by

Калинка Анна Николаевна – инженер кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.n.k@mail.ru

Наркевич Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры механики материалов и конструкций. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Information about the authors

Karpovich Oleg Iosifovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karpovich@belstu.by

Kalinka Anna Nikolaevna – engineer, Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.n.k@mail.ru

Narkevich Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Material and Construction Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: narkevich_ann@belstu.by

Поступила 20.02.2016

УДК 678.8-022.532

И. А. Мансурова, О. Ю. Исупова, А. А. Бурков, Е. С. Широкова, Е. А. Дурнев
Вятский государственный университет

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СВОЙСТВА РЕЗИН

Исследовано влияние условий пробоподготовки на структуру одно- и двухслойных углеродных нанотрубок (УНТ) и свойства вулканизатов (на основе комбинации изопренового и бутадиенового каучуков). Выявлено, что примененные условия ультразвуковой обработки (УЗО) практически не влияют на структуру УНТ, так как согласно ПЭМ (в пределах, полученных не менее пяти изображений для каждого образца) в наноматериале отсутствуют короткие, изломанные, деформированные нанотрубки. По данным реометрических кривых, индукционный период процесса вулканизации модифицированных резиновых смесей увеличивается, в это же время скорость вулканизации резиновой смеси находится на уровне контроля. Установлено, что среди условий пробоподготовки УНТ к введению в состав резиновых смесей наибольшее влияние оказывает режим функционализации поверхности УНТ техническим углеродом (ТУ). Показано, что плотность сшивания в модифицированных смесях несколько ниже в сравнении с контролем. По комплексу свойств модифицированные вулканизаты существенно отличаются друг от друга. Обнаружено, что при использовании гибридного наполнителя ТУ-УНТ в структуре вулканизатов появляются новые типы аморфной фазы с измененной подвижностью макромолекул. Это отражается на жесткости при удлинениях 100 и 300%, а также усталостной выносливости вулканизатов.

Ключевые слова: одно- и двухслойные углеродные нанотрубки, вулканизат, усталостная выносливость.

I. A. Mansurova, O. Yu. Isupova, A. A. Burkov, E. S. Shirokova, E. A. Durnev
Vyatka State University

INFLUENCE OF SAMPLING ON THE STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES AND PROPERTIES OF RUBBER

The effect of sample preparation conditions on the structure of single- and doublewalled carbon nanotubes (CNT) and the properties of the vulcanizates (based on a combination of isoprene and butadiene rubbers) was investigated. Revealed that the applied conditions of the RCD do not practically affect the structure of CNT, because according to PAM (to the extent not received at least five images for each sample) in the short nanomaterial missing, broken, deformed nanotubes. According rheometrics curves of the induction period of the vulcanization process of rubber modified mixtures increases, at the same time the rate of cure of the rubber compound is on the level of control. It was found that among the conditions of sample preparation for the introduction of CNTs in the rubber compounding mode has the most impact surface functionalization of CNT carbon black (CB). It is shown that the density of crosslinking in the modified mixtures several nizes in comparison with the control. The complex properties of the modified vulcanizates are substantially different from each other. It was found that when using a hybrid filler CB-CNT structure vulcanizates new types of amorphous phase with altered mobility of macromolecules. This affects the stiffness at elongations of 100 and 300% as well as fatigue endurance of vulcanizates.

Key words: single- and double walled carbon nanotubes, vulcanizate, fatigue endurance.

Введение. В настоящей работе объектом исследования являются УНТ серии Tuball [1], полученные методом CVD синтеза. По данным производителя (OCSiAl, г. Новосибирск, РФ), УНТ представляют собой преимущественно одно- и двухслойные нанотрубки с очень высокой удельной поверхностью и величиной аспектного соотношения (a), составляющей более 2500 (табл. 1). По величине a исследуемые УНТ существенно отличаются от многослойных УНТ серии Таунит-М, Таунит-МД, где значе-

ния не превышают 1000, а также углеродных нановолокон коаксиально-конической или перистой морфологии, где значения a изменяются в достаточно широком диапазоне от 80 до ≈ 1000 .

Предполагается, что предельно анизотрическая форма наночастиц, их чрезвычайно малый диаметр и относительно очень большая длина способны нежелательным образом повлиять на диспергируемость наноматериала и равномерное распределение наночастиц в высоковязкой каучуковой среде.

Таблица 1

Состав и свойства наноматериала серии «Tuball»

Показатель	Единица измерения	Значение	Метод определения
Содержание углерода	вес. %	84 ± 1	ТГА, ЕДХ
Содержание УНТ	вес. %	75 ± 2	ТЭМ, ТГА
Содержание металлических примесей	вес. %	16 ± 1	ЭДХ, ТГА
Количество слоев УНТ	Ед	1–2	ТЭМ
Длина УНТ	μm	>5	АСМ
Внешний диаметр УНТ	Нм	$1,48 \pm 0,01$	Raman спектроскопия, ТЭМ
Удельная поверхность	$\text{м}^2/\text{г}$	360	БЭТ

Кроме того, в продуктах синтеза УНТ содержится достаточно большое количество примесей: углеродных (≈ 9 вес. %) и металлических (≈ 16 вес. %). Использование такого материала в резинах нежелательно, так как снижается доля наноструктур в дозировке наноматериала, а также металлы способны катализировать процесс окисления в вулканизатах.

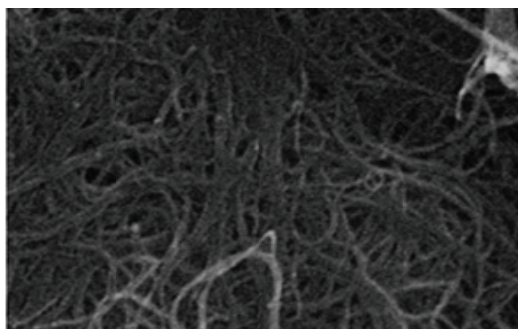
Одним из способов снижения аспектного соотношения УНТ может стать ультразвуковая обработка (УЗО) материала в жидких средах. Известно, что при распространении переменного ультразвукового поля в жидкости образуются, а затем схлопываются кавитационные пузырьки с излучением мощных ударных волн, способных разрушать твердую поверхность [2], в том числе агрегаты и агломераты углеродных наноструктур [3]. По данным [4], длительная УЗО вызывает разрушение таких наноструктур, как УНТ серии «Таунит-МД». Снижение количества примесей достигается использованием кислотной и/или термообработки образцов [5].

Основная часть. В работе для очистки УНТ от примесей использовали обработку в растворах 6М или 12М HNO_3 с промыванием большим объемом воды, нейтрализацией 0,1 Н щелочью и повторным промыванием водой до нейтральной реакции сточных вод.

С целью снижения аспектного соотношения УНТ применили УЗО в среде этанола в течение 20, 40 или 60 минут, используя для этого ультразвуковой диспергатор погружного типа (ф. «Мелфиз»), мощность и интенсивность воздействия которого составляет 22 кГц и 250 Вт/см² соответственно. Продукты УЗО после выделения из реакционной среды высушивали и исследовали методом ИК спектроскопии (Инфралюм ФТ-08), а также методами просвечивающей (JEM 2100, ф. JEOL) и сканирующей (JEOL GSM 6510 LV, режим SEI) электронной микроскопии.

На стадии очистки образцов УНТ от примесей обнаружено, что УНТ в ходе простого фильтрации образуют УНТ-бумагу в виде тонкого, сплошного, плотного слоя, способного деформироваться в направлении одноосного растяжения (рис. 1).

По данным СЭМ, основу полученных образцов УНТ-бумаги составляют пучки нанотрубок с изотропным распределением главных осей. По литературным данным, подобная УНТ-бумага обладает электропроводностью и находит применение в электронике. Однако применение УНТ-бумаги в резиновых смесях не приемлемо, поскольку образец УНТ не может быть в достаточной степени диспергирован в процессе смешения ингредиентов резиновой смеси.



МКМ

Рис. 1. Внешний вид продукта кислотной обработки наноматериала Tuball и его СЭМ изображение

На рис. 2 приведены ПЭМ изображения исходных УНТ (а) и подвергнутых УЗО в течение 20, 40, 60 минут (б, в, г). Установлено, что примененные условия УЗО практически не влияют на структуру УНТ, так как согласно ПЭМ (в пределах полученных не менее пяти изображений для каждого образца) в наноматериале отсутствуют короткие, изломанные, деформированные нанотрубки. Точно так же ультразвуковая обработка образцов УНТ в спиртовой среде в течение 20–60 минут не приводит к снижению склонности УНТ к агломерированию при выделении из реакционной среды с образованием плотного, сплошного слоя.

В то же время по данным ПЭМ видно, что очистка образцов УНТ в 6М азотной кислоте не обеспечивает эффективного удаления катализатора из материала, он присутствует на изображениях в виде черных, непрозрачных для электронного луча сферических частиц. По данным ИК спектроскопии установлено, что кислотная обработка снижает количество углеродных примесей. Так, на ИК спектре продукта очистки отсутствуют характеристические полосы поглощения валентных и деформационных колебаний углеводородных групп (2953, 2853, 1464, 1450, 1379 см^{-1}), имеющих на ИК спектре исходного наноматериала. Таким образом, структура малослойных Tuball устойчива к примененным условиям УЗО.

Последняя не снижает склонность УНТ к агломерированию в тонкий, сплошной слой в

процессе фильтрования. Это затрудняет получение продукта в удобной для введения в состав резиновых смесей форме.

Нарушить склонность малослойных УНТ к агломерированию удалось, применив после очистки совместную ультразвуковую обработку УНТ с ТУ. Отфильтрованные и высушенные продукты совместной УЗО представляли собой материал, относительно легко подвергающийся измельчению (рис. 3). Очевидно, что это обеспечивается адсорбцией частиц техуглерода на поверхности УНТ и их пучков. Следовательно, процесс совместной ультразвуковой обработки ТУ и УНТ в этаноле можно рассматривать как процесс функционализации поверхности наночастиц с образованием гибридных углеродных структур, состоящих из сферических и нитевидных углеродных наночастиц (рис. 3). С целью пробоподготовки образцов УНТ для модификации резиновых смесей кислотную обработку наноматериала осуществляли в более жестких условиях: использовали 12М HNO_3 , длительность обработки увеличили до двух суток (комнатная температура).

В процессе функционализации УНТ техуглеродом использовали два режима:

- однократное введение техуглерода в процессе УЗО (образец 1);
- порционное введение техуглерода в процессе УЗО (образец 2).

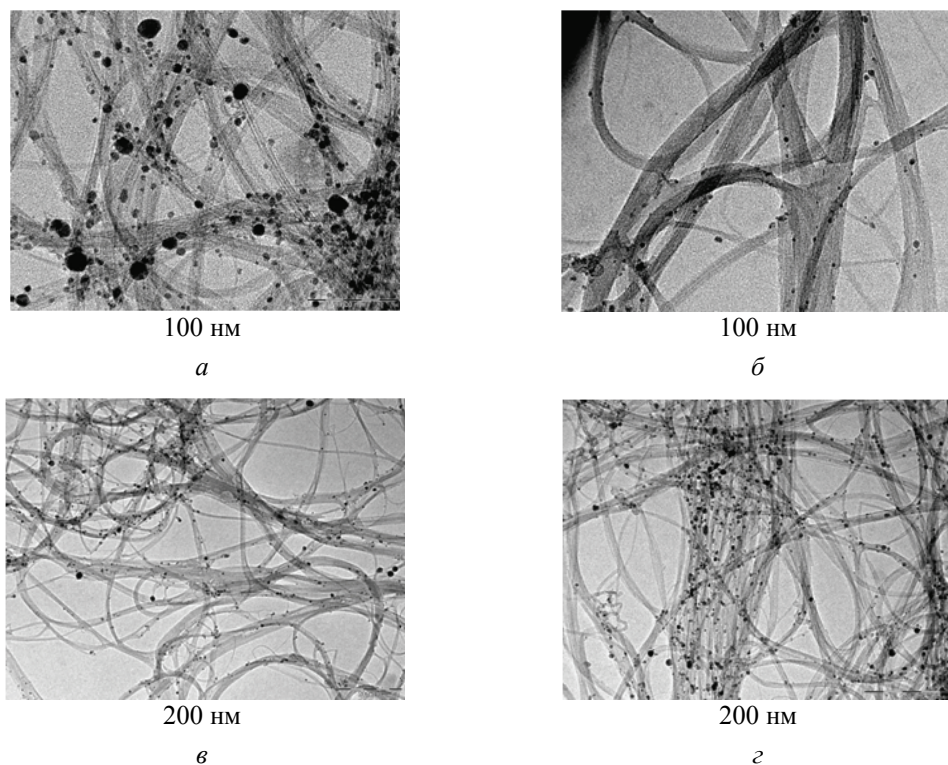


Рис. 2. ПЭМ изображения исходных УНТ (а) и подвергнутых ультразвуковой обработке в течение 20 (б), 40 (в), 60 (г) минут

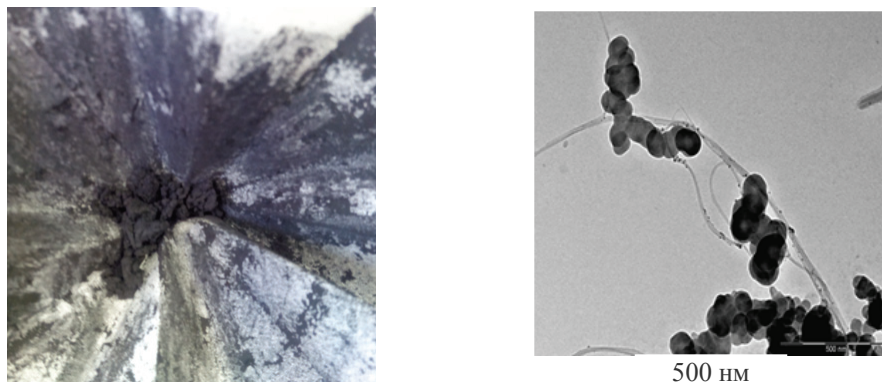


Рис. 3. Внешний вид продукта совместной ультразвуковой обработки УНТ и техуглерода N330 и его ПЭМ изображение

В обоих случаях использовался пятидесятикратный избыток техуглерода, при этом исходное содержание УНТ (перед очисткой) в образце 1 составляло 0,3 г, в образце 2 – 1,5 г, что соответствует содержанию 0,1 и 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука соответственно.

Подготовленные для введения в состав резиновых смесей образцы ТУ-УНТ были изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Общим для образцов является то, что УНТ имеют относительно вытянутую конформацию в отличие от многослойных нанотрубок или нановолокон коаксиально-конической, перистой морфологии, для которых характерна клубкообразная форма.

Отличием образцов 1 и 2 является характер распределения УНТ в ТУ. Установлено, что в образце 1 имеются области с неоднородным распределением нанотрубок, где они в малой степени функционализированы сферическими частицами ТУ и находятся на относительно близком расстоянии друг от друга (рис. 4, а).

В то же время структура образца 2 более однородная, на СЭМ изображениях просматриваются участки нитевидных частиц, пронизывающих объем гибридного наполнителя (рис. 4, б). Полученные образцы ТУ-УНТ были введены в состав резиновых смесей, предназначенных для изготовления боковины пневматической шины.

О свойствах резиновых смесей (табл. 2) судили в основном по данным, полученным на безртотном виброреометре фирмы «Prescott». Так, согласно [6] отношение значения исходного сдвигового момента материала к его минимальному значению, зарегистрированному на реометрической кривой, ($M_{исх} / M_{min}$) представляет собой показатель термопластичности резиновой смеси, определяющий величину падения упругости материала с повышением температуры. На термопластичность резиновой смеси влияет характер надмолекулярных структур, их устойчивость к деформациям, возникающим при деформировании материала в рабочей камере реометра. Из табл. 2 видно, что модифицированные резиновые смеси практически не отличаются по термопластичности от контроля, но при этом их вязкость ниже, чем контрольной смеси.

По данным реометрических кривых, индукционный период процесса вулканизации модифицированных резиновых смесей увеличивается, в особенности той смеси, что содержит образец 2 (+34%). Скорость вулканизации резиновой смеси при этом находится на уровне контроля. О степени сшивания в процессе вулканизации можно судить по величине разности максимального и минимального крутящих моментов, полученных с реометрических кривых.

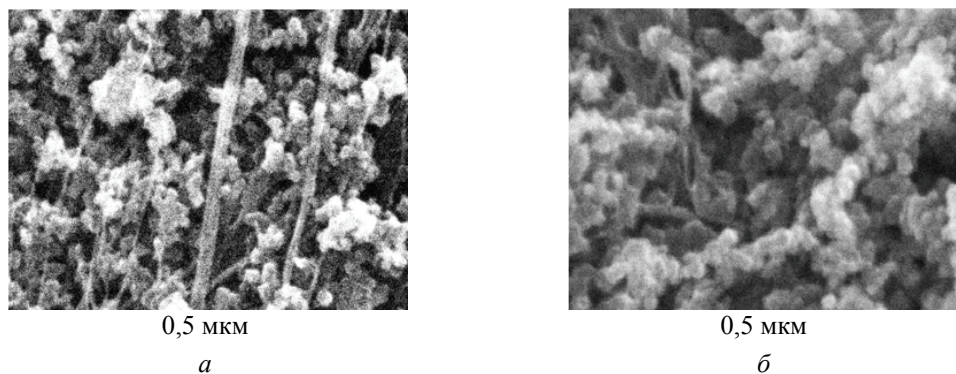


Рис. 4. СЭМ изображения структуры ТУ-УНТ:
а – образец 1; б – образец 2

Таблица 2

Свойства резиновых смесей и вулканизатов

Показатель	Резиновая смесь / Вулканизат		
	Контроль	Образец 1 (0,1 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)	Образец 2 (0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука)
Вязкость по Муни, усл. ед. (МБ 1 + 4, 100°C)	49	41	45
Начальный крутящий момент ($M_{исх}$), дНм	3,02	2,35	2,73
Минимальный крутящий момент (M_L), дНм	2,21	1,78	2,0
Термопластичность резиновой смеси ($M_{исх} / M_L$)	1,37	1,32	1,37
Максимальный крутящий момент (M_{HF}), дНм	16,84	14,94	15,67
Время начала вулканизации, T_1 , мин	3,19	3,52	4,30
Оптимум вулканизации, мин	12,57	12,19	14,16
Скорость вулканизации, мин ⁻¹	10,66	11,53	10,14
Разность между максимальным и минимальным крутящим моментом (ΔM), дНм	14,63	13,16	13,67
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	1,8	1,7	2,3
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	6,5	6,2	8,1
Условная прочность при растяжении, МПа	16,3	14,2	13,5
Относительное удлинение, %	600	500	420
Твердость по Шору, усл. ед.	56	54	58
Коэффициент старения по относительному удлинению по условной прочности	-15,14; -2,7	-22,17; -18,57	-26,67; -0,6
Усталостная выносливость, количество циклов ($\epsilon = 150\%$, 250 циклов в минуту)	4906	1096	6876

Примечание. Рецептура резиновых смесей, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: СКИ-1 2 гр. (40,00), СКД Н (60,00), белила цинковые (5,00), масло Норман (5,50), воск ЗВП (2,00), антиоксидант IPPD (2,00), антиоксидант ТМҚ (2,00), ТУ N330 (48,50), сера (1,55), ускоритель CBS (1,40), антикорчинг РVI (0,23).

Из табл. 2 видно, что плотность сшивания в модифицированных смесях несколько ниже в сравнении с контролем. По комплексу свойств модифицированные вулканизаты существенно отличаются друг от друга. Так, вулканизаты, содержащие образец 2, обладают повышенными значениями условного напряжения при удлинении 100 и 300%, твердости, а также усталостной выносливости. В то же время вулканизаты, содержащие образец 1, отличаются резким падением усталостной выносливости.

Как известно, одной из причин резкого снижения усталостной выносливости резин является плохое диспергирование и неравномерное распределение агрегатов и частиц наполнителя в резиновой смеси после процесса смешения и вулканизации. С учетом условий пробоподготовки гибридного наполнителя можно полагать, что режим однократного введения ТУ в суспензию УНТ в процессе совместной УЗО (образец 1) не обеспечивает равномерной функционализации нанотрубок сферическими частицами и, как следствие, однородного распределения наночастиц в итоговой структуре вулканизата. Нанотрубки, находясь на близком расстоянии друг от друга, агломерируются с

образованием крупных агломератов, становящихся источниками дефектов и перенапряжений в вулканизатах. В свою очередь режим порционного, последовательного введения наполнителя оказывается более эффективным с точки зрения формирования конечного комплекса свойств у вулканизатов. Рост усталостной выносливости вулканизатов может быть обусловлен несколькими факторами: структурой вулканизатов, строением вулканизационной сетки, специфическими свойствами УНТ (теплопроводность, антиоксидантная активность) и др. Дополнительную информацию о структуре вулканизатов, сегментальной подвижности макромолекул можно получить, анализируя данные дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 5 представлены данные ДСК вулканизата, содержащего образец 2 в сравнении с контролем (DSC, ф. Shimadzu). Из рис. 5 видно, что на ДСК кривой контрольного вулканизата присутствует две области изменения теплоемкости, соответствующие размораживанию сегментальной подвижности макромолекул двух типов: СКД и СКИ-3, составляющих каучуковую основу рецептуры смесей.

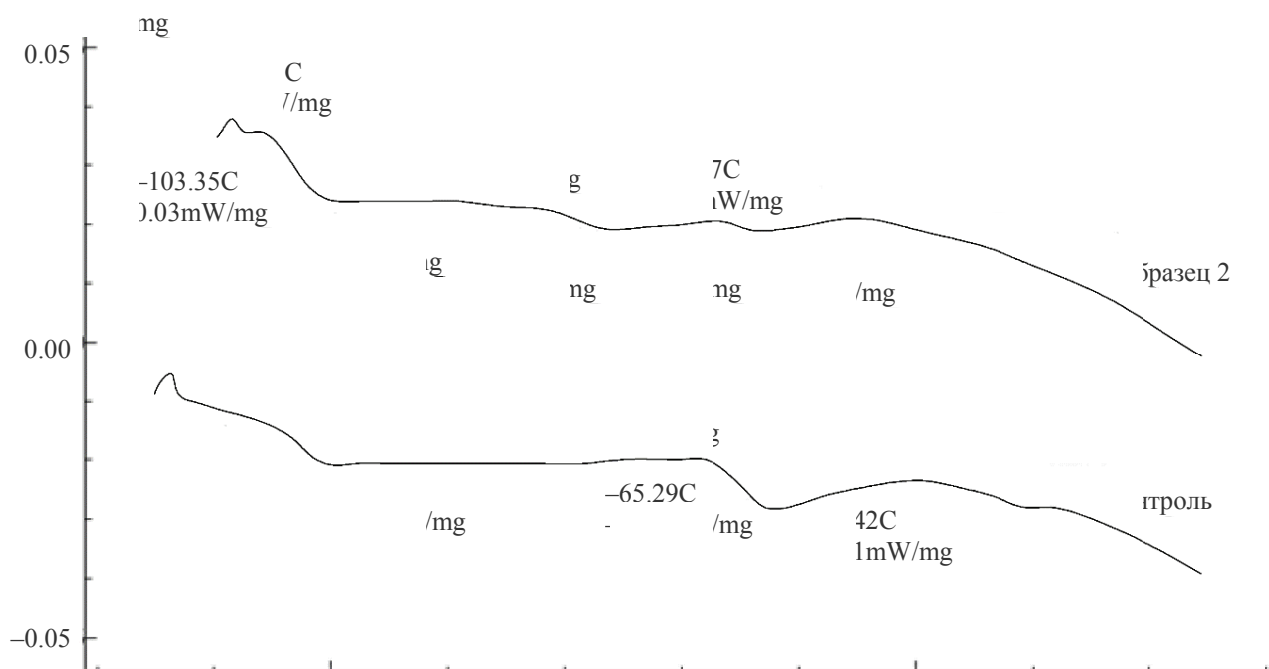


Рис. 5. ДСК кривые контрольного и модифицированного вулканизатов (скорость подъема температуры 2°C/мин)

Средние точки интервалов расстекловывания соответствуют температурам $-105,57$ и $-65,29^{\circ}\text{C}$. Наличие двух температур стеклования свидетельствует о двухфазной структуре вулканизата, обусловленной отсутствием совместимости между СКИ-3 и СКД, что, согласно [7], связано с различиями в молекулярной массе их кинетических сегментов и/или времен релаксации. На ДСК кривой модифицированного вулканизата интервал размораживания сегментальной подвижности фазы СКД составляет от $-103,35$ до $-100,74^{\circ}\text{C}$, что гораздо уже, чем в контроле (от $-110,77$ до $-100,78^{\circ}\text{C}$), при этом температура стеклования смещается вправо на более чем 2°C .

Температурный интервал размораживания сегментальной подвижности фазы СКИ-3 составляет от $-66,87$ до $-62,98^{\circ}\text{C}$, температура стеклования $-64,74^{\circ}\text{C}$, при этом также отмечается сужение интервала размораживания сегментальной подвижности макромолекул со смещением температуры стеклования вправо. Кроме того, на ДСК кривой появляется дополнительная область с интервалом расстекловывания каучука от $-80,70$ до $-76,80^{\circ}\text{C}$ и средней точкой $-78,71^{\circ}\text{C}$.

По полученным данным видно, что введение в резиновую смесь гибридного наполнителя приводит к изменению надмолекулярной

организации вулканизатов с появлением новых типов аморфных областей. В одной из них подвижность макромолекул выше, чем в контроле, ей соответствует α -переход с максимумом $-78,7^{\circ}\text{C}$. В другой, напротив, часть макромолекул обладает меньшей подвижностью, находится в более жестком переходном слое, что приводит к смещению температур стеклования вправо в обеих фазах – СКД и СКИ-3.

Заключение. На основании полученных результатов дифференциально-сканирующей калориметрии можно предположить, что при использовании гибридного наполнителя количество взаимодействий каучук – наполнитель снижается, так как активные центры техуглерода преимущественно взаимодействуют с поверхностью УНТ, обладающей высокой энергией ($S_{\text{уд}} = 360 \text{ м}^2/\text{г}$). Но меньшие по количеству взаимодействия каучук – наполнитель (прежде всего на доступных для макромолекул участках поверхности УНТ) являются более прочными.

Как следствие, в большей степени выражен релаксационный характер развития ВЭД, что отражается на величине относительного удлинения, когда вулканизаты разрываются, не достигая степеней растяжения, при которых возникают области ориентации, усиливающие композит. Подобное предположение объясняет снижение вязкости эластомерных композиций

и характер изменения свойств вулканизатов: одновременный рост жесткости в условиях одноосного растяжения (без увеличения плотно-

сти сшивок в процессе вулканизации) и усталостной выносливости в условиях динамической нагрузки.

Литература

1. Паспорт безопасности химической продукции [Электронный ресурс]. 2014. URL: http://ocsial.ru/assets/documents/MSDS_TUBALL_RU.pdf (дата обращения: 16.02.2016).
2. Маргулис М. А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях: учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1984. 272 с.
3. Раков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие. М.: Логос, 2006. 376 с.
4. Исследование структуры и химии поверхности углеродных нанотрубок «Таунит-М», подвергнутых перекисной обработке с помощью комплекса физико-химических методов анализа / И. А. Мансурова [и др.] // Известия высших учебных заведений. 2015. Т. 58, № 11. С. 25–30.
5. Удовичский В. Г. Методы оценки чистоты и характеризации свойств углеродных нанотрубок [Электронный ресурс]. 2016. URL: http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/4_09/9.pdf (дата обращения: 16.02.2016).
6. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И. А. Новаков [и др.]. М.: Академкнига, 2006. 332 с.
7. Шутилин Ю. Ф. Физико-химия полимеров: монография. Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2012. 839 с.

References

1. *Pasport bezopasnosti himicheskoy produktsii* [The passport of safety of chemical products]. Available at: http://ocsial.ru/assets/documents/MSDS_TUBALL_RU.pdf (accessed 16.02.2016).
2. Margulis M. A. *Osnovy zvukokhimii. Khimicheskie reaktsii v akusticheskikh polyakh* [Basics sonochemistry. Chemical reactions in the acoustic fields]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984. 272 p.
3. Rakov E. G. *Nanotrubki i fullereny* [Nanotubes and fullerenes]. Moscow, Logos Publ., 2006. 376 p.
4. Mansurova I. A., Kopalina O. Yu., Burkov A. A., Alalykin A. A., Gavrilov K. E., Durnev E. A. Study of structure and surface chemistry of “Taunit-M” carbon nanotubes subjected to peroxidation treatment with complex of physico-chemical methods of analysis. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya “Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya”* [News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology], 2015, vol. 58, no. 11, pp. 25–30 (In Russian).
5. Udovitskiy V. G. *Metody otsenki chistoty i harakterizatsii svoystv uglerodnykh nanotrubok* [Methods for assessing the purity and characterization of the properties of carbon nanotubes]. Available at: http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/4_09/9.pdf (accessed 16.02.2016).
6. Novakov I. A., Vol’fson S. I., Novopol’tseva O. M., Krakshin M. A. *Reologicheskie i vulkanizatsionnye svoystva elastomernykh kompozitsiy* [Rheological and vulcanization properties of elastomeric compositions]. Moscow, Akademkniga Publ., 2006. 332 p.
7. Shutilin Yu. F. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Voronezh, Voronezh State University of Engineering Technology Publ., 2012. 839 p.

Информация об авторах

Мансурова Ирина Алексеевна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru

Исупова Ольга Юрьевна – аспирант кафедры химии и технологии переработки эластомеров. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: samaya1111@mail.ru

Бурков Андрей Алексеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: andrey_burkov@mail.ru

Широкова Евгения Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: clevergirl@mail.ru

Дурнев Евгений Александрович – ассистент кафедры биотехнологии. Вятский государственный университет (610000, г. Киров, ул. Московская, 36, Российская Федерация). E-mail: zordrak_05@mail.ru

Information about the authors

Mansurova Irina Alekseevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemistry and Technology of Processing Elastomers. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: I.A.Mansurova@yandex.ru

Isupova Olga Yurevna – PhD student, Department of Chemistry and Technology of Processing Elastomers. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: samaya11111@mail.ru

Burkov Andrey Alekseevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemistry and Technology of Processing Elastomers. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: andrey_burkov@mail.ru

Shirokova Evgeniya Sergeevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemistry and Technology of Processing Elastomers. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: clevergirl@mail.ru

Durnev Evgeny Aleksandrovich – assistant lecturer, Department of Biotechnology. Vyatka State University (36, Moskovskaya str., 610000, Kirov, Russian Federation). E-mail: zordrak_05@mail.ru

Поступила 23.02.2016

УДК 541.6:667.823

Н. Р. Прокопчук¹, А. Ю. Ключев², Н. Г. Козлов², И. А. Латышевич²¹ Белорусский государственный технологический университет² Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ
В ТЕРМООТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЯХ (ОБЗОР)**

Термоотверждаемые композиции нашли широкое применение в электротехнической промышленности. Они используются для покрытий медных проволок монтажных проводов (эмальпровода), печатных плат, электротехнических контактов, а также в заливочных компаундах (применяемых в трансформаторах) и т. д. В данном обзоре приводятся рецептуры, способы получения термоотверждаемых композиций с использованием эпоксидных смол, а также применение и свойства получаемых лаков на их основе.

Ключевые слова: эпоксидная смола, спирты, амины, кислоты, ангидриды, ангидриды кислот, терпеномалеиновый аддукт, термоотверждаемые композиции.

N. R. Prokopchuk¹, A. Yu. Klyuev², N. G. Kozlov², I. A. Latyshevich²¹ Belarusian State Technological University² Institute of Fiziko-Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus**USE OF EPOXIES IN THE THERMOCURED COMPOSITIONS (REVIEW)**

The thermocured compositions have found broad application in the electrotechnic industry: coverings copper mouting wires (enamel wires), printed circuit boards, electrotechnic contacts, and also in filling compounds (used in transformers), etc. Compoundings, ways of receiving of thermosetting compositions received with use of epoxies, and also application and properties of the received varnishes on their basis are given in this review.

Key words: epoxy, alcohols, amines, acids, anhydrides, anhydrides of acids, terpenomaleinic adduct, thermocured compositions.

Введение. В электротехнической промышленности применяются импортные дорогостоящие термоотверждаемые полиэфирные, полиамидные и полиимидные лаки или их смеси для защиты изделий из электротехнической меди: покрытий медных проволок монтажных проводов (эмальпровода), печатных плат, электротехнических контактов, а также в заливочных компаундах (применяемых в трансформаторах) и т. д. В Республике Беларусь основными потребителями таких лаков являются ОАО «Гомелькабель» и ОАО «Атлант» (г. Барановичи). В Российской Федерации – ЗАО «Микропровод» и ОАО «НП Подольскабель» (г. Подольск), ОАО «СП «Волгамаг» (г. Рыбинск), ООО «ТК Волга кабель» (г. Самара). Так как в Беларуси электроизоляционные лаки не производятся, хотя они являются экспортно-ориентированными, то исследования, посвященные разработке новых термоотверждаемых лаков с улучшенными эксплуатационными свойствами, и организация их производства весьма актуальны.

Известно, что эпоксидные смолы (ЭС) и материалы на их основе находят широкое применение в различных областях народного хозяйства благодаря ценным свойствам: низкой усадке при отверждении, высокой адгезии к

различным материалам, химической стойкости, хорошим физико-механическим и отличным диэлектрическим свойствам [1].

ЭС применяются для изготовления заливочных и герметизирующих составов, шпаклевок, конструкционных клеев, лаковых пленок и покрытий, связующих для стеклопластиков, литых изделий, а также для изготовления технологической оснастки [1].

В настоящее время химической промышленностью стран СНГ производится широкий ассортимент ЭС: ЭД-8 (М 860–1000), ЭД-10 (М 660–860), ЭД-14 (М 540–620), ЭД-16 (М 480–540), ЭД-20 (М 390–430), ЭД-22 (М не более 390), Э-40 (М 600) и т. д., способствующий созданию на их основе различных отверждаемых композиций.

Одним из наиболее важных направлений применения ЭС является получение на их основе лаковых покрытий, используемых в различных отраслях промышленности, в частности электротехнической.

Основная часть. Нами были проведены патентные исследования по рецептурам, способам получения и свойствам термоотверждаемых композиций, полученных с использованием ЭС. ЭС в отвержденном состоянии имеют небольшое число сшивков, находящихся на значительном

расстоянии друг от друга, а поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого они менее хрупки и отличаются от других смол более высокой прочностью при изгибе. Так как переход из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое не связан с выделением каких-либо летучих продуктов, то при отверждении смол не образуются поры и вздутия. Наличие в ЭС двух типов функциональных групп (эпоксидных и гидроксильных) позволяет производить ее отверждение различными веществами, способными взаимодействовать не только с эпоксидными, но и с гидроксильными группами.

Отвердителями являются: полиспирты, амины, ангидриды дикарбоновых кислот, дикарбоновые кислоты, изоцианаты, дифенолы, различные смолы и некоторые другие соединения. Одни из них ступенчато присоединяются к ЭС в количестве, приблизительно эквивалентном содержанию эпоксидных групп, а другие добавляются к смоле в небольшом количестве и играют роль катализатора. В обоих случаях ЭС переходит в нерастворимое состояние, обладающее сетчатой структурой. В зависимости от типа отверждающего агента этот процесс протекает или при обычной температуре и сопровождается значительным выделением тепла, или требует дополнительного нагревания.

Отверждение спиртами. Согласно работе [1], спирты могут применяться в качестве отверждающих агентов ЭС.

Изучены свойства лаковых покрытий на основе порошковых эпоксидных композиций с фенольным отвердителем [2]. Показано, что максимальный глянец достигается при толщине покрытия 90–95 мкм, повышение прочности наблюдается до напряжения 80 кВ, оптимальный режим отверждения – 15 мин при 180°C.

Известен способ получения электроизоляционного клеящего лака [3], отвердитель которого представляет собой смесь одно- или двухатомных спиртов C_{1-8} . Данный лак не содержит летучих токсичных компонентов, пригоден для проводов термического класса F. При отверждении получают покрытия, обладающие электрической прочностью $E \geq 40$ кВ/мм и удельным объемным электрическим сопротивлением $\rho_v \geq 1 \cdot 10^2$ Ом · м.

Провода с теплоплавкой электроизоляцией готовят нанесением покрытия, состоящего из полиоксиэфира, полученного взаимодействием двухатомного фенола и диановой ЭС со $СП \leq 10$. Композицию наносят непосредственно на провод и отверждают [4].

Отверждение аминами. Реакции присоединения аминов к эпоксидным группам смол

протекают с большим выделением тепла, поэтому при производстве крупногабаритных изделий необходимо применять большие количества наполнителя (например, кварцевой муки или асбестовых волокон), улучшающего условия отвода тепла.

Применение диаминов или полиаминов обеспечивает получение более плотной сетчатой структуры, чем при использовании аминов. Полиамины обладают высокой реакционной способностью, малой летучестью и возможностью получения в безводном состоянии.

В качестве отвердителей наибольшее применение нашли этилендиамин, гексаметилендиамин, диэтилентриамин, полиэтиленполиамин и дициандиамида, добавляемые к смоле в количестве 5,0–10,0% [1].

Известна композиция [5] для антикоррозионных покрытий, содержащая ЭС, аминный отвердитель – полиэтиленполиамин, и пластификатор – камфорное масло.

Предложена эпоксидная композиция [6], включающая смесь ЭС, аминного отвердителя и антипирена-наполнителя.

Разработаны [7] модифицированный алифатический аминный отвердитель для быстрого отверждения эпоксидных покрытий и низковязкий отвердитель – модифицированный полиамидамин, придающий покрытиям коррозионную и химическую стойкости.

Получена эпоксидная композиция [8], включающая ЭС, полиэтиленполиаминный отвердитель, пигмент-наполнитель и пластификатор – рапсовое масло.

Описаны свойства эпоксидных покрытий [9], отвержденных аддуктами 1,3-диаминпропана с алкилрезорцином (ДАП-11) и *n*-бутилглицидовым эфиром (ДАП-12). Показано, что исследуемые аддукты отверждают диановые эпоксидные олигомеры, образуя химически стойкие покрытия с высокими физико-механическими свойствами.

Отвердитель для водных дисперсий ЭС [10] получают первоначальным взаимодействием продукта этерификации исходной ЭС полиалкиленполиэфирполиолом с 2–10-кратным стехиометрическим избытком амина и последующей реакцией образующегося полупродукта с 0,02–0,25 экв. % моноэпоксида.

Разработана электроизоляционная порошковая композиция [11], содержащая диановую ЭС, стеариновую кислоту и *m*-фенилендиамин. После отверждения (при 150–170°C) образуется покрытие с повышенной влагостойкостью, улучшенными электроизоляционными свойствами и с пониженным влагопоглощением.

Исследован процесс отверждения композиций на основе ЭС, первичного гексаметилен-

диамин и третичного амина ФОМ-9 [12]. Показано, что использование композиции, содержащей амин ФОМ-9, позволяет уменьшить расход дефицитного первичного амина и получить покрытия с высокими физико-механическими и электроизоляционными свойствами.

Из работ [13, 14] известно, что применяя в качестве отвердителя ЭС дициандиамида, можно получить термоотверждаемые электроизоляционные лаки повышенной термостойкости, с отличными химической и коррозионной стойкостью, эластичностью и адгезией.

Авторами [15] предложен способ получения пропиточного электроизоляционного лака с классом огнестойкости F. Лак содержит (мас. ч.): 100,0 ЭС с эпоксиэкв. 170–225 (65–70%-ный ац. р-р), 20–40 смеси 1 : (1,5–1,38) диаминодифенилметана и диаминодифенилсульфона и $\leq 0,6$ аминного ускорителя.

Известен способ получения пропиточного лака [16] следующего состава (мас. ч.): 70,0–85,0 ЭС с эпоксиэкв. 400–500 с добавкой 3 дицианамид в качестве отвердителя, 0,3 диметилбензиламина, 15,0–30,0 ЭС с эпоксиэкв. 180–200, модифицированной жирными кислотами при 170–180°C. Отверждение лака происходит за 2,5–3,5 мин при 150°C.

Разработана композиция [17] для термостойких электроизоляционных покрытий, которая состоит из эпоксиполисилоксана, дицианамид, стеклофриты, SiO_2 и редоксайда. Композиция образует покрытия с высокими электроизоляционными свойствами при температуре до 700°C и прочностными свойствами при 100–300°C.

Предложена электроизоляционная композиция [18], содержащая диановую ЭС, эпоксианилиновую смолу, низкомолекулярные ПА-смолы, синтетический ворс, зернистый наполнитель и аминный соотвердитель.

Для повышения эластичности электроизоляционных покрытий на основе ЭС авторы [19] предложили использовать на 100,0 мас. ч. ЭС 20,0–25,0 мас. ч. ПУ-каучука (продукт модификации ПЭФ диизоцианатом). При введении в полиэфирноэпоксидный электроизоляционный лак комплексного соединения BF_3 с аминами повышается его стабильность при хранении.

Изучены [20] физико-механические и диэлектрические свойства покрытий на основе ЭС марок Э-41 и Э-5 с аминными отвердителями. Показано, что для получения покрытия с хорошими физико-механическими свойствами лучше применять ЭС марки Э-41.

Предложен термоотверждающийся порошкообразный материал [21] для покрытий из гуанина и ЭС. ЭС реагирует с гуанином с образованием неплавкого и нерастворимого полимера.

Известен способ получения электроизоляционных покрытий из полиэфирных и ЭС [22]. В качестве отвердителя используется дициандиамида, количество которого соответствует содержанию эпокси групп.

Получен отвердитель [23], который представляет собой водный раствор смеси 1 : 2 диглицидилового эфира циклогександиметанола с диамином (*m*-ксилендиамин, диаминциклогексан и др.).

Отверждение изоцианатами. Изоцианаты применяют для отверждения гидроксилсодержащих эпоксидных олигомеров и полимеров, например диановых эпоксидных олигомеров с молекулярной массой M выше 1000, эпоксиэфиров и фенокисмол. Наиболее распространенным изоцианатным отвердителем является полимер на основе диэтиленгликоля и 2,4-толуилendiизоцианата [24].

Авторами [25, 26] разработаны электроизоляционные композиции для эмальпроводов, включающие полиэфир, ЭС с добавлением этиленгликоля и глицерина, блокированные изоцианаты, органические растворители и катализаторы отверждения.

Известно [27], что химическая модификация лака КЧ-0125 эпоксидным и изоцианатным олигомерами приводит к значительному улучшению защитных свойств покрытий на его основе.

Разработан электроизоляционный лак [28] с улучшенными физико-механическими свойствами (термостойкостью и адгезией), который был получен взаимодействием при 80–120°C в среде растворителя смеси, состоящей из 10–90,0 мас. ч. полимера со звеньями бисмалеимида, триамина, диизоцианата и 10–90,0 мас. ч. ЭС с молекулярной массой $M \geq 500$.

Получен электроизоляционный лак [29], который образует покрытия с высокой стойкостью к фторуглеродным хладагентам. В состав термоотверждаемой композиции входят: поливинилформаль, ЭС, ПА (продукт взаимодействия диалкилэфира тетракарбонвой кислоты и полиизоцианата) и блокированный полиизоцианат.

На основе эпоксиуретанового пленкообразователя и полиизоцианатного отвердителя разработана композиция [30] с высоким содержанием сухого остатка для защиты металлов, конструкционных пластиков и других материалов.

Известны композиции [31] для влаго- и ударостойких эластичных электроизоляционных покрытий, которые содержат (мас. ч.): 50,0 гидроксированной смолы и 2,5–50,0 блокированного полиизоцианата.

Электроизоляционная композиция [32] для пропитки обмоточных проводов с оболочкой из стекловолокна и для склеивания оболочки

с медным проводом содержит в качестве пленкообразующего 34,0–48,0 мас. % насыщенного ПЭФ с КЧ < 5, 8,5–12,5 мас. % ЭС, 39,5–57,5 мас. % блокированного полиизоцианата, 10,0–36,0 мас. % ксилола.

Отверждение конденсационными смолами. ЭС отверждаются различными ФФС новолачного или резольного типа, вводимыми в количестве 30,0–60,0 мас. %, при нагревании до 160–205°C в течение 0,5–10 ч [1].

Авторами [33] разработаны эпоксидные композиции для покрытий, содержащие смесь модифицированной ЭС и 1,0–50,0 мас. ч. отвердителя в виде ФФС или меламинаформальдегидной смолы (МЛФС). Композиции образуют покрытия с повышенными эластичностью, адгезией и водостойкостью.

Получены композиции [34], которые в качестве пленкообразующих содержат диановую ЭС с молекулярной массой $M = 900$ –10 000 с добавкой 5,0–60,0 мас. ч. отвердителя (резольные ФФС). Композиции образуют быстроотверждаемые покрытия с высокой адгезией к металлам.

Обмоточные провода с наружным электроизоляционным слоем получают нанесением лака, представляющего собой раствор смеси 25,0–75,0 мас. ч. ЭС и 25,0–75,0 мас. ч. ФФС с добавкой 5,0–20,0 мас. % имидазольного отвердителя, а также ПАВ, наполнителя и других добавок [35].

В работе [36] приведен способ получения композиции для электроизоляционных покрытий, включающей (мас. ч.): 10,0–30,0 ЭС, 24,0–38,0 ФФС и 36,0–66,0 поливинилацетата.

Для сокращения времени сушки, улучшения физико-механических и электрических свойств покрытий разработана электроизоляционная эмаль [37], включающая ЭС, МЛФС, мочевиноформальдегидную смолу, бутанолизированную ФФС (БФФС), адипиновую и *о*-толуиловую кислоты, пигменты, наполнители и растворители.

Изучены электроизоляционные лаки [38] на основе эпоксиэфиров (ЭЭ) и лаки на основе сополимеров ЭЭ со стиролом. Установлено, что покрытия на основе ЭЭ и их комбинации с крезоло-формальдегидной и МЛФС имеют хорошие физико-механические и электрические свойства.

Разработано покрытие [39] с высокой термо-, влаго- и химстойкостью, которое получают на основе композиций, содержащих в качестве пленкообразующего смесь ПЭФ с молекулярной массой $M > 10\,000$, ЭС с молекулярной массой $M \geq 5000$ и ФФС.

Отверждение ди- и монокарбоновыми кислотами. В результате взаимодействия органических кислот с ЭС происходит отверждение последних при повышенных температурах. В присутствии дикарбоновых кислот этот про-

цесс происходит значительно быстрее, чем при добавлении монокарбоновых кислот. С увеличением молекулярной массы органических кислот повышается эластичность отверждаемых ЭС [1].

Известны [40] термореактивные композиции с низкой температурой горячего отверждения на основе смеси ЭС и поликарбоксилированного отвердителя (поликарбоновые кислоты, их ангидриды).

Отверждение ангидридами дикарбоновых кислот. Наряду с карбоновыми кислотами в качестве отвердителей ЭС используют ангидриды дикарбоновых кислот. Обусловлено это тем, что при реакции спиртовых групп смолы с ангидридами кислот в отличие от моно- и дикарбоновых кислот не происходит выделения воды и образования побочных продуктов [1].

Разработан высококачественный отвердитель ЭС [41], представляющий собой диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты.

Предложен способ получения эпоксидных композиций ангидридного отверждения [42] с добавкой аддукта полибутадиена и малеинового ангидрида (МА). Такие композиции отверждают сначала при 80–120°C, а затем доотверждают при 200–300°C с образованием конечного продукта с повышенными механическими свойствами и $T_{\text{стекл}} = 250$ –350°C.

Известна термоотверждаемая композиция [43] для электроизоляционных покрытий, которая имеет следующий состав (мас. %): 10,0 ЭС, 2,0–40,0 эпоксилизованного поли-1,2-бутадиена, 1,0–10,0 мономера (диметилстирол или (мет)-акриловая кислота) и 10,0–50,0 МА.

Описан способ отверждения ЭС ангидридом карбоновой кислоты [44] в присутствии ускорителя отверждения, полученного реакцией имидазола или его производного и органического эфира борной кислоты.

Электроизоляционная композиция [45] содержит (мас. %): 10,0 пленкообразующего (смесь 3,0 диановой и 7,0 циклоалифатической ЭС), 20,0 неорганического наполнителя, 0,5 неорганического диспергатора, 40,0 МА и 0,2 комплексобразующего соединения, остальное – растворитель.

В качестве отвердителей ЭС могут применяться фталевый, хлорэндиковый, метилтетрагидрофталевый, тетрагидрофталевый ангидриды и их смеси [1].

Так, разработаны электроизоляционные эпоксидные эмали для резисторов [46], содержащие отвердитель в виде дисперсии фталевого ангидрида в скипидаре (20,0% скипидара). После отверждения при 160,0°C покрытие имело прочность на пробой 750 В (для слоя толщиной 0,1 мм).

Известны эпоксидные композиции [47] для электроизоляционных покрытий, в состав кото-

рых входят (мас. %): 77,0 ЭС Эпикот 828; 23,0 ЭС ДУО22; 53,0 метилтетрагидрофталевого ангидрида; 35,0 метилэндометилентетрагидрофталевого ангидрида; 0,1 соли 2-этил-4-метилимидазол с 2-этилгексановой кислотой. Композиция отверждается за 25 мин при 140°C, имеет теплостойкость 108°C и $\rho_v = 6 \cdot 10^2$ (Ом · см)/100°C.

Автором [48] разработана полимерная композиция электроизоляционного назначения, состоящая из диановой ЭС марки ЭД-20, олигоэфируретана с концевыми фурановыми циклами и МА в качестве отвердителя.

Однако большая летучесть, токсичность и высокая реакционная способность МА, обуславливающая относительно малую жизнеспособность клеев и компаундов, а также повышенная температура плавления некоторых других твердых ангидридов (фталевого, тримеллитового и т. д.) являются нежелательными свойствами. Кроме этого, твердые ангидриды плохо растворяются в органических растворителях и эпоксидных олигомерах, поэтому чаще всего их используют в производстве порошковых красок, а в лаковых композициях их применяют редко.

Из твердых ангидридов целесообразно использовать тримеллитовый и пиромеллитовый ангидриды, придающие отвержденным материалам высокую термостойкость. С целью улучшения совместимости отвердителя с лаковой композицией из этих ангидридов получают аддукты с гликолями. Аддукты являются смолообразными продуктами, легко растворяющимися в органических растворителях [36].

Разработка жидких отвердителей (метилтетрагидрофталевого, метилэндикового и додецилентарного ангидридов) позволила значительно расширить области применения отвердителей ангидридного типа [36].

Отверждение терпеноидными смолами. Несмотря на то что в научной литературе недостаточно данных о применении терпеноидных смол (канифоли, таллового пека, канифольномалеиновых аддукта (КМА), терпеномалеинового аддукта (ТМА) и канифольнофумарового аддукта (КФА)) для отверждения ЭС, благодаря своим разнообразным ценным пленкообразующим и физико-химическим свойствам они могут быть с успехом использованы при разработке новых рецептур термоотверждаемых композиций.

Так, в работе [49] приводятся сведения о применении в качестве отвердителей для ЭС диаминов этоксилированного таллового масла, что значительно улучшает антикоррозионные свойства покрытий для металлов.

По данным работ [50] известен способ получения лаковой композиции, который заклю-

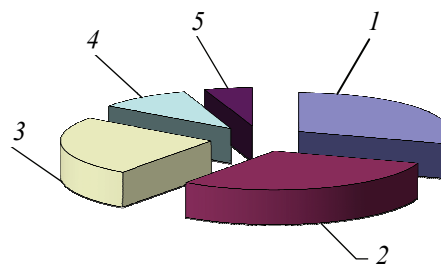
чается в добавлении ЭС к аддукту МА и таллового пека. Аддукт получают нагреванием смеси МА и пека при 150–250°C. ЭС используют предпочтительно с $M < 1000$.

Была исследована возможность использования аддуктов МА и смоляных кислот канифоли [51] для отверждения лаков горячей сушки на основе ЭС. Полученные лаки имели хорошие механические свойства и были стойкие к агрессивным агентам. Установлено, что диэлектрические свойства лучше у лаков, полученных на основе низкомолекулярных ЭС.

Известна композиция, представляющая собой смесь канифольнофумаровых аддуктов с ЭС в растворителе [52]. Полученные покрытия могут быть использованы для защиты металла, бумаги, древесины и др.

Таким образом, как видно из обзора, разработан широкий ассортимент эпоксидных материалов для электротехнической промышленности.

Графическое изображение обобщенного группового состава термоотверждаемых композиций представлено на рисунке.



Графическое изображение обобщенного группового состава термоотверждаемых композиций
1 – ЭС; 2 – отвердитель; 3 – растворитель;
4 – пластификатор; 5 – неорганический наполнитель

В зависимости от применяемых ЭС и отвердителей можно получать термоотверждаемые покрытия с широким диапазоном физико-механических, электрофизических и адгезионных свойств.

На наш взгляд, для этих целей наиболее перспективными являются смолы ТМС (или аддукты ТМА).

Доступность, высокая реакционная способность (наличие ангидридных групп), низкая летучесть, хорошие пленкообразующие свойства, повышенные диэлектрические свойства, растворимость во многих органических растворителях, совместимость с ЭС, хорошая адгезия ко многим материалам, высокая термостойкость делают смолы ТМС весьма перспективными для использования в термоотверждаемых композициях.

Зарубежными [53–57] и отечественными [58] авторами разработаны способы получения смол ТМС из скипидаров соответственно в присутствии катализаторов: салициловой кислоты, H_3PO_4 , йода и H_2O .

Согласно работе [58], смолы ТМС – это многокомпонентные системы, представляющие собой сплав моно- (аддукт α -фелландрена, α -терпенена, 2,4-*n*-ментадиена и 3,8(9)-*n*-ментадиена) и диаддуктов терпеновых углеводородов скипидара с МА.

В табл. 1 приведен количественный состав и физико-химические свойства смол ТМС, полученных по способу [57, 58].

Таблица 1

Количественный состав и физико-химические свойства терпеномалеиновых смол

ТМС, полученная по способу	Массовая доля аддукта, %		Физико-химические свойства	
	моно-аддукт ТМС	диаддукт ТМС	T_p , °C	КЧ, мг КОН/г
[57]	85	15	45	314
[58]	40–43	57–60	65–70	320

Как видно из данных табл. 1, состав и физико-химические свойства смол ТМС зависят от катализатора, в присутствии которого происходит взаимодействие терпеновых углеводородов скипидара с МА.

Так, такие катализаторы, как I_2 [57], смещают реакцию диенового синтеза в область получения моноаддуктов.

При этом наблюдается снижение температуры размягчения T_p и кислотного числа КЧ у получаемых смол ТМС. Катализатор типа H_2O смещает реакцию диенового синтеза в область получения диаддуктов с соответствующим повышением T_p и КЧ.

Поэтому очевидно, что термоотверждаемые композиции на основе таких смол ТМС, полученных по способам [57, 58] (из-за различного их группового состава), будут образовывать покрытия с различными физико-механическими свойствами, что может затруднять их дальнейшее применение в электротехнической промышленности. К тому же, согласно литературным данным, этот вопрос (влияние состава смол ТМС на свойства получаемого термоотверждаемого покрытия) не изучался.

Так, авторами [53–56] предложены композиции с использованием аддукта ТМА, полученного в присутствии катализатора H_3PO_4 . Композиции при термоотверждении давали лаки, которые обладали низкими показателями: твердости, диэлектрических свойств, адгезии к металлам и механической прочности. Поэтому

они не нашли применения в электротехнической промышленности.

Для устранения указанных недостатков авторами [59–61] были проведены исследования и разработаны рецептуры термоотверждаемых композиций с использованием модифицированных смол ТМС (МТМС).

В табл. 2 приведены рецептуры термоотверждаемых композиций и физико-механические свойства лаковых покрытий на их основе.

Таблица 2

Получение и физико-механические свойства лаковых покрытий

Состав термоотверждаемой композиции, мас. %			Эксплуатационные свойства	
Э-40	МТМС	ДФФ	$U_{пр}$, кВ	σ , усл. ед.
Лаковое покрытие, полученное с использованием исходной ТМС				
38	38	4	3,5	24
ЛА-6 (ТМС, модифицированная 1,5 мас. % ZnO, $T_{реакц} = 190 \pm 5^\circ C$; $T_p = 70,0^\circ C$, КЧ = 310,0 мг КОН/г; частично содержит резинаты Zn) [60]				
38	38	4	4,0	60
ЛА-6Г (ТМС, модифицированная 3,0 мас. % ацетата цинка и 4,0 мас. % глицерина, $T_{реакц} = 190–220 \pm 5^\circ C$; $T_p = 82,0^\circ C$, КЧ = 160,0 мг КОН/г; частично содержит резинаты Zn и сложные эфиры глицерина) [61]				
54	22	4	6,1	100
ГОСТ 21428–75			3,0	40

Примечание: составы термоотверждаемых композиций приведены без растворителя.

Эксплуатационные свойства лаковых покрытий изучались на медной проволоке (диаметр 0,5 мм, интервал эмалирования 430/470°C, скорость эмалирования 20 м/мин, толщина покрытия 0,04 мм).

Как видно из данных табл. 2, лаки, полученные с использованием МТМС, по эксплуатационным свойствам превышают аналогичные характеристики лаков, полученных с использованием исходной ТМС. Лак ЛА-6, полученный с использованием ТМС с оптимальной глубиной химического модифицирования 1,5 мас. % ZnO , обладает высокими показателями: пробивного напряжения $U_{пр} = 4,0$ кВ и механической прочности (количество двойных ходов иглы) $\sigma = 60$ усл. ед.

Лак ЛА-6Г, полученный с использованием ТМС с оптимальной глубиной химического модифицирования 3,0 мас. % ацетата цинка и 4,0 мас. % глицерина, обладает наиболее высокими показателями: $U_{пр} = 6,1$ кВ и $\sigma = 100$ усл. ед.

Как показали испытания, по основным показателям лаки ЛА-6 и ЛА-6Г значительно превосходят требования ГОСТ 21428–75.

Поэтому очевидно, что не менее важным направлением исследований является изучение влияния химического модифицирования смол ТМС на эксплуатационные свойства разрабатываемых термоотверждаемых композиций.

Так же следует отметить, что актуальными являются исследования влияния эпоксидных смол (различной молекулярной массы), отличающиеся содержанием функциональных гидроксильных групп, на эксплуатационные свойства термоотверждаемых композиций.

Поэтому для создания новых лаковых покрытий с широким диапазоном эксплуатационных свойств целесообразно:

- исследовать влияние количественного и качественного состава (моно- и диаддуктов) ТМС на физико-механические (диэлектрика, термостабильность, механическая прочность, адгезия) свойства получаемых покрытий;

- разработать высокоэффективные отвердители на основе смол ТМС, химически модифицированные азот-, кислород- и металлсодержащие соединения, обладающие повышенными диэлектрическими и физико-химическими свойствами, термостабильностью, для улучшения эксплуатационных свойств лаковых покрытий;

- установить корреляцию: молекулярная структура ЭС – эксплуатационные свойства защитных покрытий меди при их отверждении разработанными отвердителями;

- установить корреляцию между химическим строением новых терпеноидных смол и эксплуатационными свойствами получаемых термоотверждаемых лаков;

- разработать рецептуру, технологию и расширить область применения термоотверждаемых лаковых композиций.

Заключение. Как видно из литературного обзора, разработан широкий ассортимент эпоксидных материалов для электротехнической промышленности. В зависимости от применяемых эпоксидных смол и отвердителей можно получить термоотверждаемые покрытия с широким диапазоном физико-механических, электрофизических и адгезионных свойств.

Наиболее распространенными отвердителями эпоксидных смол являются амины, изоцианаты, кислоты и ангидриды дикарбоновых кислот.

Терпеноидные продукты представлены классом кислот и их ангидридов. Наличие в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли и скипидара, а также возможности их переработки во вторичные продукты на ОАО «Лесохимик» и других предприятиях химического профиля делают актуальными исследования по созданию новых эффективных терпеноидных продуктов и термоотверждаемых композиций на их основе.

Литература

1. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1966. 768 с.
2. Chem J. Some results of studying on epoxy powder coating. Part II // Tap chi hoa hoc. 1998 (36). No. 3. P. 73–76.
3. Электроизоляционные клеящие лаки: а. с. 202436 ЧССР, МКИ С 09 D 5/25 / Milatek Milan, Appel Jan, Achberger Silvester. № 328-79; заявл. 16.01.79; опубл. 01.06.83 // РЖ Хим. 1984. № 1. С. 152.
4. Провода с плавкой электроизоляцией и намоточные изделия из нее: пат. 60-161466 Япония, МКИ С 09 D 5/25, С 09 D 3/58 / Камиока Исау, Миякэ Масаёси, Фукухара Масааки; заявитель Сумитомо дэнки когё к.к. № 59-16839; заявл. 30.01.84; опубл. 23.08.85 // РЖ Хим. 1986. № 16. С. 276.
5. Композиция для противокоррозионных покрытий: пат. 2155783 РФ, МПК7 С 09 D 5/08, С 09 D 163/02 / Е. П. Кулагин, В. А. Войтович, А. Н. Трофимов; заявитель Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности, Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет. № 98118904/04; заявл. 13.10.98; опубл. 10.09.2000 // Офиц. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 2000. № 25. С. 321.
6. Антипирен-наполнитель для эпоксидных композиций и эпоксидная композиция: пат. 2096367 РФ, МПК6 С 04 В 22/06, С 04 В 26/14, С 04 В 11/20 / С. В. Баженов [и др.]. № 94011394/03; заявл. 01.04.94; опубл. 20.11.97 // Офиц. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 1997. № 32. С. 241.
7. R. C. Adams. Возобновляемые алкиды на основе тримеллитового ангидрида и изофталевой кислоты // Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. № 7–8. С. 30–31.
8. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2076888 РФ, МПК6 С 09 D 5/08, С 09 D 163/00, С 09 D 191/00 / Г. С. Стакроцкий, Ю. П. Лосев; заявитель Многоотраслевое научно-техническое предприятие «Чонир». № 93035236/04; заявл. 06.07.93; опубл. 10.04.97 // Офиц. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 1997. № 10. С. 147.

9. Эпоксидные покрытия, отвержденные аддуктами / О. Н. Скороходова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1998. № 6. С. 3–4.
10. Отвердители для водных дисперсий эпоксидных смол: заявка 4303562 ФРГ, МКИ5 С 08 G 59/40 / Dreischhoff Dieter, Geisler Jorg-Peter, Godau Glaus; заявитель Hoechst AG. № Р43035620; заявл. 08.02.93; опубл. 18.08.94 // РЖ Хим. 1995. № 22. С. 172.
11. Электроизоляционная порошковая композиция: а.с. 1775448 СССР, МКИ5 С 09 D 163/02 / Н. А. Михайлова, В. Ф. Смирнов, М. В. Шашкова; Ленингр. НПО «Позитрон». № 4750607105; заявл. 19.10.89; опубл. 15.11.92 // РЖ Хим. 1993. № 10. С. 115–116.
12. Смехов Ф. М., Вайсбурд Р. Р., Еселев А. Д. Использование третичного амина в качестве отвердителя эпоксидных лакокрасочных материалов // Прогрессивные лакокрасочные материалы и их применение: материалы семинара. 1990. С. 97–102.
13. Термоотверждающаяся изоляционная полимерная паста: пат. 4942190 США, МКИ5 С 08 L 63/02, С 08 K 3/34, С 08 K 3/22, С 08 K 3/08 / Murayama Masakazi, Kimura Ken, Nakayima Hiroyuki; заявитель Mitsubichi Denki k.k. № 262937; заявл. 21.10.88; опубл. 17.07.90 // РЖ Хим. 1991. № 18. С. 120.
14. Способ получения электроизоляционного лака для пропитки: пат. 96605 CPP, МКИ4 С 08 G 63/11, Н 01 В 3/40 / Budulescu George Dan, Tarko Laszlo, Pascal Emil; заявитель Ins. de Cercetari Elektrotehnike. № 125332; заявл. 11.11.86; опубл. 21.02.89 // РЖ Хим. 1990. № 3. С. 49.
15. Способ получения пропиточного электроизоляционного эпоксидного лака: пат. 96214 CPP, МКИ С 08 L 63/02, С 08 G 59/54 / Irunca Hibal, Tatuclu Steluta, Sandu Ana; заявитель Intreprinderea de Cabluri si Materiale Electroizolante. № 124819; заявл. 22.09.86; опубл. 21.11.88 // РЖ Хим. 1990. № 4. С. 108.
16. Пропиточный лак и способ его получения: пат. 94665 CPP, МКИ4 С 08 L 63/00 / Tatuclu Steluta, Irunca Mihai; заявитель Intreprinderea de Cabluri si Materiale Electroizolante. № 122368; заявл. 27.02.86; опубл. 30.05.88 // РЖ Хим. 1989. № 14. С. 217.
17. Композиции для термостойких электроизоляционных покрытий: заявка 59-189174 Япония, МКИ С 09 D 3/8, С 08 K 3/40 / Гото Такэо, Янагисава Кэнъити; заявитель Сумитомо Бэкурайто к.к. № 58-63002; заявл. 12.04.83; опубл. 26.10.84 // РЖ Хим. 1985. № 18. С. 196.
18. Электроизоляционная композиция: а. с. 1072105 СССР, МКИ Н 01 В 3/40 / Н. П. Алишева, Б. Д. Ваксер, З. М. Гуревич и др.; Ленингр. электромашиностр. объединение «Электросила» им. Кирова. № 3480777; заявл. 02.08.82; опубл. 05.11.84 // РЖ Хим. 1985. № 5. С. 70.
19. Способ получения электроизоляционного состава: а. с. 371618 СССР, МКИ Н 01 В 3/40 / И. С. Охрименко, В. С. Шибанович, А. Д. Яковлев [и др.]. № 47-49305; заявл. 15.08.69; опубл. 17.04.73 // РЖ Хим. 1974. № 4. С. 371.
20. Эпоксидные покрытия с высокими электроизоляционными и защитными свойствами / Б. П. Казанцева [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. № 6. С. 26–28.
21. Термоотверждающийся порошкообразный материал из гуанамина и эпоксидной смолы для покрытий: пат. 277630 Австралия, С 08 g, С 09 d, В 01 y / Peerman Dwight Elesworth; заявитель General Mills, Ins. № 327703; заявл. 11.04.63; опубл. 05.09.67 // РЖ Хим. 1969. № 1. С. 30.
22. Способ получения изоляционных покрытий из полиэфирных и эпоксидных смол: пат. 119941 ЧССР, Н 02 К / Nevesely Vlastuslav, Zapalska Milah, Radkova Marie. № 971167; заявл. 09.12.64; опубл. 15.09.64 // РЖ Хим. 1968. № 11. С. 167.
23. Эпоксиминовые соединения на основе диглицидиловых эфиров циклогексилдиметанола, восстанавливаемые водой: пат. 5310770 США, МКИ5 С 08 K 3/20, С 08 G 59/44, С 08 G 59/50, С 08 G 65/00 / W. J. DeGooyer, G. A. Roy; заявитель Hi-Tek Polimers. № 998835; заявл. 30.12.92; опубл. 10.05.94 // РЖ Хим. 1994. № 5. С. 37.
24. Орлова О. В., Фомичева Т. Н. Технология лаков и красок: учеб. для техникумов. Москва: Химия, 1990. 384 с.
25. Электроизоляционный лак для эмаль-проводов: пат. 2111994 РФ, МПК6 С 09 D 5/25 / М. С. Федосеев, А. А. Спиридонов, В. Д. Сурков; заявитель Институт технической химии Уральского отделения РАН. № 95122362/04; заявл. 26.12.95; опубл. 27.05.98 // РЖ Хим. 1998. № 14. С. 256.
26. Электроизоляционный лак на основе жидких олигомеров / М. С. Федосеев [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1996. № 2–3. С. 14, 48.
27. Лазовенко А. Н., Коршунова Т. П., Смирнова Н. Ю. Повышение защитных свойств покрытий лаком КЧ-0125 путем его химической модификации // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Лакокрасочные материалы и их применение – 97»: тезисы докл. науч.-практ. конф. Москва, 1997. С. 43.
28. Электроизоляционные лаки: заявка 59-179668 Япония, МКИ С 09 D 3/58, С 09 D 3/49 / Окунаяма Тэру; заявитель Тосиба Кэмикару к.к. № 58-53964; заявл. 31.03.83; опубл. 12.10.84 // РЖ Хим. 1985. № 17. С. 234.

29. Лаки для эмалирования проводов: пат. 55-4153 Япония, С 09 D 5/25, С 09 D 3/49 / Окубо Нариёси, Сирабата Исалеу; заявитель Фурукава дэнки когё к.к. № 46-40829; заявл. 08.06.71; опубл. 29.01.80 // РЖ Хим. 1981. № 3. С. 119.
30. Кадурина Т. И., Лобок С. И. Эпоксиполиуретановая эмаль с высоким содержанием сухого остатка для противокоррозионной защиты // Лакокрасочные материалы и их применение. 1994. № 7. С. 3–4.
31. Композиции для влаго- и ударостойких эластичных электроизоляционных покрытий: пат. 58-136667 Япония, МКИ С 09 D 5/40, С 09 D 3/72 / Цуття Ясуюки, Такао Дзюн; заявитель Ниппон Пэйнто к.к. № 57-18093; заявл. 06.02.82; опубл. 13.08.83 // РЖ Хим. 1984. № 16. С. 182.
32. Электроизоляционный лак: пат. 64756 ПНР, С 09 d 5/24 / Kubala Stefania, Nieroda Berrard, Smoczynski Jozef; заявитель Ins. Badawczo-Proektowy Przemysly Fard I Lakierow. № 288208; заявл. 21.08.68; опубл. 15.05.72 // РЖ Хим. 1973. № 14. С. 97–98.
33. Эпоксидные композиции для покрытий: заявка 2311578 Япония, МКИ5 С 09 D 163/00 / Такэда Ясусоки; заявитель Асахи касэй к.к. № 131554; заявл. 26.05.1989; опубл. 27.12.1990 // РЖ Хим. 1990. № 21. С. 603–608.
34. Композиции для покрытий: заявка 21773 Япония, МКИ5 С 09 D 163/00 / Сэридава Тору, Такэда Ясусоки; заявитель Тото касэй к.к. № 63-4800; заявл. 29.02.88; опубл. 08.01.90 // РЖ Хим. 1990. № 2. С. 733–737.
35. Обмоточные провода с самосплавляющимся покрытием: заявка 61-60761 Япония, МКИ С 09 D 3/58, С 09 D 5/25 / Нанба Садао; заявитель Мицубиси дэнки к.к. № 59-183062; заявл. 31.08.84; опубл. 28.03.86 // РЖ Хим. 1987. № 13. С. 296.
36. Electrical insulativity composition comprising an epoxy resin, a phenolic resin and a polyvinyl acetal resin in combination: пат. 4277534 США, МПК В 32 В 15/02, В 32 В 15/08, Н 01 В 3/36, Н 01 В 3/40, Н 1 В 3/42 / Ralph G. Flowers; заявитель General Electric Company. № 103080; заявл. 12.12.79; 07.07.81 // Official Gazette of the United States patent and trademark office. 1981. Vol. 1008, No. 1. P. 291–292.
37. Электроизоляционная эмаль: а. с. 732338 СССР, С 09 D 3/58, С 09 D 5/25 / С. А. Меркушева, Л. Я. Дягилева, Г. В. Гавриленко. № 240515; заявл. 16.09.76; опубл. 05.05.80 // РЖ Хим. 1980. № 24. С. 321.
38. Vo Phien, Le Thanh Long, Le Thi Luc Электроизоляционные лаки на основе сополимера эпоксиэфира со стиролом высыхающие при невысоких температурах // Ноа хос. 1979 (17). No. 2. P. 4–10.
39. Электропровода с электроизоляционным покрытием: пат. 50-39832 Япония, Н 01 В 3/42 / Мики Йосукэ, Асано Набуёки, Кавагути Мунэтака; заявитель Сумитало дэнки когё к.к. № 46-93798; заявл. 22.11.71; опубл. 19.12.75 // РЖ Хим. 1981. № 6. С. 299.
40. Curable resin composition: заявка 1041115 ЕПВ, МПК7 С 08 L 63/00 / Tomizaki Yasuhiro; заявитель Kansai Paint Co. № 00106083.9; заявл. 30.03.2000; опубл. 04.10.2000 // РЖ Хим. 2001. № 3. С. 469.
41. B. Doone, R. Tait, A. Glaze Functional coatings: BTDA the high performance curing agent // Surface Coat. Int. 1999. No. 7. P. 348–349.
42. Anhydride-hardened epoxy resin with polybutadiene-maleic anhydride adduct: пат. 5629379 США, МКИ6 С 08 L 63/00 / J. D. Harper. № 540132; заявл. 06.10.95; опубл. 13.05.97 // Official Gazette of the United States patent and trademark office. 1997. Vol. 1198, No. 2. С. 1178.
43. Термоотверждающаяся композиция для электроизоляционных покрытий: заявка 52-132099 Япония, С 08 G 59/42 / Мураноуэ Сигэру, Курияма Кадзую; заявитель Диниппон инки кагару когё к.к. № 51-48407; заявл. 30.04.76; опубл. 05.11.77 // РЖ Хим. 1978. № 22. С. 81.
44. Способ отверждения эпоксидной смолы: пат. 49-20918 Япония, С 08 g 30/12 / Нисидзакки Сюньитиро, Фукусима Дзиро, Камицу Сирото; заявитель Мицубиси дэнки когё к.к. № 49-48357; заявл. 04.11.71; опубл. 20.12.74 // РЖ Хим. 1981. № 18. С. 202.
45. Электроизоляционные полимерные композиции: заявка 54-40857 Япония, С 08 L 63/00 / Мори Хан, Кагава Йосихиро, Камицу Хирото; заявитель Токё Сибатура дэнки к.к. № 52-106237; заявл. 06.09.77; опубл. 31.03.79 // РЖ Хим. 1980. № 3. С. 204.
46. Sposob wytwarzania emalie elektrozolacyjnych stosowanych jako powtorki ochronne rezystorow warstwowych statycznych na bazis dianowych zywic c haydowych: пат. 159570 Польша, МКИ5 С 08 G 59/42, С 09 D 5/25 / Specjal Zygmunt, Szeza Wieslaw, Gajewski Marian i inne; заявитель Politechnika Slawska im. W. Pstruwskiego Centrum Naukowo-Produkcyjne Mikroelektroniki Hybrydowez im Rezytorow Krakowskie Zakfadij Electroniczne. № 277197; заявл. 13.01.89; опубл. 31.12.92 // НКИ 214/65. С. 5.
47. Эпоксидные композиции для электроизоляционных покрытий: заявка 57-190018 Япония, МКИ С 08 G 59/68, С 08 G 59/42 / Накахара Такэси, Милдзима Хироси; заявитель Хитати Касэй к.к. № 56-76187; заявл. 19.05.81; опубл. 22.11.82 // РЖ Хим. 1984. № 21. С. 583.

48. Николаев В. Н. Полимерная композиция электроизоляционного назначения // Пластические массы. 1988. № 8. С. 60.
49. Эпоксидные системы ингибирования коррозии, включающие этоксилированные сшивающие агенты: пат. 5936059 США, МПК6 С 08 G 59/00 / Gene H. Zaid; заявитель Jacam Chemical Partners. № 08/919943; заявл. 29.08.97; опубл. 10.08.99 // РЖ Хим. 1999. № 9. С. 204.
50. Лаковая композиция: пат. 14278 Япония, МКИ С 09 D 5/40, С 09 D 3/72 / Цуття Ясуюки, Такао Дзюн; заявитель Ниппон Пэйнто к.к. № 60-28093; заявл. 06.02.97; опубл. 13.08.98 // РЖ Хим. 1998. № 16. С. 182.
51. Lakiery piecowe z zywic epoksydowych I bezwodnikow kwasowych-pochodnych kwasow zywnych kalafonii / Penczek K. [et al.] // Polimery tworzc wielkoczaszeczki. 1970. № 11–12 (15). S. 595–598.
52. Reaction products of rosin-fumaric acid adducts and alkyl oxides: пат. 3541134 США, МПК С 07 с 69/74 / J. B. Class; заявитель Hercules Incorporated. № 566460; заявл. 20.07.66; опубл. 17.11.70 // РЖ Хим. 1970. № 15. С. 95.
53. Способ получения аддукта Дильса – Альдера: пат. 125622 ПНР, МКИ С 09 F 1/04 / Matynia T.; заявитель Un. Marii Curie-Sklodowskiej. № 229127; заявл. 03.01.81; опубл. 31.03.84 // РЖ Хим. 1985. № 6. С. 70.
54. Method of obtaining a hardener for epoxy resins: пат. 129726 ПНР, МКИ С 08 K 5/10 / M. Tadeusz; заявитель Univ. M. Sklodowskiej. № 19820238972; заявл. 12.09.83; опубл. 30.06.84 // РЖ Хим. 1984. № 12. С. 69.
55. Matynia T. Аддукты Дильса – Альдера в качестве отвердителей эпоксидных смол // J. Appl. Polym. Sci. 1980. Vol. 25, No. 1. P. 1–13.
56. Matynia T. Аддукты Дильса – Альдера терпеновых углеводородов в качестве продуктов для синтеза отверждающих агентов и эпоксидных смол // Polimery. 1980. Vol. 25, No. 6–7. P. 227–230.
57. Process for the preparation of terpene-maleic anhydrides containing less 15% di-adduct: пат. 4055576 США, МПК С 07 D 307/89 / R. W. Schlunz, C. B. Davis; заявитель Arizona Chemical Company. № 678083; заявл. 19.04.76; опубл. 25.10.77 // РЖ Хим. 1978. № 13. С. 233.
58. Проневич А. Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Бел. гос. технол. ун-т. Минск, 1999. 22 с.
59. Ключев А. Ю., Шляшинский Р. Г. Получение и исследование свойств термоотверждаемых лаков // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1996. № 2. С. 100–104.
60. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2017771 РФ, МКИ С 09 D 5/08, С 09 D 163/02, С 09 D 155:04 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Институт физико-органической химии АН БССР, Уренский лесохимический завод. № 4954424/05; заявл. 29.04.91; опубл. 15.08.94 // Офици. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 1994. № 15. С. 79.
61. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 1103 Респ. Беларусь, МКИ С 09 D 163/02, С 09 D 5/08, (С 09 D 163/02, 153:04) / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Химико-технологический центр АН Беларуси. № 1852 А; заявл. 31.03.94; опубл. 14.03.96 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1996. № 1. С. 124.

References

1. Nikolaev A. F. *Sinteticheskie polimery i plasticheskie massy na ih osnove* [Synthetic polymers and plastics on their basis]. Moscow: Chemistry Publ. 1966. 768 p.
2. Chem J. Some results of studying on epoxy powder coating. Part II. *Tap chi hoa hoc*, 1998 (36), no. 3, pp. 73–76.
3. Milatek Milan, Appel Jan, Achberger Silvester. The electroinsulating gluing varnishes. Author's certificate ChSSR, no. 202436, 1984.
4. Kamioka Isau, Miyake Masayosi, Fukukhara Masaaki. Wires with fusible electrical insulation and coil-processing products from it. Patent Japan, no. 60-161466, 1986.
5. Kulagin E. P., Voytovich V. A., Trofimov A. N. *Kompozitsiya dlya protivokorroziionnykh pokrytiy* [Composition for anticorrosive coverings]. Patent RF, no. 2155783, 2000.
6. Bazhenov S. V., Naumov Yu. V., Korolchenko A. Ya. *Antipiren-napolnitel dlya epoksidnykh kompozitsiy i epoksidnaya kompozitsiya* [Fire-retarding agent – a filler for epoxy compositions and epoxy composition]. Patent RF, no. 2096367, 1997.
7. Adams R. C. Renewable aldehyde on the basis of trimellitic anhydride and isophthalic acid. *Lakokrashochnyye materialy i ih primenenie* [Paints and varnishes and their application], 1997, no. 7–8, pp. 30–31.
8. Stakrotsky G. S., Losev Yu. P. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokrytiya* [Composition for an anticorrosive covering]. Patent RF, no. 2076888, 1997.

9. Skorokhodova O. N. The epoxy coverings cured by adducts. *Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1998, no. 6, pp. 3–4 (In Russian).
10. Dreischhoff Dieter, Geisler Jorg-Peter, Godau Glaus. Hardeners for water dispersions of epoxies. Demand Germany, no. 4303562, 1995.
11. Mikhaylova N. A., Smirnov V. F., Shashkova M. V. *Elektroizolyatsionnaya poroshkovaya kompozitsiya* [Electroinsulating powder composition]. Author's certificate USSR, no. 1775448, 1993.
12. Smechov F. M., Vaysburd R. R., Eseev A. D. Use of tertiary amine as a hardener of epoxy paints and varnishes. *Progressivnyye lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Progressive paints and varnishes and their application]. Moscow, 1990, pp. 97–102 (In Russian).
13. Murayama Masakazi, Kimura Ken, Nakayima Hiroyuki. The thermocured insulating polymeric paste. Patent USA, no. 4942190, 1990.
14. Budulescu George Dan, Tarko Laszlo, Pascal Emil. A way of receiving an electroinsulating varnish for impregnation. Patent CPP, no. 96605, 1990.
15. Irunca Hibal, Tatucu Steluta, Sandu Ana. Way of receiving an impregnating electroinsulating epoxy varnish. Patent CPP, no. 96214, 1990.
16. Tatucu Steluta, Irunca Mihai. Impregnating varnish and way of its receiving. Patent CPP, no. 94665, 1989.
17. Goto Takeo, Yanagisava Kenjiti. Compositions for heat-resistant electroinsulating covers. Demand Japan, no. 59-189174, 1985.
18. Alisheva N. P., Vakser B. D., Gurevich Z. M. *Elektroizolyatsionnaya kompozitsiya* [Electroinsulating composition]. Author's certificate USSR, no. 1072105, 1985.
19. Okhrimenko I. S., Shibanovich V. S., Yakovlev A. D. *Sposob polucheniya elektroizolyatsionnogo sostava* [The way of receiving electroinsulating structure]. Author's certificate USSR, no. 371618, 1974.
20. Kazantseva B. P. Epoxy coverings with high electroinsulating and protective properties. *Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1997, no. 6, pp. 26–28 (In Russian).
21. Peerman Dwight Elesworth. The thermocured powdery material from a guanamin and epoxy for coverings. Patent Australia, no. 277630, 1969.
22. Nevesely Vlastuslav, Zapalska Milah, Radkova Marie. A way of receiving insulating covers from polyester and epoxies. Patent ChSSR, no. 119941, 1968.
23. W. J. DeGooyer, G. A. Roy. The epoksiamin connections on a basis the diglycidyl of air of a cyclohexanedimethanol restored by water. Patent USA, no. 5310770, 1994.
24. Orlova O. V., Fomichev T. N. *Tehnologiya lakov i krasok* [The technology of varnishes and paints]. Moscow: Chemistry Publ., 1990, 384 p.
25. Fedoseyev M. S., Spiridonov A. A., Surkov V. D. *Elektroizolyatsionnyy lak dlya emal-provodov* [An electroinsulating varnish for enamel wires]. Patent RF, no. 2111994, 1998.
26. Fedoseyev M. S. An electroinsulating varnish on the basis of liquid oligomer. *Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1996, no. 2–3, pp. 14, 48 (In Russian).
27. Lazovenko A. N., Korshunov T. P., Smirnov N. Yu. Increase of protective properties of coverings KCh-0125 by its chemical modification. *Materialy Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konf. "Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye – 97"* [Materials of International scientific-practical conference "Coating materials and application – 97"]. Moscow, 1997, pp. 43 (In Russian).
28. Okunayama Theroux. Electroinsulating varnishes. Demand Japan, no. 59-179668, 1985.
29. Okubo Nariyosi, Sirabat Isaleu. Varnishes for enameling of wires. Patent Japan, no. 55-4153, 1981.
30. Kadurina T. I., Lobok S. I. Epoxypolyurethane enamel with high solids content for anticorrosion protection. *Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1994, no. 7, pp. 3–4 (In Russian).
31. Tsutiya Yasuyuki, Takao Dzyun. Compositions for water and shockproof elastic electroinsulating covers. Patent Japan, no. 58-136667, 1984.
32. Kubala Stefania, Nieroda Berrard, Smoczynski Jozef. Electroinsulating varnish. Patent PNR, no. 64756, 1973.
33. Takeda Yasusoki. Epoxy compositions for coverings. Demand Japan, no. 2311578, 1990.
34. Seridzava Toru, Takeda Yasusoki. Compositions for coverings. Demand Japan, no. 21773, 1990.
35. Nanba Sadao. Obmotochny wires with the self-alloyed covering. Demand Japan, no. 61-60761, 1987.
36. Ralph G. Flowers. Electrical insulating composition comprising an epoxy resin, phenolic resin and a polyvinyl acetal resin in combination. Patent USA, no. 4277534, 1981.
37. Merkusheva S. A., Dyagilev L. Ya., Gavrilenko G. V. *Elektroizolyatsionnaya emal* [Electroinsulating enamel]. Author's certificate USSR, no. 732338, 1980.
38. Vo Phien, Le Thanh Long, Le Thi Luc. Electroinsulating varnishes on the basis of copolymer of an epoksiefir with styrene drying at low temperatures. *Hoa hoc*, 1979 (17), no. 2, pp. 4–10.

39. Mikey Yosuke, Asano Nabuyuki, Kawaguchi Munetaka. Electricity cables with an electroinsulating cover. Patent Japan, no. 50-39832, 1981.
40. Tomizaki Yasuhiro. Curable resin composition. Demand EPV, no. 1041115, 2001.
41. Doone B., Tait R., Glaze A. Functional coatings: BTDA the high performance curing agent. *Surface Coat. Int.*, 1999, no. 7, pp. 348–349.
42. Harper J. D. Anhydride-hardened epoxy resin with polybutadiene-maleic anhydride adduct. Patent USA, no. 5629379, 1997.
43. Muranoue Shigeru, Kuriyam Kadzuya. The thermocured composition for electroinsulating covers. Demand Japan, no. 52-132099, 1978.
44. Nisidzaka Syunjitiro, Fukushima Dziro, Kamitsu Siroto. Way of an curing of epoxy. Patent Japan, no. 49-20918, 1981.
45. Morey Khan, Kagava Yosikhiro, Kamitsu Hiroto. Electroinsulating polymeric compositions. Demand Japan, no. 54-40857, 1980.
46. Specjal Zygmunt, Szeza Wieslaw, Gajewski Marian. *Sposob wytwarzania emalie elektrozolacyznych stosowanych jako powtoki ochronne rezystorow warstwowych statych na bazis dianowych zywic* [A method of manufacturing enamel electroinsulating used as protective coating resistors tiered on basis dian resins]. Patent Poland, no. 159570, 1992.
47. Nakakihara Takesi, Mildzim Hiroshi. Epoxy compositions for electroinsulating covers. Demand Japan, no. 57-190018, 1984.
48. Nikolaev V. N. Polymeric composition of electroinsulating appointment. *Plasticheskie massyi* [Plastics], 1988, no. 8, pp. 60 (In Russian).
49. Gene H. Zaid. Epoxy systems of inhibition of corrosion, the including ethoxyl sewing agents. Patent USA, no. 5936059, 1999.
50. Tsutiya Yasuyuki, Takao Dzyun. Varnish composition. Patent Japan, no. 14278, 1998.
51. Penczek K., Kielska B., Staniak H., Czarnecki C. Stoving varnishes of the epoxy resins and acid anhydride-derived rosin resin acids. *Polimery tworzywa wielkocząsteczkowe* [Polymers plastics macromolecular], 1970, no. 11–12 (15), pp. 595–598.
52. J. B. Class. Reaction products of rosin-fumaric acid adducts and alkyl oxides. Patent USA, no. 3541134, 1970.
53. Matynia T. Way of receiving adduct of Dilsa-Alder. Patent PNR, no. 125622, 1985.
54. Matynia T. Method of obtaining a hardener for epoxy resins. Patent PNR, no. 129726, 1984.
55. Matynia T. Dilsa-Alder's adducts as hardeners of epoxies. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, vol. 25, no. 1, pp. 1–13.
56. Matynia T. Dilsa-Alder's adducts of terpenic hydrocarbons as products for synthesis of the curing agents and epoxies. *Polimery*, 1980, vol. 25, no. 6–7, pp. 227–230.
57. R. W. Schluez, C. B. Davis. Process for the preparation of terpene-maleic anhydrides containing less of 15% of di-adduct. Patent USA, no. 4055576, 1978.
58. Pronevich A. N. *Poluchenie, svoystva i primeneniye terpenomaleinovykh smol* [Receiving, properties and application of terpinolene resin]. Abstract of thesis cand. of tech. sci. Minsk, 1999. 22 p.
59. Klyuev, A. Yu., Shlyashinsky R. G. Receiving and research of properties of the thermocured varnishes. *Vestsi Nats. akad. navuk Belarusi. Ser. him. navuk* [Proceedings of the National academy of sciences of Belarus. Series of chemical sciences], 1996, no. 2, pp. 100–104.
60. Shlyashinsky R. G., Klyuev A. Yu., Izrailev A. E., Bely D. I., Valendo A. Ya., Soldatov V. S., Titov A. I., Erdman A. A., Puyat S. S., Zelenina R. I., Klyuev Yu. P., Andrianov A. V., Antonevich I. V. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokryitiya* [Composition for an anticorrosive covering]. Patent RF, no. 2017771, 1994.
61. Shlyashinsky R. G., Klyuev A. Yu., Turchaninova I. V., Erdman A. A., Stromsky A. S., Titov A. I., Izrailev A. E., Puyat S. S., Bely D. I., Zelenina R. I. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokryitiya* [Composition for an anticorrosive covering]. Patent RB, no. 1103, 1996.

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Клюев Андрей Юрьевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

Козлов Николай Гельевич – доктор химических наук, доцент. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

Латышевич Ирина Александровна – инженер-химик. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Klyuev Andrey Yuryevich – PhD (Engineering), Leading Researcher. Institute of Fiziko-Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

Kozlov Nikolay Gelyevich – DSc (Chemistry), Assistant Professor. Institute of Fiziko-Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

Latyshevich Iryna Aleksandrovna – engineer-chemist. Institute of Fiziko-Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

Поступила 23.02.2016

УДК 678.4.023

Т. Н. Кухта¹, Н. Р. Прокопчук²¹Институт БелНИИС²Белорусский государственный технологический университет**ПОКРЫТИЕ ШИФЕРА ПОРОШКОВЫМИ ПОЛИЭФИРНЫМИ КРАСКАМИ**

Изложена технология получения защитных декоративных покрытий порошковыми полиэфирными красками отечественного производства листов асбестоцементного шифера в производственных условиях ПРУП «Кричевцементношифер». Приведены результаты испытаний шифера с полимерными покрытиями синего, зеленого и бордового цветов на адгезию, морозостойкость, теплостойкость, прочность на истирание, устойчивость к переменным температурам, ускоренное климатическое старение, водостойкость, цветоустойчивость. Показано соответствие комплекса эксплуатационных свойств экспериментальной партии шифера с полимерными покрытиями требованиям СТБ 1118-98.

Ключевые слова: порошковая полиэфирная краска, асбестоцементный шифер, климатическая устойчивость.

T. N. Kuhta¹, N. R. Prokopchuk²¹Institute BelNIIS

Belarusian State Technological University

COATING OF SLATE WITH POWDER POLYESTER PAINTS

The production technology of protective decorative coatings for asbestos-cement boards carried out with the use of powder polyester paints of domestic manufacture is described. The technology was implemented in productive conditions of the Open Joint Stock Company “Krichევcementnošifer”. The results of testing of asbestos-cement boards with polymeric coatings of blue, green and dark-red colours are presented. The testing was carried out for adhesion, frost- and heat-resistance, abrasive resistance, resistance to variable temperatures, accelerated weathering, water-resistance, colour fastness. It is shown that the complex of performance characteristics of the pilot lot of asbestos-cement boards with polymeric coatings corresponds to the requirements of STB 1118-98.

Key words: polyester powder paint, asbestos-cement slate, climatic resistance.

Введение. Среди множества современных кровельных материалов шифер сохраняет значительные позиции по широте применения благодаря своей долговечности и относительно невысокой стоимости. Для привлечения новых потребителей необходимо постоянно повышать его эксплуатационные свойства, поэтому в настоящее время все более широкое распространение получает окрашенный шифер.

Порошковые полимерные краски (ПК) получили широкое применение как современный и высокоэкологичный продукт для создания качественного и долговечного покрытия [1–3]. Преимущества порошковых красок перед жидкими красками [1, 2] позволили технологии порошкового окрашивания получить широкое распространение в промышленности, а порошковым краскам завоевать место на рынке лакокрасочных материалов.

Технологический процесс окраски изделия порошковыми красками состоит из следующих стадий:

- подготовка поверхности (удаление загрязнений, обеспыливание, нанесение грунтовки, предварительная сушка для снижения влажности шифера);

- нанесение слоя порошковой краски на обрабатываемую поверхность;

- формирование пленки покрытия: оплавление, отверждение, охлаждение.

Подготовка поверхности – начальная стадия процесса окраски ПК – в значительной степени определяет его долговечность. При нанесении ПК на плохо подготовленную поверхность (запыленность, наличие посторонних включений) наблюдается быстрое отслаивание ПК как на небольших участках, так и по всей поверхности. Данный этап особенно важен для поверхности шифера, которую необходимо тщательно очистить щетками от пыли и затвердевших кусочков цемента. Затем поверхность обрабатывается грунтовкой или пропиткой. Грунтовки, наносимые на поверхность первым слоем, глубоко проникают в основу (в микротрещины), упрочняют ее, улучшают сцепление с последующим слоем. Кроме того, защищают поверхность шифера от сырости и появления плесени. Обладая связывающими и укрепляющими свойствами, грунтовка предотвращает повреждение базовой поверхности, блокирует действие щелочи и солей, вызывающих высаливание, и способствует увеличению адгезии [4, 5].

Пропитки и грунтовки, применяемые для защиты от воды, глубоко проникают в поры, при высыхании не образуют поверхностной корки, не препятствуют испарению влаги из материала, сохраняют цвет и фактуру поверхности, обладают высокой химической стойкостью, стойкостью к атмосферным воздействиям, безвредны. Наиболее полно перечисленным свойствам соответствуют кремнийорганические соединения.

Влажность асбестоцементных листов шифера составляет 11–12%. Такая влажность асбестоцементного шифера приводит к дефектам при формировании ПК. Поэтому требуется принудительное удаление воды. Сушильные установки (печи) – наиболее распространенный вид оборудования для высушивания изделий.

Чтобы высушить поверхность шифера, необходимо выдержать асбестоцементные листы в течение 1 ч при температуре 170°C.

Перед направлением в окрасочную камеру шифер должен быть охлажден. Это важно, поскольку оптимальная температура детали при нанесении порошка обычно ниже 38°C. Охлаждение производится при температуре окружающей среды.

Порошковые краски наносят на детали электростатическим распылением, либо их погружением в псевдооживленный слой (с электризацией частиц или без нее), либо методом газопламенного распыления [6, 7].

Электростатическое распыление наиболее удобно и обеспечивает лучший контроль толщины покрытия. Оно стало основным методом нанесения покрытий в промышленности. В установке распыления порошок, находящийся в специальном бункере (питателе), приводится в псевдооживленное состояние при помощи сжатого воздуха. Эжектор забирает порошок из бункера и переносит его к распылителю. Пульс управления используется для контроля подачи порошка и воздуха, а также для поддержания параметров распыления. В распылителе порошок сообщается электрический заряд путем ионной бомбардировки в электрическом поле (метод зарядки коронным разрядом) или трением (метод трибостатической зарядки).

Основная часть. Экспериментальная партия листов асбестоцементного шифера с полимерным покрытием была выпущена в производственных условиях ПРУП «Кричевцементношифер».

Предварительную подготовку поверхности подложек асбестоцементного шифера осуществляли следующим образом: обеспыливали, очищали от посторонних включений и на образцы шифера наносили грунтовочные составы:

- кремнийорганический (образец № 1);
- органорастворимый, содержащий силиконовые добавки (образец № 2);

- силан/силаксановая эмульсия (образец № 3);
- на основе полиэфирной смолы (образец № 4);
- на основе эпоксидной и полиэфирной смолы (гибридная) (образец № 5).

На образцы, обработанные жидкими составами (образцы № 1, 2, 3), наносили одностороннее двухслойное покрытие. В случае использования порошковых грунтовок (образцы № 4, 5) краску наносили в один слой электростатическим методом, соблюдая требуемые режимы отверждения.

Для получения полимерного покрытия на асбестоцементных волнистых листах использовали полиэфирные порошковые краски:

- 1) низкотемпературная порошковая краска (синего цвета) с температурой отверждения 140°C;
- 2) высокотемпературная порошковая краска (зеленого и бордового цвета) с температурой отверждения 190°C [3, 8, 9].

Нанесение порошковой краски проводили при нормальной температуре шифера методом электростатического напыления. Листы шифера со слоем порошковой краски направлялись в проходную печь с электрообогревом для формирования покрытия, включающего оплавление слоя порошковой краски с получением пленки.

Отверждение порошковой краски происходит при температуре 190°C в течение 25 мин. При нанесении низкотемпературной порошковой краски формирование пленки происходило при температуре 145°C в течение 20 мин. Полученные покрытия контролировали по внешнему виду поверхности, физико-механическим и эксплуатационным показателям. Внешний вид оценивался посредством визуального осмотра на наличие пузырей, пор, кратеров, потеков, трещин.

Эксплуатационные свойства полимерного покрытия определяли после 140 циклов испытаний на морозостойкость по изменению прочности сцепления (адгезии) полимерного покрытия к асбестоцементному шиферу и прочности при изгибе до и после испытаний (табл. 1). Установлено, что прочность сцепления полимерных покрытий с асбестоцементным основанием на образцах, подвергнутых испытаниям на морозостойкость, составляет от 2,5 до 3,2 МПа и удовлетворяет требованиям СТБ 1118-98 (изменения № 1). Остаточная прочность при изгибе асбестоцементных листов с полимерным покрытием после 140 циклов испытаний на морозостойкость составляет более 90%, что удовлетворяет требованиям СТБ 1118-98 (изменения № 1). Характер разрушения на контрольных образцах – когезионный. После 140 циклов испытания на морозостойкость характер разрушения изменяется и становится адгезионным. Следует отметить, что после 140 циклов

испытаний на морозостойкость изменений внешнего вида (появления трещин, шелушений, изменение цвета) не наблюдается (табл. 1).

Таблица 1

**Результаты испытаний образцов
асбестоцементного шифера
с полимерным покрытием
на морозостойкость (140 циклов)**

Наименование	Прочность сцепления с основанием, МПа		Прочность при изгибе, МПа	
	до испытаний	140 циклов	до испытаний	140 циклов
Низкотемпературная краска, цвет – синий	3,3	3,2	36,7	35,7
Высокотемпературная краска, цвет: – зеленый – бордо	2,9 2,7	2,8 2,5	34,4 33,6	33,9 32,8

Шифер, как и большинство строительных материалов, имеет щелочную природу, поскольку содержит цемент и известь. При этом щелочной характер поверхности может оказывать влияние на полимерное ПК. Выбор предлагаемых пигментов для порошковых лакокрасочных материалов (ЛКМ) из-за высоких температур отверждения достаточно ограничен. Для получения насыщенных цветов необходимо использовать более дорогие пигменты, что сказывается на цене порошкового ЛКМ. Однако следует отметить, что в производстве порошковых красок, в отличие от жидких, отсутствуют операция колерования.

В настоящей работе при выборе цветовой гаммы учитывали наиболее востребованные цвета кровельных покрытий (синий, зеленый, бордо), применяемые в строительстве. Для оценки цветоустойчивости цветного полимерного ПК на асбестоцементном шифере после воздействий светового излучения (искусственное старение) контролировали: цветовое различие ΔE между исходными и облученными образцами; изменение прочности сцепления (адгезию); прочность на истирание (табл. 2).

Испытание на ускоренное климатическое старение полимерного ПК проводили по следующему режиму:

температура в климатической камере	+50°C
относительная влажность воздуха	60%
режим облучения УФ	57,7 Вт/м ²
ИК	730 Вт/м ²
видимый диапазон	320 Вт/м ²

Суммарный интегральный поток оптического излучения от имитационного излучателя S1200 на расстоянии 60 см от источника излучения составил 1107,7 Вт/м². Величина энергии облучения образцов от имитационного излучателя в течение 168 ч составила 670 МДж/м². Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Характеристики полимерного ПК
после ускоренного климатического
старения**

Наименование показателя	Значение показателя
Цветоустойчивость покрытия: – цвет синий	$\Delta a = 1,3947$ $\Delta b = 0,1919$ $\Delta L = 0,1488$ $\Delta E (\Delta a, \Delta b, \Delta L) = 1,47$
– цвет зеленый	$\Delta a = 0,6635$ $\Delta b = 0,0944$ $\Delta L = 0,2924$ $\Delta E (\Delta a, \Delta b, \Delta L) = 1,67$
– цвет бордо	$\Delta a = 1,3947$ $\Delta b = 1,1232$ $\Delta L = 1,0947$ $\Delta E (\Delta a, \Delta b, \Delta L) = 1,64$
Адгезия, МПа. Цвет: – синий – зеленый – бордо	3,3 2,9 2,7
Прочность полимерного покрытия на истирание	Отсутствует нарушение целостности полимерного покрытия

Изменения цвета окрашенного полимерного ПК асбестоцементных листов после ускоренного климатического старения в течение 168 ч не наблюдается. Максимальное цветовое различие ΔE для цветного полимерного ПК составляет от 1,47 до 1,67, что ниже допустимого (ΔE не более 3,0 по СТБ 1118-98).

Испытания на истираемость полимерного ПК асбестоцементных образцов шифера показали, что изменений его внешнего вида не наблюдается. Также отсутствуют изменения внешнего вида полимерного ПК при испытании на устойчивость к воздействиям переменных температур от +60 до –40°C после 10 циклов испытаний. При испытании на стойкость к статическому воздействию воды изменения цвета ПК практически не происходит, цветовое различие ΔE составляет 0,01–0,02. Результаты оценки эксплуатационных свойств асбестоцементных листов с полимерным ПК представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Эксплуатационные свойства
асбестоцементных листов с полимерным ПК**

Наименование показателя, технические требования, характеристики	Значение показателей
1. Внешний вид (координаты цвета и равномерность окраски ΔE (Δa , Δb , ΔL)). Цвет: – синий – зеленый – бордо	1,6114; 1,5618; 1,7986; 1,5680 0,7167; 0,8312; 0,9014; 1,0094 0,8994; 1,0054; 0,9654; 0,2955
2. Толщина покрытия, мкм	165–180
3. Адгезия полимерного покрытия, МПа	3,2–3,6; когезионный характер разрушения по шиферу
4. Морозостойкость 140 циклов: – изменение внешнего вида – адгезия покрытия, МПа – прочность при изгибе, МПа	Отсутствие следов трещин и разрушений 2,1–3,2; адгезионный характер разрушения 32,9–36,8
5. Устойчивость к воздействию переменных температур (от +60 до –40°C) после 10 циклов испытаний по изменению внешнего вида	Отсутствуют изменения внешнего вида полимерного покрытия
6. Прочность цветного покрытия на истирание	Отсутствует нарушение целостности полимерного покрытия
7. Теплостойкость полимерного покрытия при температуре 150°C в течение 2 ч	Отсутствуют изменения внешнего вида полимерного покрытия
8. Цветоустойчивость полимерного покрытия после ускоренного климатического старения в течение 168 ч. Цвет: – синий – зеленый – бордо	ΔE (Δa , Δb , ΔL) = 1,47 ΔE (Δa , Δb , ΔL) = 1,67 ΔE (Δa , Δb , ΔL) = 1,64
9. Стойкость к статическому воздействию воды в течение 24 ч, по изменению внешнего вида. Цвет: – синий – зеленый – бордо	Изменения внешнего вида отсутствуют ΔE (Δa , Δb , ΔL) = 0,02 ΔE (Δa , Δb , ΔL) = 0,01 ΔE (Δa , Δb , ΔL) = 0,02

Полимерные покрытия асбестоцементных листов после ускоренного климатического старения в течение 168 часов являются цветоустойчивыми. Максимальное изменение цветовых характеристик, равномерность окраски для зеленого, синего и цвета бордо находится в пределах от 1,47 до 1,67, что ниже допустимого (не более 3,0 по СТБ 1118-98). Испытания на истираемость полимерного покрытия асбестоцементных образцов шифера с полимерным покрытием показали, что на контрольных и на образцах, подвергнутых испытаниям, изменения внешнего вида полимерного покрытия отсутствуют. Также отсутствуют изменения внешнего вида полимерного покрытия при испытании на устойчивость к воздействиям переменных температур от +60 до –40°C после 10 циклов испытаний. Результаты определения водопоглощения при капиллярном подсосе образцов шифера с полимерным ПК приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Результаты испытаний образцов
асбестоцементного шифера с полимерным ПК
на водопоглощение при капиллярном подсосе**

Образец	Водопоглощение, кг/м ² , за 24 ч	Изменение внешнего вида
Низкотемпературная краска		
Образец № 1	0,053	Изменение внешнего вида отсутствует
Образец № 2	0,054	
Образец № 3	0,055	
Образец № 4	0,040	
Образец № 5	0,0143	
Высокотемпературная краска		
Образец № 1	0,075	Изменение внешнего вида отсутствует
Образец № 2	0,046	
Образец № 3	0,10	
Образец № 4	0,025	
Образец № 5	0,072	
Контрольный образец	0,97	—

В результате исследования установлено также, что наблюдается снижение капиллярной поверхностной пористости у образцов шифера с полимерным ПК по сравнению с контрольным образцом без ПК в 8–10 раз. Воздействие воды не оказывает влияния на внешний вид полимерного ПК.

Выводы. Описан технологический процесс покрытия листов асбестоцементного шифера порошковыми полиэфирными красками в производственных условиях ПРУП «Кричевцементношифер».

Экспериментальная партия листов синего, зеленого и бордо цветов испытана на соответствие требованиям, предъявляемым к лакокрасочным покрытиям этого класса. После испы-

таний на морозостойкость (140 циклов) адгезия полимерных покрытий практически не меняется, остается высокой и составляет 2,5–3,2 МПа; остаточная прочность при изгибе свыше 90%; изменения цвета, появления трещин, шелушений не наблюдается. При ускоренном климатическом старении (энергия облучения 670 МДж/м), воздействии переменных температур от +60 до –40°C (10 циклов) и воды (24 ч) изменения показателей покрытий ниже допустимых СТБ 1118-98 (изменения № 1). Покрытия остаются стойкими в условиях их контакта со щелочной поверхностью асбестоцементного шифера. Водопоглощение при капиллярном подсосе шифера с полимерным покрытием в 8–10 раз ниже, чем без покрытия.

Литература

1. Яковлев А. Д. Порошковые краски. Л.: Химия, 1987. 216 с.
2. Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Климатическая стойкость покрытий из порошковых полиэфирных красок // Материалы, технологии, инструменты. 2013. Т. 18, № 4. С. 76–84.
3. Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Экспресс-метод оценки долговечности покрытий из порошковых красок // Весці НАН Беларусі (сер. фіз-тэхн. навук). 2014. № 1. С. 20–24.
4. Андрищенко Е. А. Светостойкость лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1968. С. 188.
5. Логанина В. И., Ориентликхер Л. П. Сопротивление защитных декоративных покрытий для наружных стен зданий. М.: АСБ, 2002. С. 144.
6. Яковлев А. Д. Порошковые краски. Нанесение покрытий. СПб.: Химиздат, 2004. С. 248.
7. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пэйнт-Медиа, 2004. С. 248.
8. Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Эксплуатационные свойства покрытий из порошковых полиэфирных красок // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 139–146.
9. Prokopchuk N. R., Kukhta T. N. Study of longevity evaluation criteria of polymeric coatings: 4th International conference advanced construction. Kaunas, 2014. P. 92–96.

References

1. Yakovlev A. D. *Poroshkovye kraski* [Powder paints]. Leningrad, Khimiya Publ., 1987. 216 p.
2. Kukhta T. N., Prokopchuk N. R. Weather resistance of coatings of polyester powder of paints. *Materialy, tekhnologii, instrumenti* [Materials, technology, tools], 2013, vol. 18, no. 4, pp. 76–84 (In Russian).
3. Kukhta T. N., Prokopchuk N. R. Express-method of assessing the durability of coatings of powder of paints. *Vestsi Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi (Seryya fizika-tekhnichnykh navuk)* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus (Series of physical and technical sciences)], 2014, no. 1, pp. 20–24 (In Russian).
4. Andryushchenko E. A. *Svetostoykost' lakokrasochnykh pokrytyy* [Light-resistance of paint coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1968. 188 p.
5. Loganova V. I., Orientlikher L. P. *Soprotivlenie zashchitnykh dekorativnykh pokrytyy dlya naruzhnykh sten zdaniy* [The resistance of protective decorative coatings of external walls of buildings]. Moscow, ASB Publ., 2002. 144 p.
6. Yakovlev A. D. *Poroshkovye kraski. Nanesenie pokrytyy* [Powder paints. Coatings technology]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2004. 248 p.
7. Brok T. *Evropeyskoe rukovodstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytyyam* [European guidelines for paints and varnishes]. Moscow, Paint-media Publ., 2004. 248 p.
8. Kukhta T. N., Prokopchuk N. R. The performance properties of coatings of polyester powder of paints. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 139–146 (In Russian).
9. Prokopchuk N. R., Kukhta T. N. Study of longevity evaluation criteria of polymeric coatings. *Materials of the 4th International conference advanced construction*. Kaunas, 2014, pp. 92–96 (In Russian).

Информация об авторах

Кухта Татьяна Николаевна – заведующая отделом полимерных материалов. Институт БелНИИС (220114, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 15 Б, Республика Беларусь). E-mail: kuhta_tatiana@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: n.r.prok@gmail.com

Information about the authors

Kukhta Tat'yana Nikolaevna – Head of the Scientific Research Department of Polymer Materials. Institute BelNIIS (15b, F. Skoriny str., 220114, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kuhta_tatiana@mail.ru

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: n.r.prok@gmail.com

Поступила 23.02.2016

УДК 678.7–036

А. Ф. Мануленко, Л. А. Ленартович, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
И СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Изучено влияние на тепловое старение композиций совместного и отдельного введения в полиэтиленовую матрицу суперконцентратов наполнителей (ADDITIVE 13169, TALC MB, EFPE 1001, VC PE 175) и стабилизаторов (PA10). На образцах композитов, полученных методом литья под давлением, оценена их термостабильность: по динамике изменения деформационно-прочностных свойств в процессе теплового старения; значениям энергии активации термоокислительной деструкции; содержанию карбонильных групп в ИК-спектрах. Разработаны композиции, содержащие суперконцентраты мела (VC PE 175) и талька (TALC MB) и суперконцентрат стабилизатора PA10, обладающие повышенной термостабильностью.

Ключевые слова: суперконцентрат, стабилизатор, наполнитель, термостабильность, полиэтилен, тепловое старение, полимерный композиционный материал

A. Ph. Manylenko, L. A. Lenartovich, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**THE INFLUENCE OF MASTERBATCHES OF FILLERS
AND STABILIZERS ON POLYETHYLENE'S THERMOSTABILITY**

The article presents the influence of joint and separate introduction of fillers (ADDITIVE 13169, TALC MB, EFPE 1001, VC PE 175) and stabilizers (PA10) masterbatches on the thermal aging of polyethylene's composites. It was estimated the thermal stability of polyethylene compositions by determining dynamics change of strength properties during thermal aging. The activation energy of thermal oxidative degradation of polyethylene compositions was calculated. The content of carbonyl groups in the IR spectra was determined. Compositions with high thermal stability containing masterbatches chalk (VC PE 175) and talc (TALC MB) and masterbatch stabilizer PA10 were developed.

Key words: masterbatch, stabilizer, filler, thermostability, polyethylene, heat aging, polymer composite material

Введение. В настоящее время широкое применение нашли композиционные материалы на основе полимеров. Такие материалы обладают целым рядом преимуществ по сравнению с ненаполненными пластмассами. Они сочетают в себе несколько компонентов, обладающих определенными свойствами, а совместное их действие отражается в возникновении синергетического эффекта [1]. Однако наполненные полимерные материалы так же, как и чистые полимеры, подвержены отрицательному воздействию различных внешних факторов: температуры, солнечного света, радиации, кислорода воздуха. Поэтому возникает необходимость в стабилизации таких композитов. Вопросы наполнения и стабилизации полимеров в отдельности хорошо изучены. При создании композиций, содержащих два и более компонента, иногда происходит ухудшение характеристик изделий за счет возможных явлений антагонизма [2–10]. Ранее нами было исследовано взаимное влияние мелкодисперсных наполнителей и стабилизаторов при их совместном введении в полимерные матрицы [11]. Представленная работа продолжает цикл исследований по данной тематике.

Основная часть. Целью данной работы было изучение влияния на термостабильность композиций полиэтилена (ПЭ) промышленных суперконцентратов наполнителей и стабилизаторов при отдельном и совместном их применении.

Использование суперконцентратов наполнителей и стабилизаторов по сравнению с применением добавок в порошкообразном виде имеет ряд преимуществ: равномерность распределения добавки в полимерной матрице, отсутствие потерь добавок в результате осыпания порошка в формующем оборудовании, малый износ оборудования, отсутствие агломератов частиц наполнителя, приводящих к возможному браку изделий, и др.

В данной работе использовали следующие суперконцентраты наполнителей:

– суперконцентрат гранулированный тальконаполненный ADDITIVE 13169 фирмы «Cromex» (Бразилия): основа-полимер – полиэтилен, максимальная термостойкость – 300°C, нетоксичный, содержание талька – 60 мас. %;

– суперконцентрат тальконаполненный TALC MB фирмы «Prayag Polytech» (Индия): основа-полимер – полиэтилен, максимальная

термостойкость – 280°C, дисперсия – отличная, нетоксичный, содержание талька – 60 мас. %;

– суперконцентрат мелонаполненный EFPE 1001 E-Filler (Europlast, Вьетнам): основа-полимер – полиэтилен, нетоксичный, содержание карбоната кальция – 75 мас. %, температура плавления – 110°C;

– суперконцентрат мелонаполненный VC PE 175 E-Filler (Europlast, Вьетнам): основа-полимер – полиэтилен, нетоксичный, содержание карбоната кальция – 75 мас. %.

Для стабилизации композиций использовали суперконцентрат гранулированный PA10 ЗАО «Глобал Колорс» (РФ): термостойкость при 200°C – не менее 5 мин, содержание термостабилизаторов – 10 мас. %. В композиции вводили 3 мас. % суперконцентрата стабилизатора.

Необходимо отметить, что точный состав суперконцентратов наполнителей и стабилизаторов является коммерческой тайной предприятий-изготовителей, и кроме полимера-носителя и основной добавки они могут содержать различные соединения, улучшающие распределение в материале и внешний вид изделий.

Для предварительной оценки состава суперконцентратов использовали метод ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлен ИК-спектр стабилизатора PA10. Обнаружены колебания гидроксильных групп в области 3600–3650 см⁻¹, а также колебания в области 1080–1150 см⁻¹, характерные для фенолов. Обнаруженные на спектре полосы поглощения при 2412 и 2289 см⁻¹ отвечают за валентные колебания связи РН, полоса поглощения при 2662 см⁻¹ относится к

валентным колебаниям группы РООН. Полосы поглощения 772, 723 и 642 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям связи С_{ар}–Н. Таким образом, можно предположить, что стабилизатор PA10 представляет собой смесь стабилизаторов фенольного и фосфитного типов.

Исследования PA10 с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (рис. 2) позволили определить наличие кальция (0,10%) и никеля (0,11%), что объясняется, возможно, присутствием в нем диспергирующей или скользящей добавки [12].

Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтомате BOY 22A (Dr. Boy, Германия). Испытания образцов типа 2 (лопатка, ГОСТ 11262–80) проводили согласно ГОСТ 11262–80 на Тензометре T2020 DC10 SH (Alpha Technologies UK, США). Количество образцов в каждом испытании составляло 5 шт.

Ускоренное термоокислительное старение образцов проводили в термошкафу в воздушной среде при температуре 100°C. Устойчивость к воздействию повышенной температуры оценивали по изменению значений показателей относительного удлинения при разрыве и прочности при растяжении в результате теплового старения. Время экспозиции образцов в термошкафу составляло 150 и 300 ч. Перед определением деформационно-прочностных характеристик проводили кондиционирование образцов по ГОСТ 12423–66 в течение 6 ч при температуре (23 ± 1)°C. Количество образцов в каждой выборке составляло 10 шт.

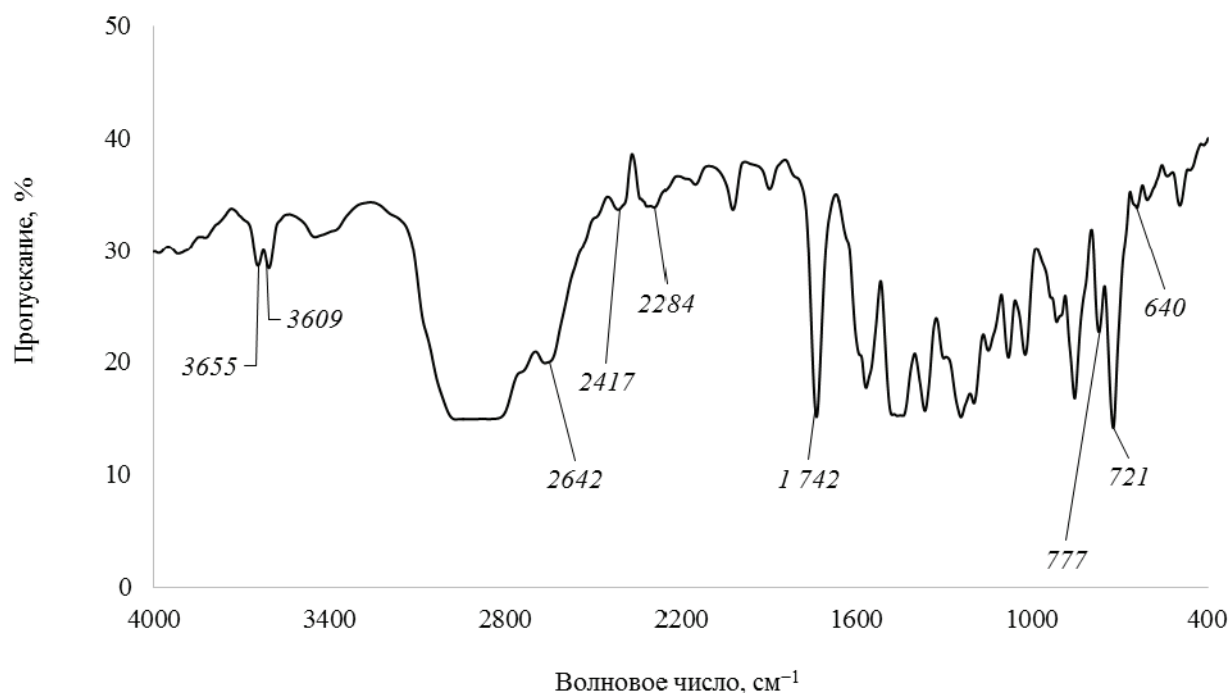


Рис. 1. ИК-спектр суперконцентрата стабилизатора PA10

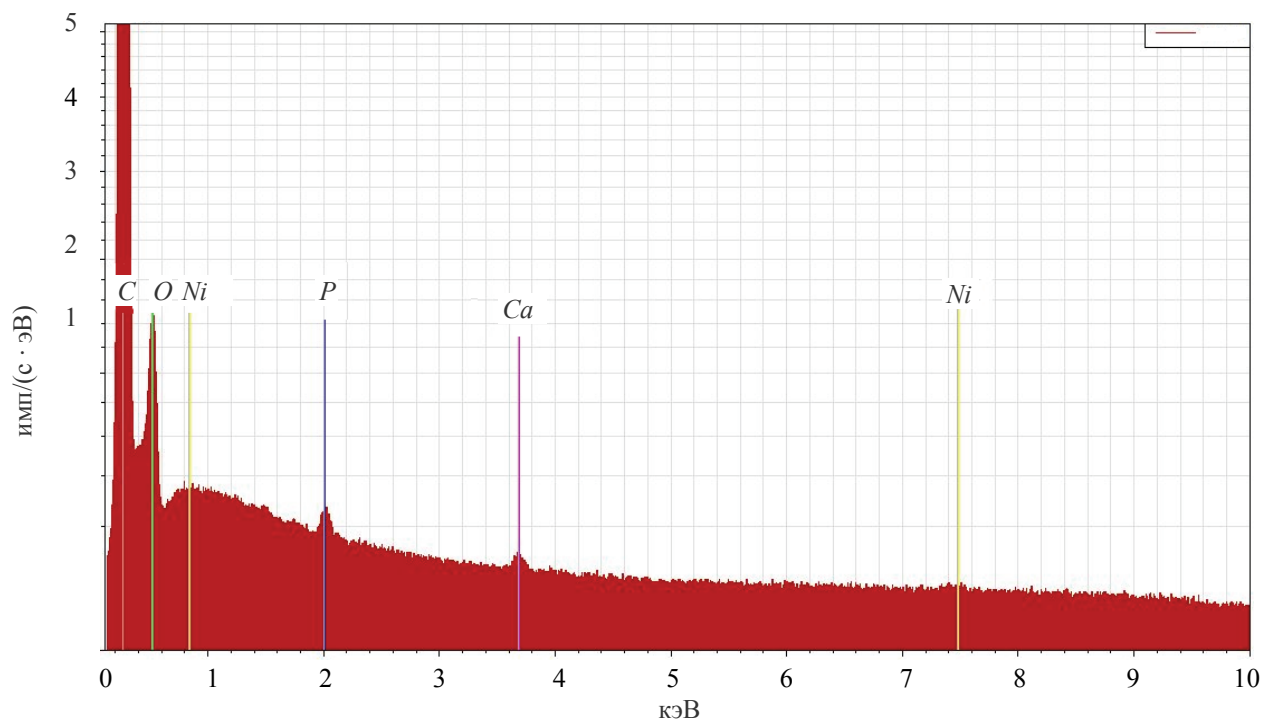


Рис. 2. Рентгеноспектральный анализ суперконцентрата стабилизатора PA10

Расчет энергии активации термо-окислительной деструкции композиций проводили согласно методике [13] по кривым ТГА, снятым на приборе TGA/DSCI (Mettler Toledo, Швейцария). Использовали метод ИК-спектроскопии (Nexus ESP, Thermo Nicolet, США) для идентификации соединений.

Важным параметром, определяющим качество полимерных композитов, является равномерность распределения наполнителей и стабилизаторов в полимерной матрице. Наличие агломератов частиц наполнителя, возникающих в результате плохого диспергирования, приводит к возникновению дефектных участков в структуре композита, выступающих в качестве концентраторов напряжений и способствующих ухудшению деформационно-прочностных свойств материалов.

С помощью электронного микроскопа оценена равномерность распределения частиц наполнителя в полимерной матрице. На рис. 3 представлены снимки, полученные для ПЭ, содержащего 10 мас. % VC PE 175. Из рис. 3 видно, что в композите наблюдается равномерное распределение наполнителя, отсутствие агломератов частиц, что свидетельствует о хорошем распределении суперконцентрата в объеме полимера.

Полученные результаты по изучению устойчивости композиций к тепловому старению в зависимости от продолжительности экспозиции представлены в табл. 1.

Для нестабилизированного ПЭ после 300 ч старения значения относительного удлинения снижаются до 70%, использование суперконцентрата термостабилизатора позволяет замедлить процесс деструкции, что выражается в сохранении свойств на уровне 79%.

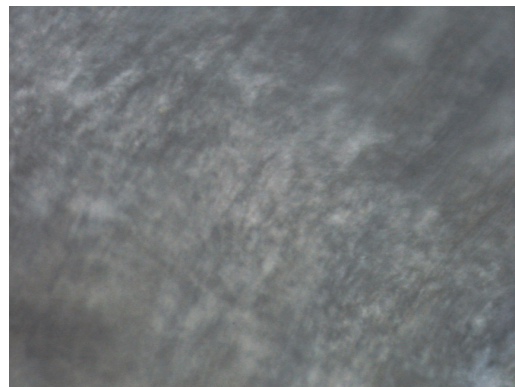


Рис. 3. Фотография поверхности ПЭ, содержащего 10 мас. % наполнителя VC PE 175 (степень увеличения – 250 раз)

При увеличении времени старения от 0 до 150 ч происходит постепенное увеличение прочности при растяжении для всех исследуемых композиций, что связано с преобладающим развитием процессов сшивки над процессами деструкции. При дальнейшем увеличении времени старения до 300 ч значения прочности уменьшаются, что свидетельствует об активном развитии деструктивных процессов.

Таблица 1

Изменение деформационно-прочностных свойств композиций в результате их теплового старения

Наполнитель	Концентрация, мас. %	Стабилизатор	ε, %			σ, МПа		
			Время старения, ч					
			0	150	300	0	150	300
Без наполнителя	—	—	97,3	77	70	11	14,1	13,2
		3% PA10	91,6	94	79	10,57	13,42	12,7
TALC MB	10	—	95,6	84	80	11,86	13,04	12,4
		3% PA10	103,6	98,2	98	11,44	12,54	12,04
	20	—	90	74	71	12,4	12,8	12
		3% PA10	95	84,4	87,2	12,06	12,92	12,26
ADDITIVE 13169	10	—	88	83,2	62	12,08	13,38	11,96
		3% PA10	102	97,6	100	12,3	12,9	12
	20	—	82	51	31	12,42	12,6	12,2
		3% PA10	85	80,8	62	9,5	13,25	12,7
EFPE 1001	10	—	84,4	70	55,3	12,86	13,75	11,3
		3% PA10	87	88	79,6	11,4	11,82	12,48
	20	—	84,7	73,2	52	12,6	13,02	11,28
		3% PA10	80,4	78,5	70	11,76	12,8	10,86
VC PE 175	10	—	88	84	80	10,6	13,1	12,2
		3% PA10	88,5	93	84	11,08	13,26	12,3
	20	—	80	70	55	10,52	13,56	11,44
		3% PA10	80,8	77,6	76	10,3	13,18	12,44
TALC MB + VC PE 175	5 + 5	—	94,8	88	89,2	12,71	13,48	12,36
		3% PA10	95	92	90	12,42	12,72	12,4
TALC MB + EFPE 1001	5 + 5	—	96,4	87	86,8	12,3	12,7	11,68
		3% PA10	100,4	85,6	86,4	12	12,5	11,9

Из литературных источников [1] известно, что введение дисперсных наполнителей в сравнительно небольших количествах (до 10 мас. %), способствует сохранению или даже некоторому повышению прочности полимерного материала. Известно также, что мел в количестве до 20 мас. % вводят в полиолефины, в частности полипропилен, используемый для производства пластмассовой мебели [14]. Поэтому в данной работе использовались полимерные композиции, степень наполнения которых составляла 10 и 20 мас. % в пересчете на чистый наполнитель. Наиболее интенсивно происходит снижение свойств для композиций, содержащих EFPE 1001 и ADDITIVE 13169 (при 10 мас. %). При увеличении степени наполнения композиций до 20 мас. % интенсивность протекания окислительных процессов возрастает по сравнению с чистым полиэтиленом. Наиболее интенсивно происходят процессы старения при использовании наполнителя ADDITIVE 13169. Таким образом, с увеличением степени наполнения композиций интенсивность протекания окислительных процессов возрастает, что отражается в падении прочности и относительного удлинения.

При совместном введении наполнителя и стабилизатора возможно как их взаимное усиливающее действие, так и обратное ему, что было отмечено в нашей предыдущей публика-

ции [11]. Однако ранее исследования проводили с использованием порошкообразных стабилизаторов и наполнителей. В производственных условиях в большинстве случаев применяют удобные технологичные формы для ввода добавок – суперконцентраты в виде гранул. Это облегчает дозировку и позволяет равномерно распределять добавки по всему объему полимерной матрицы. Поэтому в настоящей работе рассматривается влияние совместного использования суперконцентратов стабилизаторов и наполнителей на устойчивость композиций к тепловому старению.

Из табл. 1 видно, что для композиций, содержащих 10 мас. % VC PE 175, значения ε составляет 80% после 300 ч старения. Применение термостабилизатора PA10 приводит к сохранению значений относительного удлинения на уровне 84%. Использование стабилизатора при степени наполнения 20 мас. % позволяет сохранить ε на уровне 76% после 300 ч старения в сравнении с 55% для наполненной нестабилизированной композиции. В композициях, содержащих наполнитель EFPE 1001, использование стабилизирующей добавки PA10 позволяет значительно замедлить протекание окислительных процессов, что выражается в сохранении свойств после 300 ч старения в сравнении с нестабилизированными наполненными

образцами. Необходимо отметить, что нестабилизированные композиции, содержащие 10 и 20 мас. % наполнителя EFPE 1001, более подвержены развитию термоокислительной деструкции, чем композиции, содержащие VC PE 175, о чем свидетельствуют значения относительно удлинения после 300 ч старения. Таким образом, можно сделать вывод, что использование исследованных мелосодержащих суперконцентратов значительно влияет на свойства композиций, и замена их при производстве изделий отразится на характеристиках конечного продукта. Использование PA10 позволяет замедлить протекание деструктивных процессов, что свидетельствует об эффективности применения данных добавок. Сравнение полученных результатов по изучению динамики изменения деформационно-прочностных свойств композиций в результате их старения свидетельствует о различном влиянии суперконцентратов ADDITIVE 13169 и TALC MB на устойчивость к тепловому старению. Использование ADDITIVE 13169 приводит к ускорению протекания процессов старения по сравнению с чистым ПЭ. К замедлению развития деструкции в процессе теплового старения приводит применение TALC MB в количестве 10 мас. % ($\epsilon = 80\%$ после 300 ч старения). Введение суперконцентрата стабилизатора PA10 позволяет значительно повысить устойчивость к термоокислительной деструкции, что проявляется в сохранении значений ϵ после 300 ч старения на 16% (при 20 мас. %) и 20% (при 10 мас. %).

При использовании смесей талькосодержащего суперконцентрата TALC MB и мелосодержащих VC PE 175 или EFPE 1001 в соотношении 1 : 1 (10 мас. %) наблюдается повышение термостабильности как в сравнении с чистым ПЭ, так и с ПЭ, содержащим все исследуемые суперконцентраты наполнителей в отдельности. Возможно, это связано с различным механизмом действия каждого наполнителя на ингибирование процессов окисления. Мелкодисперсные частицы мела могут выступать в качестве зародышей кристаллообразования, приводя к образованию мелкокристаллической структуры, более устойчивой к воздействию температуры. Более крупные частицы талька вытесняются в аморфную часть, где наблюдается ингибирующее влияние твердой поверхности на цепные процессы окисления и распада макромолекул под действием температуры. Таким образом, возможно, наблюдается ингибирующее действие наполнителей по двум механизмам, приводящим к повышению устойчивости к термоокислению [15]. Однако такой эффект наблюдается при относительно небольшом содержании наполнителей – 10%, при

увеличении их содержания нами установлен обратный эффект усиления скорости деструкции.

Для изучения устойчивости исследуемых композиций к тепловому старению использовали независимый метод ее определения по энергии активации термоокислительной деструкции. Рассчитанные значения эффективной энергии активации термоокислительной деструкции представлены в виде табл. 2. Исходный ПЭ обладает низкой термостабильностью, расчетное значение E_d составляет 108 кДж/моль.

Таблица 2

**Значения энергии активации
термоокислительной деструкции**

Композиция	E_d , кДж/моль
ПЭ (100 мас. %) исходный	108
ПЭ + PA10	160
ПЭ + 10% TALC MB	146
ПЭ + 10% TALC MB + PA10	159
ПЭ + 10% VC PE 175	131
ПЭ + 10% VC PE 175 + PA10	169
ПЭ + 5% VC PE 175 + 5% TALC MB	186
ПЭ + 5% VC PE 175 + 5% TALC MB + PA10	178

Использование стабилизатора PA10 позволяет замедлить развитие деструктивных процессов окисления, о чем свидетельствует повышение значения E_d до 160 кДж/моль. Использование наполнителей мелосодержащего VC PE 175 и талькосодержащего TALC MB в количестве 10 мас. %, а также их смеси в соотношении 1 : 1 (5% VC PE 175 : 5% TALC MB) оказывает ярко выраженный стабилизирующий эффект, что проявляется в значительном повышении значений E_d , особенно в случае применения смеси наполнителей ($E_d = 186$ кДж/моль). Применение стабилизатора PA10 в наполненном ПЭ эффективно для композиций, содержащих наполнители в отдельности (от 9% для TALC MB до 23% для VC PE 175), что коррелирует с данными по изучению деформационно-прочностных свойств. В случае введения PA10 в композицию, содержащую смесь наполнителей, значение E_d снижается до 178 кДж/моль. Данный эффект можно объяснить возможным взаимодействием между стабилизатором, наполнителями и присутствующими органическими соединениями, входящими в состав исследованных суперконцентратов наполнителей.

Для подтверждения данного предположения получены спектры поглощения стабилизированных и нестабилизированных композиций ПЭ, содержащих смесь наполнителей 5 мас. % TALC MB и 5 мас. % VC PE 175 (рис. 4).

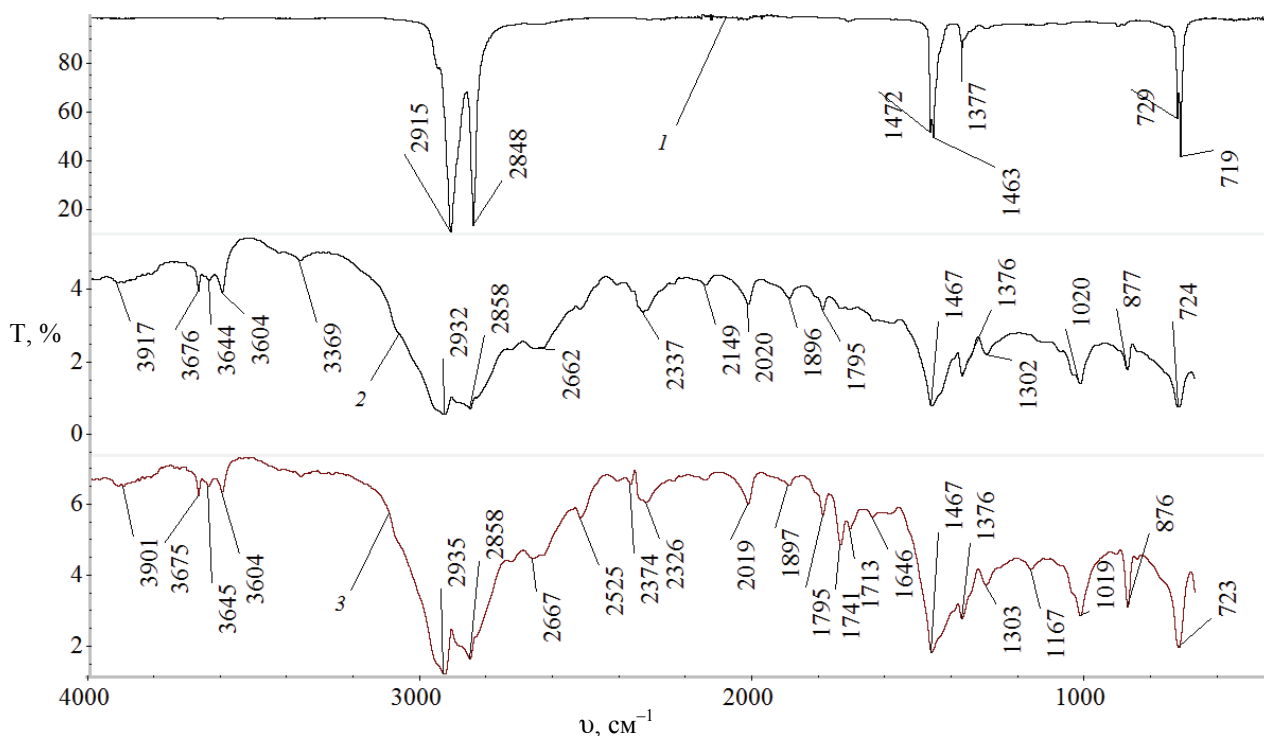


Рис. 4. ИК-спектры ПЭ, содержащего наполнители и стабилизатор:

1 – ПЭ; 2 – ПЭ + смесь наполнителей VC PE 175 (5 мас. %) + TALC MB (5 мас. %) + стабилизатор ПО PA10 (3 мас. %); 3 – ПЭ + смесь наполнителей VC PE 175 (5 мас. %) + TALC MB (5 мас. %)

Из рис. 4 видно, что на спектре ПЭ, содержащего смесь наполнителей без стабилизатора (спектр 2), присутствует интенсивный пик при 1741 см^{-1} (он отвечает за присутствие связи $\text{C}=\text{O}$). Полоса при 1741 см^{-1} наблюдается также на спектре суперконцентрата стабилизатора PA10 (рис. 1). На спектре ПЭ, содержащего смесь наполнителей и PA10, вместо ожидаемого увеличения интенсивности полосы поглощения при 1741 см^{-1} наблюдается ее уменьшение, что свидетельствует о взаимодействии между стабилизатором PA10 и соединениями, входящими в состав суперконцентратов наполнителей.

Заключение. Исследована устойчивость композиций ПЭ к тепловому старению в зависимости от применяемых суперконцентратов наполнителей и стабилизатора, а также их комбинаций. Определены лучшие мело- (10 мас. % VC PE 175) и талькосодержащие (10 мас. % TALC MB) суперконцентраты, позволяющие повысить термостабильность композиций ПЭ на 21 и 35% соответственно, а также их комбинации с суперконцентратом стабилизатора. Обнаружен антагонистический эффект при использовании комбинации из трех суперконцентратов. Показана необходимость учитывать взаимное влияние компонентов композиций.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер [и др.]. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
2. Malik J., Sidgi M. Новые системы стабилизаторов в полиолефиновых водопроводных трубах // Пластические массы. 2006. № 10. С. 36–39.
3. Некоторые аспекты антагонизма компонентов в термопластичных полимерных материалах / А. И. Екимов [и др.] // Полимерные материалы. 2007. № 9. С. 6–11.
4. Пфенднер Р. Добавки сегодня и в будущем // Полимерные материалы. 2007. № 9. С. 2–7.
5. Подходы к стабилизации композиционных полимерных материалов / Е. В. Калугина [и др.] // Пластические массы. 2006. № 10. С. 30–32.
6. Термоокислительная стабильность γ -облученного саженаполненного ПЭ в присутствии различных антиоксидантов / Т. А. Бурухина [и др.] // Пластические массы. 1985. № 11. С. 23–24.
7. Probing synergism, antagonism, and additive effects in poly(vinyl ester) (PVE) composites with fire retardants / K. Everson [et al.] // Polym. Degrad. and Stab. 2006. Vol. 91, No. 6. P. 1209–1218.
8. Wilen C.-E., Pfaendner R. Improving weathering resistance of flame-retarded polymers // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 129, No. 6. P. 925–944.

9. Interactions between carbon black and stabilizers in LDPE thermal oxidation / J. M. Pena [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. 2001. Vol. 72, No. 1. P. 163–174.
10. Gerard C., Fontaine G., Bourbigot S. Synergistic and antagonistic effects in flame retardancy of an intumescent epoxy resin // *Polymers Advanced Technologies*. 2011. Vol. 22, No. 7. P. 1085–1090.
11. Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Яценко В. В. Изучение теплового старения наполненных композиций полиэтилена // *Материалы, технологии, инструменты*. 2010. Т. 15, № 1. С. 69–73.
12. Любимов А. Г., Прокопчук Н. Р., Мануленко А. Ф. Ингибирование термоокислительной деструкции полипропилена // *Известия НАН Беларуси (серия физико-технических наук)*. 2013. № 1. С. 15–19.
13. Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов: СТБ 1333.0-2002. Введ. 28.06.2002. Минск: Минстройархитектура, 2002. 11 с.
14. Николаев А. Ф. Технология полимерных материалов: учеб. пособие. СПб.: Профессия, 2008. 544 с.
15. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наук. думка, 1980. 264 с.

References

1. Kerber M. L., Vinogradov V. M., Golovkin G. S. *Polimernye kompozicionnye materialy: struktura, svoystva, tehnologiya* [Polymeric composites: structure, properties and technology]. St. Petersburg, Professija Publ., 2008. 560 p.
2. Malik J., Sidgi M. The new systems of stabilizers for polyolefin's water pipes. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2006, no. 10, pp. 36–39 (In Russian).
3. Ekimov A. I., Ayzinson I. L., Kulachinskaya O. B. Some aspects of antagonism between components in thermoplastic polymeric materials. *Polimernye materialy* [Polymeric materials], 2007, no. 9, pp. 6–11 (In Russian).
4. Pfendner R. Additives today and in the future. *Polimernye materialy* [Polymeric materials], 2007, no. 9, pp. 2–7 (In Russian).
5. Kalugina E. V., Ivanov A. N., Tochinn V. A. Approaches for stabilization of polymer composite materials. *Plasticheskie massy* [Plastics], 2006, no. 10, pp. 30–32 (In Russian).
6. Burukhina T. A., Berlyant S. M., Pleshanov V. P. Thermal stability γ -irradiated carbon-black-extended PE in the presence of various antioxidants. *Plasticheskie massy* [Plastics], 1985, no. 11, pp. 23–24 (In Russian).
7. Everson K. Probing synergism, antagonism, and additive effects in poly(vinyl ester) (PVE) composites with fire retardants. *Polym. Degrad. and Stab.*, 2006, vol. 91, no. 6, pp. 1209–1218.
8. Wilen C.-E., Pfendner R. Improving weathering resistance of flame-retarded polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, vol. 129, no. 6, pp. 925–944.
9. Pena J. M., Allen N. S., Edge M., Liauw C. M., Valange B. Interactions between carbon black and stabilizers in LDPE thermal oxidation. *Polym. Degrad. and Stab.*, 2001, vol. 72, no. 1, pp. 163–174.
10. Gerard C., Fontaine G., Bourbigot S. Synergistic and antagonistic effects in flame retardancy of an intumescent epoxy resin. *Polymers Advanced Technologies*, 2011, vol. 22, no. 7, pp. 1085–1090.
11. Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R., Yatsenko V. V. The study of thermal aging of filled polyethylene compositions. *Materialy, tekhnologii, instrumenti* [Materials, technology, tools], 2010, vol. 15, no. 1, pp. 69–73 (In Russian).
12. Lyubimov A. G., Prokopchuk N. R., Manulenko A. F. The inhibition of thermal oxidative degradation of polypropylene. *Vestsi Natsyyanal'nay akademii navuk Belarusi (seryya fizika-tekhnichnykh navuk)* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus (Series of physical and technical sciences)], 2013, no. 1, pp. 15–19 (In Russian).
13. СТБ 1333.0-2002. Products polymeric for construction. Method for determining the durability of the activation energy of thermal oxidative degradation of polymeric materials. Minsk, Ministry of Architecture Publ., 2002. 11 p. (In Russian).
14. Nikolaev A. F. *Tekhnologiya polimernykh materialov* [The technology of polymeric materials]. St. Petersburg, Professija Publ., 2008. 544 p.
15. Solomko V. P. *Napolnennyye kristallizuyushchiesya polimery* [Filled crystallizing polymers]. Kiev, Nauk. Dumka Publ., 1980. 264 p.

Информация об авторах

Мануленко Александр Филиппович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Ленартович Лилия Алексеевна – кандидат технических наук, научный сотрудник кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский госу-

дарственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lenartovich@belstu.by

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: n.r.prok@gmail.com

Information about the authors

Manulenko Aleksandr Filippovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Lenartovich Liliya Alekseevna – PhD (Engineering), researcher, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lenartovich@belstu.by

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: n.r.prok@gmail.com

Поступила 23.02.2016

УДК 677.494

Д. В. Прищепенко, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок
Белорусский государственный технологический университет

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ПЛОТНОСТЬ
НАНЕСЕНИЯ НАНОВОЛОКОН ХИТОЗАНА**

В данной работе рассматривается одно из перспективных направлений получения нановолокон – метод электроформования из растворов полимеров. В качестве волокнообразующего полимера использовали грибной хитозан производства «KitoZyme» с добавлением полиэтиленоксида. Хитозан обладает ранозаживляющим свойством, кроме того, это нетоксичный, биосовместимый и биоразлагаемый полимер. Отличительной особенностью нановолокон на основе хитозана является высокоразвитая поверхность и пористость. Примимая во внимание его ранозаживляющие свойства, хитозан является очень эффективным при создании раневых покрытий для ожогов, незаживающих ран и трофических язв. Нановолокна из хитозана по технологии Nanospider® получали на установке NSLAB 500 S «ELMARCO», Чехия. Максимальное напряжение при работе установки составляло 80 кВ. В работе рассматривается влияние технологических параметров процесса электроформования на средний диаметр нановолокон и плотность нановолоконного покрытия из грибного хитозана при использовании подкладочных нетканых материалов спанлейс и спанбел. Подобраны наиболее приемлемые параметры процесса получения нановолоконного покрытия, которое изучалось с помощью сканирующего микроскопа JSM-5610 LV JEOL. Представлены электронные снимки нановолокон, полученных при электроформовании при наиболее приемлемых параметрах. Результаты данной работы могут быть использованы при производстве изделий медицинского назначения.

Ключевые слова: электроформование, хитозан, нановолокно, формовочный раствор, электрод, сканирующая электронная микроскопия, нановолоконное покрытие.

D. V. Prishchepenko, N. R. Prokopchuk, Zh. S. Shashok
Belarusian State Technological University

**IMPACT OF ELECTROSPINNING TECHNOLOGICAL PARAMETERS
ON CHITOSAN NANOFIBERS COATING MORPHOLOGY
AND SURFACE DENSITY**

Electrospinning from solutions of polymers as a perspective way of nanofibres manufacture in the field of nanotechnologies is reviewed in the paper. Chitosan which possesses a wound-healing effect is used as nanofiber-forming polymer; it is also non-toxic, biocompatible and biodegradable. Nanofibres on its basis manifest a superdeveloped surface, and voids rating. Taking into account curative properties, chitosan is very effective at creation ambustial, long non-healing wound and trophic ulcers. Nanofibres from chitosan were produced according to the Nanospider technology on the NS LAB 500 S (“ELMARCO”, Czech Republic). During process of nanofibres electrospinning potencial difference between electrodes up to 60 kV was created. Impact of electrospinning technological parameters on chitosan nanofibers coating morphology and surface density are described. Most preferred electrospinning process parameters are selected. The structure of a nanofiber layer is analyzed by method of scanning microscopy on JSM-5610 LV JEOL. SEM images of nanofibres are presented. The results of work can be used on medical devices production.

Key words: electrospinning, chitosan, nanofibers, spinning solution, electrode, scanning electron microscopy, nanofiber coating.

Введение. Одним из методов получения химических волокон является формование волокон из растворов полимеров под действием электростатического поля – электроформование (ЭФ) волокон. Несмотря на сложность понимания и исследования физических процессов электроформования, этот метод отличается аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью производства нановолокон,

широкой универсальностью к формируемым материалам и гибкостью в управлении параметрами процесса. Все это делает процесс ЭФ привлекательным для промышленного производства нановолокон [1].

Перспективным направлением в области нанотехнологий является технология Nanospider – безкапиллярное электроформование нановолокон из растворов полимеров. Полученные

по этой технологии нановолокна отличаются сверхразвитой структурой, что обуславливает их высокую эффективность в фильтрационных процессах, биомедицинских целях; для обеспечения антимикробных и противовирусных барьерных свойств; регулирования водонепроницаемости и паропроницаемости; создания перевязочных средств при лечении обширных ожоговых поверхностей различного происхождения, незаживающих ран и трофических язв. Особенно перспективны «раневые покрытия» из хитозана, полученные методом электроформования [1].

Хитозан – деацетилированное производное хитина. В отличие от практически нерастворимого хитина, хитозан растворим в кислых растворах как минеральных, так и органических кислот. Снижение молекулярной массы позволяет хитозану растворяться при нейтральных значениях pH [2]. Субстанция на основе хитозана представляет собой порошок от белого до белого с желтоватым оттенком цвета или беловатые, полупрозрачные гранулы.

Хитозан проявляет гемостатические, бактериостатические, фунгистатические свойства. Обнаружены иммуномодулирующий и антиопухолевый эффекты, доказаны отсутствие иммунореактивности, способность к биодеградации, полному выводу из организма и биостимуляции регенерационных процессов [3].

Доказано, что хитозан в организме разлагается специфической группой ферментов и достаточно быстро выводится [3]. Конечным продуктом разложения хитозана является 2-аминоглюкан – естественный компонент полисахаридов организма, входящий в состав молекул гиалуроновой кислоты и гепарина [4]. Он хорошо проникает в такие биологические среды, как кровь, лимфа, тканевая и суставная жидкость, и при этом абсолютно не токсичен [5].

Химия и технология нановолокон из хитозана играет особую роль в развитии «лечебных нанотехнологий» [6–7]. Хитозан обладает высокими сорбционными свойствами – способен к адсорбции небольших полярных молекул, пептидных и белковых лекарственных веществ. Хитозан сочетает в себе химическую и радиационную стойкость [8], совместим с различными веществами – антисептиками, антибиотиками, сульфаниламидами, местными анестетиками и др. [9].

Лекарственные препараты на основе хитозана находят все более широкое применение для лечения ожоговых ран различной этиологии. Мембраны и пленки из хитозана применяются для лечения ожогов и открытых экссудативных ран. Результаты использования таких пленок показали существенное угнетение роста

микрофлоры (стафилококка, протей, синегнойной палочки) и ускоренное заживление ожоговых ран [10]. Универсальный механизм селективного связывания хитозана с рецепторами сахаров на клеточной мембране обеспечивает бактериостатический эффект практически на любом виде микроорганизмов [11].

Анализ экспериментальных данных изучения влияния нескольких форм хитозана (раствор, гель, пленка) на процессе заживления кожной раны у крыс и кроликов показал, что применение геля обеспечивает достоверное ускорение процесса репарации кожи и слизистых [12].

Хитозан используется для производства биодеградируемых шовных материалов. Эти шовные материалы остаются в ткани достаточно долго, до заживления, но затем медленно растворяются, следовательно, их не нужно снимать. В отличие от многих других биораспадающихся шовных материалов, эти не вызывают аллергических реакций и не теряют своей прочности [13].

Таким образом, хитозан обладает уникальными свойствами и биологической активностью, что позволяет широко использовать его в медицине и фармации [1].

Технология электроформования заключается в вытягивании раствора (расплава) полимера в тонкие струи под действием электрического напряжения от единиц до ста киловольт. Высокое напряжение индуцирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые приводят к образованию конусов Тейлора и дальнейшему электростатическому вытягиванию полимерного раствора. В процессе вытягивания полимерная струя может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи. Полученные струи отверждаются за счет испарения растворителя или в результате охлаждения, превращаясь в волокна, и под действием электростатических сил дрейфуют к подложке, имеющей противоположное значение электрического потенциала.

Основное влияние на процесс электроформования оказывают свойства формовочного раствора и параметры проведения процесса электроформования. Оптимальный подбор всех рассмотренных выше свойств формовочного раствора и технологических параметров процесса электроформования является исследовательской задачей в каждом конкретном случае [1].

Основная часть. На свойства получаемого нановолоконного покрытия непосредственно влияют такие технологические параметры, как напряжение, межэлектродное расстояние,

скорость вращения волокнообразующего электрода. Цель работы – исследовать влияния данных параметров на средний диаметр нановолокон и плотность нанесения нановолоконного покрытия из хитозана. Для приготовления формовочного раствора использовался хитозан производства «KitoZyme» с молекулярной массой 30–50 кДа. Концентрация хитозана в формовочном растворе составляла 7 мас. %, в качестве растворителя использовали уксусную кислоту (70%). В качестве технологической добавки использовали полиэтиленоксид с молекулярной массой 400 кДа в количестве 0,3 мас. %. Формование проводили в день приготовления раствора. В качестве подкладочного материала использовали нетканые материалы спанлейс и спанбел. Формование проводили на установке NS LAB 500S.

Полученный материал исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV. Средний диаметр нановолоконного покрытия рассчитывали по полученным изображениям поверхности с помощью программы ImageJ. Плотность нановолоконного покрытия измеряли гравиметрическим методом на образцах размером 10×10 см.

В таблице приведена зависимость среднего диаметра нановолокон из грибного хитозана от напряжения, межэлектродного расстояния, скорости вращения волокнообразующего электрода при использовании в качестве подложки материала спанбел.

Анализ полученных расчетных данных показал, что при электроформовании нановолоконного покрытия из формовочных растворов на основе грибного хитозана при различных значениях напряжения не наблюдается значительного отличия величины среднего диаметра нановолокон. Максимальное значение среднего диаметра нановолокон составляет 280 нм (при межэлектродном напряжении 65 кВ), а при увеличении напряжения до 70 кВ средний диаметр нановолокна изменяется незначительно – 270 нм. В тоже время дальнейшее увеличение напряжения (75, 80 кВ) приводит к уменьшению значения среднего диаметра нановолокон до 220 нм, что, вероятно, может быть обусловлено большей вытяжкой струи формовочного раствора из-за увеличения напряженности электрического поля и, следовательно, увеличения кулоновских сил.

Экспериментальные данные свидетельствуют о росте плотности нанесения нановолоконного покрытия с увеличением напряжения при использовании в качестве подкладочных материалов спанлейса и спанбела. При напряжении 60 кВ плотность нанесения составила для спанбела и спанлейса соответственно 0,15

и 0,18 г/м², а при 80 кВ – 0,38 и 0,45 г/м². Для получения наибольшей плотности нановолоконного покрытия из хитозана необходимо использовать максимальное напряжение.

Но из-за того что увеличение напряжения способствует уменьшению времени формования, возможно недосыхание волокон до укладки на подложку и появление дефектов [14, 15, 16, 17]. Также не рекомендуется использовать значения напряжения, близкие к максимальному для источника высокого напряжения [16, 17]. Увеличение напряжения в большинстве случаев приводит к большей вытяжке струи формовочного раствора из-за увеличения кулоновских сил и напряженности электрического поля. При этом наблюдается уменьшение среднего диаметра волокон [19, 20, 15], а также ускоряется испарение растворителя из струи [16]. Однако увеличение напряжения снижает время полета струи. При большем времени полета у струи больше времени на вытяжку и ориентацию, что может способствовать получению более тонких волокон [21]. При высоких значениях напряжения возможно образования дефектов. Форма дефектов может варьироваться от веретенообразных до сферических [17]. В некоторых случаях [18] наблюдается уменьшение количества дефектов при повышении напряжения из-за более сильного вытягивания струи формовочного раствора. При использовании низковязких формовочных растворов более высокие значения напряжения способствуют расщеплению струи на более мелкие, что способствует уменьшению среднего диаметра получаемого волокна [22].

Исходя из представленных данных наиболее приемлемым значением напряжения для получения нановолоконного покрытия является 70 кВ, поскольку при данных условиях наблюдается относительно высокая производительность работы оборудования в нормальном режиме и получение нановолоконного покрытия с высокой плотностью. Полученные данные в целом согласуются с литературными.

Межэлектродное расстояние является важным технологическим параметром, так как оказывает непосредственное влияние на время полета струи и на напряженность электрического поля.

На основании полученных расчетов диаметров нановолокон выявлено, что при электроформовании при межэлектродном расстоянии 100 мм значение среднего диаметра нановолокон составляет 390–410 нм, а при расстоянии 200 мм – 201 и 280 нм для подкладочных материалов спанлейс и спанбел соответственно.

Зависимость среднего диаметра нановолокон, плотности нанесения нановолоконного покрытия от напряжения, межэлектродного расстояния и скорости вращения волокнообразующего электрода для нетканого материала спанбел и спанлейс

Показатели	Спанбел					Спанлейс				
При напряжении, кВ	60	65	70	75	80	60	65	70	75	80
средний диаметр, нм	280	280	240	240	200	310	320	280	250	220
плотность покрытия (ρ), г/м ²	0,15	0,23	0,31	0,34	0,38	0,18	0,27	0,37	0,41	0,45
При межэлектродном расстоянии, мм	100	125	150	175	200	100	125	150	175	200
средний диаметр, нм	390	260	240	230	200	410	280	250	190	280
плотность покрытия (ρ), г/м ²	1,16	0,31	0,20	0,15	0,10	1,31	0,37	0,30	0,15	0,10
При скорости вращения волокнообразующего электрода, об/мин	4	7	10	13	16	4	7	10	13	16
средний диаметр, нм	270	250	240	260	290	260	250	280	250	280
плотность покрытия (ρ), г/м ²	0,20	0,26	0,31	0,23	0,24	0,27	0,32	0,37	0,31	0,34

Самое значительное уменьшение диаметра волокон наблюдается при увеличении межэлектродного расстояния со 100 до 125 мм и с 390 до 260 нм для подкладочного материала спанбел и с 410 до 280 для спанлейс. Из представленных результатов установлено, что плотность нановолоконного покрытия с увеличением межэлектродного расстояния уменьшается, что не позволит получать изделия с удовлетворительным комплексом свойств. Увеличение межэлектродного расстояния может приводить к уменьшению среднего диаметра получаемых волокон [20]. Это связано с тем, что при большем межэлектродном расстоянии у струи больше времени на вытяжку. Однако возможно и увеличение среднего диаметра волокон при увеличении межэлектродного расстояния из-за снижения напряженности электрического поля [15]. Полученные данные согласуются с литературными.

Для формирования одиночных волокон время полета струи должно быть достаточным для того, чтобы большая часть растворителя успела испариться из струи. При уменьшении межэлектродного расстояния струе нужно будет пройти меньшее расстояние, чтобы попасть на подложку. Однако при уменьшении межэлектродного расстояния также увеличивается действующая на струю сила электрического поля, что приводит к увеличению ее ускорения. В результате струе может не хватить времени для испарения растворителя до ее укладки на подложку [18]. При недостаточном межэлектродном расстоянии волокна могут склеиваться между собой из-за высокого содержания растворителя [23]. Низкие значения межэлектродного расстояния могут приводить к образованию дефектов в виде бусин [19]. Это происходит потому, что уменьшение межэлектродного расстояния оказывает схожий эффект с увеличением напряжения между электродами, увеличивая напряженность электрического поля, при этом

возрастает нестабильность струи. Это способствует образованию дефектов в виде бусин.

Полученные данные изменения плотности нанесения нановолоконного покрытия от скорости вращения волокнообразующего электрода свидетельствуют о росте плотности с увеличением числа оборотов волокнообразующего электрода до определенного значения, затем наблюдается ее снижение. Максимальная плотность наблюдается при скоростях вращения волокнообразующего электрода 10 об/мин, что, вероятно, обусловлено созданием наиболее приемлемых условий для формирования нановолоконного покрытия, поскольку при низких значениях скорости вращения волокнообразующего электрода наблюдается нехватка формирующего раствора на его поверхности, что снижает производительность процесса, а при высоких значениях скорости вращения волокнообразующего электрода формовочный раствор не успевает полностью сформоваться с его поверхности. Поэтому происходит избыточное иницирование новых конусов Тейлора при том, что формование еще было возможно из имевшихся конусов. Это отрицательно сказывается на производительности. Средний диаметр меняется при этом незначительно и остается в пределах 250–280 нм для подкладочных материалов спанлейс и спанбел.

Таким образом, для получения наибольшего значения плотности нанесения нановолоконного покрытия из хитозана на нетканые подкладочные материалы спанлейс и спанбел следует проводить формование при скорости вращения волокнообразующего электрода 10 об/мин.

На рис. 1 и 2 приведены снимки поверхности нановолоконного покрытия из хитозана на нетканых материалах спанлейс и спанбел в наиболее приемлемом режиме: напряжение 70 кВ, межэлектродное расстояние 125 мм, скорость вращения волокнообразующего электрода 10 об/мин.

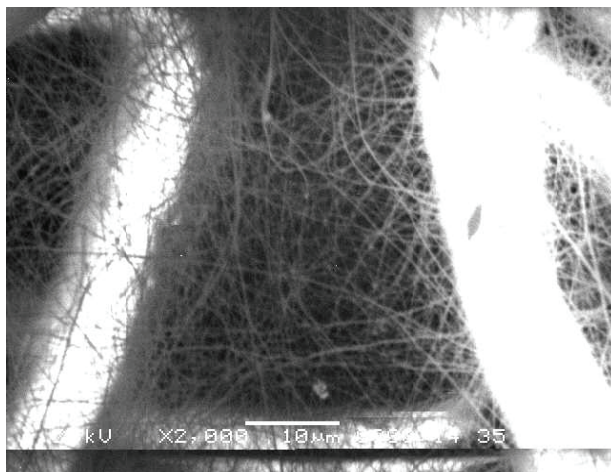


Рис. 1. Электронный снимок поверхности нановолоконного покрытия из хитозана на нетканом материале спанлейс

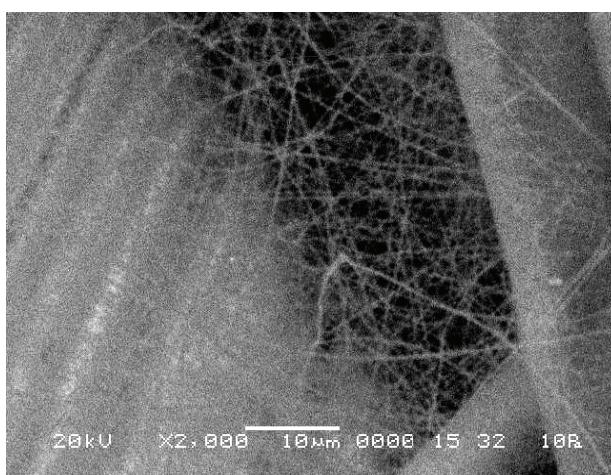


Рис. 2. Электронный снимок поверхности нановолоконного покрытия из хитозана на нетканом материале спанбел

Заключение. Исследования влияния технологических параметров на процесс электроформования показали, что наибольшая плотность покрытия нановолокнами из хитозана достигается при минимальном значении межэлектродного расстояния 100 мм. Однако анализ структуры нановолоконного покрытия выявил, что при этом наблюдается резкий рост среднего диаметра волокон до 390–410 нм. Наиболее приемлемое межэлектродное расстояние находится в пределах 125–150 мм, при котором наблюдается средний диаметр волокон 240–280 нм и плотность нановолоконного покрытия 0,2–0,4 г/м². С ростом напряжения происходит снижение среднего диаметра нановолокон и увеличение плотности нановолоконного покрытия. Поскольку эксплуатация источника высокого напряжения на максимальной мощности не рекомендуется, то наиболее приемлемым является напряжение 70 кВ, при котором диаметр нановолокон составляет 240–280 нм, а плотность нановолоконного покрытия 0,31–0,37 г/м². Скорость вращения волокнообразующего электрода не оказывает существенного влияния на диаметр получаемого нановолоконного покрытия. Максимальная плотность покрытия наблюдается при скорости 10 об/мин.

Полученные данные могут быть использованы на ОАО «Завод горного воска» при организации производства медицинских изделий с нановолокнами хитозана. Доклинические испытания на лабораторных животных показали их большую эффективность по сравнению с традиционными средствами. Предварительная калькуляция себестоимости показала, что изделие, полученное методом электроформования, будет в 2–3 раза дешевле зарубежных аналогов.

Литература

1. Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С., Прищепенко Д. В. Электроформование нановолокон из растворов хитозана (обзор) // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 2. С. 36–56.
2. Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчелко О. М. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан – уксусная кислота – вода // ВМС. 2001. Т. 43, № 6. С. 1079–1084.
3. Боброва Л. В., Большаков И. Н., Михальков Р. В. Энтеросорбция хитозаном у детей при воспалительных заболеваниях нервной системы (энцефаломиелополирадикулоневритах) // Сибирское медицинское обозрение. 2001. № 1. С. 21–25.
4. Некоторые аспекты химической и ферментативной модификации хитозана / В. П. Варламов [и др.] // Научные основы производства ветеринарных биологических препаратов: тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. М., 2000. С. 377.
5. Riccardo A. A. Chitin and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 76. P. 167–182.
6. Получение низкомолекулярного хитозана и изучение его антимикробных свойств / Е. В. Крыжановская [и др.] // Достиж. науки и техн. АПК. 2008. № 11. С. 45–46.
7. Agawal, S., Wendorff H., Greiner A. Use of electrospinning technique for biomedical applications // Polymer. 2008. Vol. 49. P. 5603–5621.
8. Kumar G., Smith P. J., Payne G. F. Enzymatic grafting of a natural product onto chitosan to confer water solubility under basic conditions // G. Kumar, P. J. Smith, G. F. Payne // Biotechnol Bioeng. 1999. No. 2. P. 154–165.

9. Оценка антибактериального действия разномолекулярного хитозана дисковым методом / Т. М. Сафронова [и др.]: материалы 4-го съезда общества биотехнологов России им. Ю. А. Овчинникова. М., 2006. С. 228.
10. Хунафин С. Н., Байков Д. А., Муниров Р. Р. Опыт применения пленчатых раневых покрытий на основе ПВС и хитозина в лечении пострадавших с ожоговой травмой: материалы Респ. науч.-практ. конф. «Новые медицинские технологии в хирургической и терапевтической практике в Республике Башкортостан». Уфа: Здравоохранение Башкортостана, 2000. С. 51.
11. Chen C. S., Liao W. Y., Tsai G. J. Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzoyl chitosan and application to Oyster preservation // *J. Food Protection*. 1998. Vol. 61, No. 9. P. 1124–1128.
12. Свойства пленок, полученных из смесей целлюлозы и хитозана / С. З. Роговина [и др.] // *ВМС*. 1999. Т. 41, № 11. С. 1839–1842.
13. Исследование природного полимера на основе хитозана на стойкость к биодеструкции / В. М. Елинсон [и др.]: материалы 18-й Междунар. науч.-техн. конф. «Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники)». М., 2012. С. 10.
14. Wang H. Preparation of electrospinning nanofibers composite chitosan, polylactic acid and the study of their properties // *Polym Mater. Sci. Technol. Eng*. 2013. No. 1. P. 162–165.
15. Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning / J. S. Lee [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci*. 2004. Vol. 93. P. 1638–1646.
16. Electrospinning of a micro-air vehicle wing skin / K. J. Pawlowski [et al.] // *Polymer*. 2003. Vol. 44. P. 1309–1314.
17. Structure and process relationship of Electrospun bioabsorbable nanofiber membranes / X. H. Zhong // *Polymer*. 2002. Vol. 43. P. 4403–4412.
18. Ramakrishna S., Fujihara K., Zuwei M. An introduction to Electrospinning and nanofibers. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. 382 p.
19. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films / C. J. Buchko [et al.] // *Polymer*. 1999. Vol. 40. P. 7397–7407.
20. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers / S. Megelski [et al.] // *Macromolecules*. 2002. Vol. 35. P. 8456–8466.
21. Zhao S. L. Electrospinning of ethyl-cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions // *J. Appl. Polym. Sci*. 2004. Vol. 91. P. 242–246.
22. Electrospinning of polyurethane fibers / M. M. Demir [et al.] // *Polymer*. 2002. Vol. 43. P. 3303–3309.

References

1. Prokopchuk N. R., Prishchepenko D. V., Shashok Zh. S. Electrospinning of nanofibres from solutions of chitosan (review). *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 2, pp. 36–56 (In Russian)
2. Vihoreva G. A., Rogovina S. Z., Pchelko O. M. Phase state and rheological properties of chitosan – acetic acid – water system. *VMS* [Polymer science], 2001, vol. 43, no. 6, pp. 1079–1084 (In Russian).
3. Bobrova L. V., Bol'shakov I. N., Mikhalkov R. V. Enterosorption chitosan in children with inflammatory diseases of the nervous system (encephalomyeloradiculitis). *Sibirskoe meditsinskoe obozrenie* [Siberian medical review], 2001, no. 1, pp. 21–25 (In Russian).
4. Varlamov V. P. Some aspects of chemical and enzymatic modification of chitosan. *Nauchnye osnovy proizvodstva veterinarnykh biologicheskikh preparatov: tez. dokl. Vseros. nauch.-prakt. konf.* [Scientific basis for the production of veterinary biologicals: abstracts of the All-Russian scientific-practical conference], Moscow, 2000, p. 377 (In Russian).
5. Riccardo A. A. Chitin and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 76, pp. 167–182.
6. Kryzhanovskaya E. V. Preparation of the low molecular weight chitosan and the study of its antimicrobial properties. *Dostizh. nauki i tekhn. APK*. [Advances in science and technology AIC], 2008, no. 11, pp. 45–46 (In Russian)
7. Agawal S., Wendorff H., Greiner A. Use of elektrospinning technigue for biomedical applications. *Polymer*, 2008, vol. 49, pp. 5603–5621.
8. Kumar G., Smith P. J., Payne G. F. Enzymatic grafting of a natural product onto chitosan to confer water solubility under basic conditions. *Biotechnol Bioeng*, 1999, no. 2, pp. 154–165.
9. Safronova T. M. Evaluation of the antibacterial action of intermolecular chitosan disk method. *Materialy 4-go s'ezda obshchestva biotekhnologov Rossii im. Yu. A. Ovchinnikov* [Materials of 4th congress russian biotechnology society Yu. A. Ovchinnikov]. Moscow, 2006, p. 228 (In Russian).

10. Hunafin S. N., Bajkov D. A., Munirov R. R. Experience of using filmy wound coverings based on PVA and chitozin in the treatment of patients with burn injury. *Materialy Resp. nauchn.-prakt. konf. "Novye medicinskie tehnologii v hirurgicheskoy i terapevticheskoy praktike v Respublike Bashkortostan"* [Materials of the republic scientific and practical conference "New medical technologies in surgical and therapeutic practice in the Republic of Bashkortostan"]. Ufa, 2000, p. 51 (in Russian).
11. Chen C. S., Liao W. Y., Tsai G. J. Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzoyl chitosan and application to Oyster preservation. *J. Food Protection.*, 1998, vol. 61, no. 9, pp. 1124–1128.
12. Rogovina S. Z. Properties of films derived from mixtures of chitosan and cellulose. *VMS* [Polymer science], 1999, vol. 41, no. 11, pp. 1839–1842 (in Russian).
13. Elinson V. M. Investigation of the natural polymer chitosan-based resistance to biodegradation. *Materialy 18 Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. "Vysokie tehnologii v promyshlennosti Rossii (Materialy i ustroystva funktsional'noy elek-troniki i mikrofononiki)"* [Materials of the International scientific conference "High technologies in Russian industry (materials and devices of functional electronics and micro-photonics)"]. Moscow, 2012, p. 10 (in Russian).
14. Wang H. Preparation of electrospinning nanofibers composite chitosan, polylactic acid and the study of their properties. *Polym Mater. Sci. Technol. Eng.*, 2013, 29, no. 1, pp. 162–165.
15. Lee J. S., Choi K. H., Ghim H. D., Kim S. S., Chun D. H., Kim H. Y., Lyoo W. S. Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 93, pp. 1638–1646.
16. Pawlowski K. J., Belvin H. L., Raney D. L., Su J., Harrison J. S., Siochi E. J. Electrospinning of a micro-air vehicle wing skin. *Polymer*, 2003, vol. 44, pp. 1309–1314.
17. Zhong X. H. Structure and process relationship of Electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, 2002, vol. 43, pp. 4403–4412.
18. Ramakrishna S., Fujihara K., Zuwei M. An introduction to Electrospinning and nanofibers. Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. 382 p.
19. Buchko C. J., Chen L. C., Shen Yu, Martin D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, 1999, vol. 40, pp. 7397–7407.
20. Megelski S., Stephens J. S., Chase D. B., Rabolt J. F. Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules*, 2002, vol. 35, pp. 8456–8466.
21. Zhao S. L. Electrospinning of Ethyl-Cyanoethyl Cellulose/Tetrahydrofuran Solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, vol. 91, pp. 242–246.
22. Demir M. M., Yilgor I., Yilgor E., Erman B. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer*, 2002, vol. 43, pp. 3303–3309.

Информация об авторах

Прищепенко Дмитрий Викторович – аспирант кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdlova, 13а, Республика Беларусь). E-mail: bdv91@list.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdlova, 13а, Республика Беларусь). E-mail: n.r.prok@gmail.com

Шашок Жанна Станиславовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Сverdlova 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Information about the authors

Prishchepenko Dmitriy Viktorovich – PhD student, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bdv91@list.ru

Prokopchuk Nikolaj Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: n.r.prok@gmail.com

Shashok Zhanna Stanislavovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Поступила 23.02.2016

УДК 547.514 : 547.786 : 547.53

И. П. Антоневиц, Я. М. Каток, С. В. Нестерова

Белорусский государственный технологический университет

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 3-(2-ФТОРФЕНИЛ)-
И 3-(4-ФТОРФЕНИЛ)-4,4-ЭТИЛЕНДИОКСИЦИКЛОПЕНТА[*d*]ИЗОКСАЗОЛИНОВ**

Каталитическое гидрирование 3-(2-фторфенил)- или 3-(4-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[*d*]изоксазолинов привело к образованию с хорошими выходами соответствующих фторсодержащих β -гидроксикетонов. Синтезированные соединения являются предшественниками новых фторсодержащих простаноидов, а также карбоциклических аналогов ацетогенинов и представляют значительный интерес как потенциальные биологически активные вещества.

Ключевые слова: фторсодержащие простаноиды, ацетогенины, каталитическое гидрирование, никель Ренея, изоксазолины, β -гидроксикетоны.

I. P. Antonevich, Ya. M. Katok, S. V. Nesterova

Belarusian State Technological University

**THE CATALYTIC HYDROGENATION OF 3-(2-FLUOROPHENYL)-
AND 3-(4-FLUOROPHENYL)-4,4-ETHYLENEDIOXYCYCLOPENTA[*d*]ISOXAZOLINES**

The catalytic hydrogenation of 3-(2-fluorophenyl)- and 3-(4-fluorophenyl)-4,4-ethylenedioxy cyclopenta[*d*]isoxazolines led with good yields to corresponding fluorinated β -hydroxyketones. The synthesized compounds are precursors of new fluorinated prostanoids and carbocyclic analogs of acetogenins being of great interest as potential biologically active substances as well.

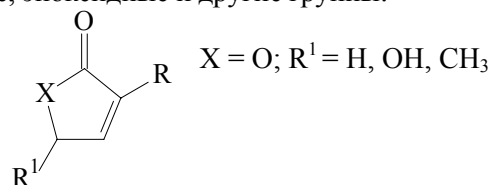
Key words: fluorinated prostanoids, acetogenins, catalytic hydrogenation, Raney nickel, isoxazolines, β -hydroxyketones.

Введение. Известно, что введение атома фтора, близкого по размеру к атому водорода, но обладающего высокой электроотрицательностью [1], может играть замечательную роль в медицинской химии [2–4]. В частности, фторсодержащие аналоги являются, как правило, более стабильными соединениями [4] при сохранении или повышении соответствующей биологической активности. Поэтому среди многочисленных фармакологических препаратов, продаваемых во всем мире, более 150 лекарственных средств в качестве действующих веществ содержат фторсодержащие соединения [3, 4]. В этой связи значительный интерес вызывает синтез новых фторсодержащих аналогов природных соединений, перспективных как биологически активные вещества.

В результате процессов окисления жирных кислот, протекающих *in vivo*, образуются соединения, которые объединяют под общим названием «оксипирины» [5]. Из наиболее важных продуктов среди последних выделяют ацетогенины, тромбоксаны, лейкотриены, карбоциклические оксипирины, в частности, простаноиды. К простаноидам наряду с простагландинами (ПГ) и их многочисленными аналогами относятся изопростаны (IsoPs), фитопростаны (PP) и др. [6–8]. ПГ отличаются исключительно высокой биологической активностью, что делает их привлекательными для использования в качестве

лекарственных средств. Однако их клиническое применение сдерживается высокой химической и метаболической нестабильностью этих соединений. В этой связи синтез более стабильных фторсодержащих простаноидов, обладающих более направленным и пролонгированным действием, является актуальной задачей.

Среди метаболитов жирных кислот также следует выделить относительно новую, но достаточно многочисленную группу ацетогенинов, которые отличаются структурной типичностью при наличии высокой и важной биологической активности [5, 9]. Для них описана инсектицидная, антипаразитарная и иммунорегулирующая активность, особо отмечается в ряде случаев исключительно мощное противораковое действие. По структуре ацетогенины характеризуются наличием пятичленного (γ -лактонного) цикла, в котором, как правило, имеется двойная углерод-углеродная связь. Размер алкильной боковой цепи (R) варьируется от C17 до C37, при этом она может содержать гидроксильные, карбонильные, тетрагидрофурановые, эпоксидные и другие группы:



Существуют также ацетогенины с нетипичным строением алкильной цепи, отсутствием фрагмента циклического эфира и т. д., для которых отмечают общую тенденцию к улучшению ряда показателей по биологической активности.

Цель настоящей работы – синтез новых предшественников фторсодержащих простаноидов, а также карбоциклических аналогов ацетогенинов. С этой целью нами было изучено каталитическое гидрирование этиленкетальных производных 4-оксоциклопента[*d*]изоксазолинов, содержащих фторфенильные заместители.

Данная работа является частью проводимых на кафедре систематических исследований в области синтеза аналогов биологически активных сложных природных соединений с применением нитрилоксидного метода [10–14].

Основная часть. Исходные изоксазолины **2** (схема 1) были нами ранее получены [10] в результате реализации схемы, которая включала: 1) синтез 2-циклопентенона из дициклопентадиена; 2) синтез соответствующих 4-оксоциклопентаноизоксазолинов **1** посредством реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения 2-циклопентенона и нитрилоксидов, генерируемых *in situ* из соответствующих гидроксимойлхлоридов; 3) защиту кетогруппы в виде этиленкетальных производных **2** (схема 1).

Полученные этиленкетальные производные **2** (схема 2) далее подвергались восстановительному расщеплению изоксазолинового гетероцикла в условиях каталитического гидрирования.

Как известно, каталитическое гидрирование изоксазолинов протекает в мягких условиях: в атмосфере водорода, при комнатной температуре, в присутствии каталитических количеств катализатора [11]. Применение мягких условий важно, так как необходимо для сохранения этиленкетальной группировки, присутствующей в этих соединениях. В этой связи в данном случае является неприемлемым применение аль-

тернативного метода восстановительного расщепления изоксазолинов при действии никеля Ренея в водном растворе трифторуксусной кислоты, который ранее нами использовался для синтеза более простых соединений, не содержащих кислородные функциональные группы в циклопентановом кольце [12, 13].

В результате реакции были получены с хорошими выходами соответствующие β-гидроксикетоны **3** (схема 2), при этом наблюдалось сохранение относительного *цис*-расположения гидроксильной группы и ацильной боковой цепи. Так, в результате каталитического гидрирования изоксазолина **2a** был выделен с выходом 74,4% гидроксикетон **3a**. Аналогично каталитическое гидрирование 3-(2-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[*d*]изоксазолина **2b** привело к образованию гидроксикетона **3b** (выход 70,9%). В последнем случае при использовании свежеприготовленного катализатора наряду с гидроксикетоном **3b** наблюдалось также образование енона **4b** и кетона **5b** (схема 3). Образование этих продуктов можно представить через последовательно протекающую в условиях реакции дегидратацию гидроксикетона **3** в енон **4**, в котором дальнейшее восстановление связи C=C приводит к образованию кетона **5**. Выделение продуктов достигалось с помощью препаративной ТСХ.

Структура полученных соединений доказана с помощью современных физико-химических методов анализа органических соединений: ПМР и ¹³C ЯМР спектроскопии (таблица). При обсуждении спектральных характеристик используется ПГ нумерация атомов. Так, в ¹H ЯМР спектре гидроксикетона **3a** (рис. 1) по сравнению со спектром изоксазолина **2a** (рис. 2) наиболее характерный сигнал протона H-12 смещается в более сильное поле и наблюдается в области 4,83 м. д. (вместо 5,24 м. д. в исходном) при сохранении сигналов протонов этиленкетальной защиты, а также бензольного и циклопентанового кольца.

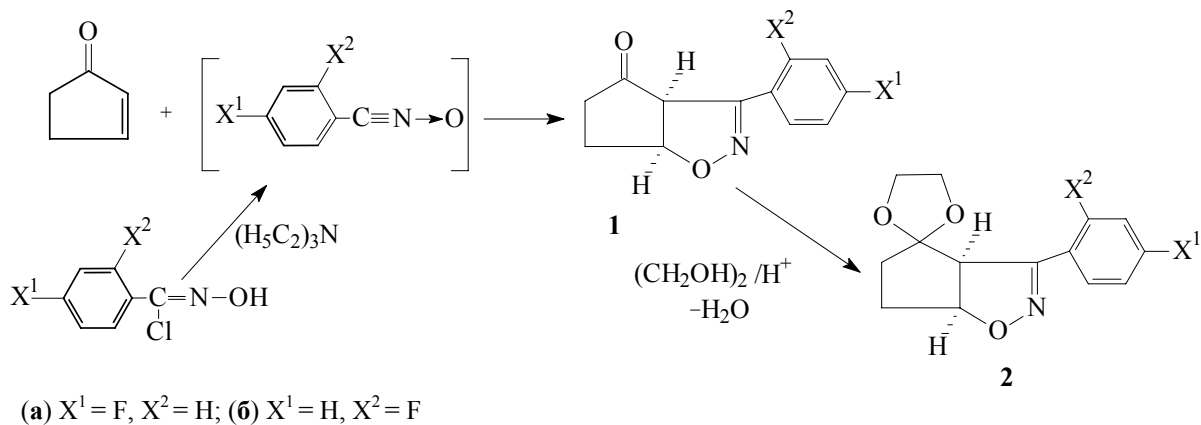


Схема 1

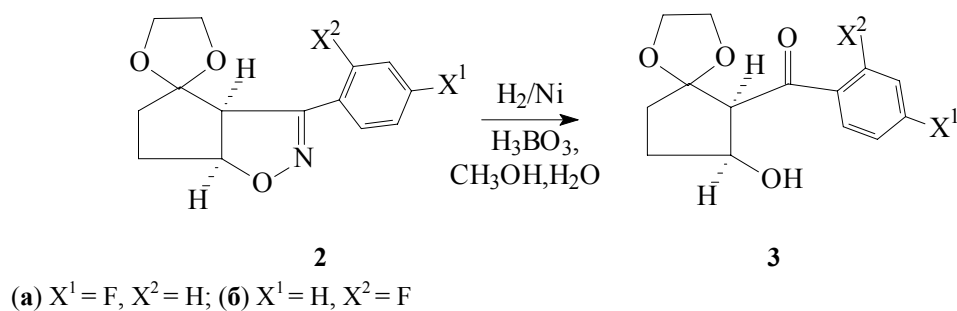


Схема 2

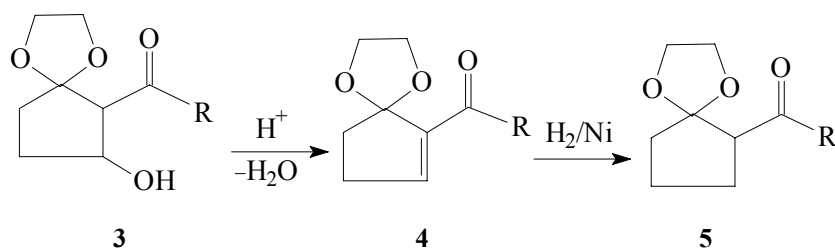
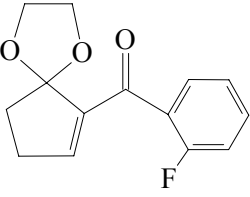
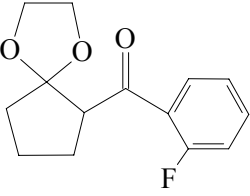


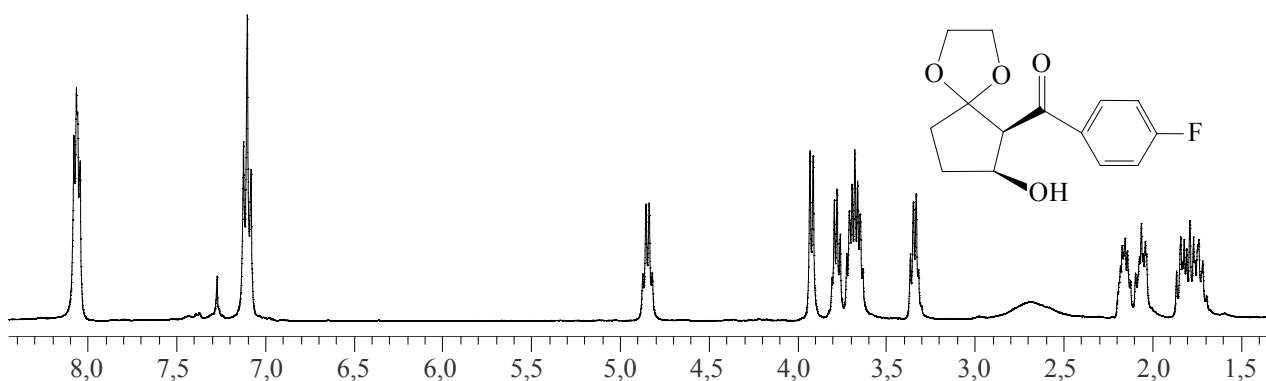
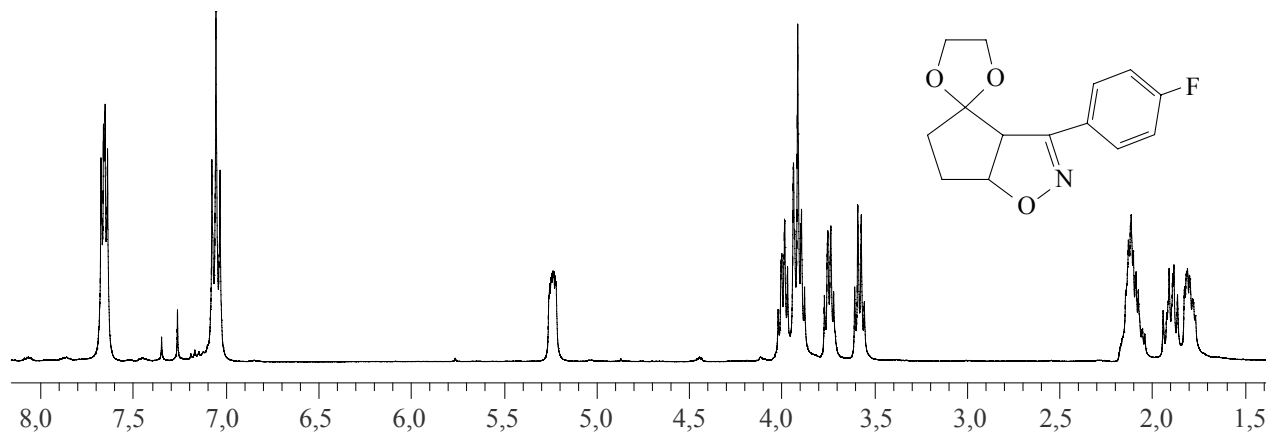
Схема 3

**Сравнение характерных сигналов в ^1H ЯМР спектрах
продуктов каталитического гидрирования 3-(2-фторфенил)-
и 3-(4-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[4,1-*f*]изоксазолинов**

Соединение	Структурная формула	H-8	H-12	H-10; H-11	α -цепь
2a		3,87–3,94 м (2H, H-8 + H-этиленкет; $J_1 = 9,2$; $J_2 = 6,7$; $J_3 = 1,5$)	5,24 м (1H, H-12, $J_1 = 9,0$; $J_2 = 6,8$; $J_3 = 4,7$; $J_4 = 1,9$)	2,04–2,18 м (2H, H ^A -11 + H ^B -11; $J_1 = 13,9$; $J_2 = 6,7$; $J_3 = 4,9$); 1,86–1,94 м (1H, H ^A -10; $J_1 = 12,8$; $J_2 = 10,5$; $J_3 = 7,6$); 1,76–1,82 м (1H, H ^B -10; $J_1 = 12,8$; $J_2 = 10,5$; $J_3 = 6,1$)	7,65 м (2H; H _{ap} -2' + H _{ap} -6'; $J_1 = 9,0$; $J_2 = 5,4$; $J_3 = 2,1$); 7,05 тд (2H; H _{ap} -3' + H _{ap} -5'; $J_1 = 9,0$; $J_2 = 2,1$)
3a		3,91 д (1H, H-8; $J = 6,9$)	4,83 м (1H, H-12, $J_1 = 7,2$; $J_2 = 6,9$)	2,14 м (1H, H ^A -11; $J_1 = 12,0$; $J_2 = 7,2$); 2,04 м (1H, H ^A -10; $J_1 = 11,5$; $J_2 = 9,0$); 1,82 м (1H, H ^B -10; $J_1 = 13,3$; $J_2 = 9,4$); 1,72 м (2H, H ^B -11; $J_1 = 11,8$; $J_2 = 9,0$)	8,05 дд (2H; H _{ap} -2 + H _{ap} -6; $J = 8,5$); 7,09 т (2H; H _{ap} -3 + H _{ap} -5; $J = 8,5$)
2б		4,10 дд (1H, H-8, $J_1 = 9,1$; $J_2 = 3,2$)	5,26 дд (1H, H-12, $J_1 = 9,1$; $J_2 = 4,7$)	2,15 дд (1H; H ^A -11; $J_1 = 13,8$; $J_2 = 7,3$); 2,00–2,09 м (1H; H ^B -11; $J_1 = 13,8$; $J_2 = 6,5$; $J_3 = 4,8$); 1,90 тд (1H, H ^A -10; $J_1 = 12,8$; $J_2 = 7,4$); 1,76 дд (1H, H ^B -10; $J_1 = 12,8$; $J_2 = 6,7$)	7,78 дт (1H; H _{ap} -6'; $J_1 = 7,7$; $J_2 = 1,8$); 7,35 м (1H; H _{ap} -4'; $J_1 = 7,3$; $J_2 = 1,8$); 7,16 дт (1H; H _{ap} -5'; $J_1 = 7,6$; $J_2 = 1,0$); 7,07 м (1H; H _{ap} -3'; $J_1 = 8,3$; $J_2 = 1,0$)
3б		4,04 д (1H, H-8, $J_1 = 5,6$)	4,46 дд (1H, H-12, $J_1 = 6,7$; $J_2 = 5,9$)	2,16 м (1H; H ^A -11; $J_1 = 14,1$; $J_2 = 5,9$); 1,96 м (1H; H ^A -10; $J_1 = 13,6$; $J_2 = 7,2$; $J_3 = 5,6$); 1,86 м (1H, H ^B -10; $J_1 = 13,3$; $J_2 = 7,9$); 1,77 м (1H, H ^B -11; $J_1 = 13,8$; $J_2 = 8,7$; $J_3 = 6,1$)	7,75 дт (1H; H _{ap} -6; $J_1 = 7,7$; $J_2 = 1,8$); 7,44 м (1H; H _{ap} -4; $J_1 = 7,2$; $J_2 = 1,8$); 7,22 м (1H; H _{ap} -5; $J_1 = 7,4$); 7,12 м (1H; H _{ap} -3; $J_1 = 8,7$; $J_2 = 8,4$; $J_3 = 7,7$; $J_4 = 2,0$)

Окончание таблицы

Соединение	Структурная формула	H-8	H-12	H-10; H-11	α -цепь
46		—	6,76 кв (1H, H-12, $J_1 = 2,6$)	2,54 тд (2H; CH ₂ -11; $J_1 = 6,9$; $J_2 = 2,8$); 2,26 м (2H; CH ₂ -10; $J_1 = 6,4$)	7,76 дт (1H; H _{ap} -6; $J_1 = 8,4$; $J_2 = 1,5$); 7,49 м (1H; H _{ap} -4; $J_1 = 7,4$; $J_2 = 2,0$); 7,19 м (1H; H _{ap} -5; $J_1 = 7,7$; $J_1 = 3,6$); 7,12 м (1H; H _{ap} -3; $J_1 = 8,7$; $J_2 = 8,4$; $J_3 = 7,7$; $J_4 = 2,0$)
56		3,98 дд (1H, H-8, $J_1 = 7,9$; $J_2 = 7,7$)	1,77–1,92 м (4H; H ^B -10 + CH ₂ -12 + H ^A -11)	1,86 м (1H; H ^A -10; $J_1 = 13,1$; $J_2 = 8,7$; $J_3 = 4,3$); 1,77–1,92 м (4H; H ^B -10 + CH ₂ -12 + H ^A -11); 1,71 м (1H; H ^B -11; $J_1 = 11,5$; $J_2 = 7,7$; $J_3 = 3,1$)	7,70 дт (1H; H _{ap} -6; $J_1 = 7,7$; $J_2 = 1,8$); 7,46 м (1H; H _{ap} -4; $J_1 = 7,2$; $J_2 = 4,9$; $J_2 = 1,8$); 7,19 дт (1H; H _{ap} -5; $J_1 = 7,7$; $J_2 = 1,0$); 7,10 м (1H; H _{ap} -3; $J_1 = 8,4$; $J_2 = 0,8$)

Рис. 1. ¹H ЯМР ¹H ЯМР спектр 2-гидрокси-5,5-этилендиоксициклопентил-(4-фторфенил)метанонаРис. 2. ¹H ЯМР спектр 3-(4-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[*d*]изоксазолина

Для этого образца с помощью экспериментов по двойному резонансу было выполнено отнесение всех наблюдаемых в спектре сигналов соответствующим протонам в предложенной структуре. Аналогичный ¹H ЯМР спектр был получен для гидроксикетона **36**.

В ¹³C ЯМР спектре гидроксикетона **3a** появляется сигнал карбонильного C-атома в области 196,38 м. д. при наличии сигналов угле-

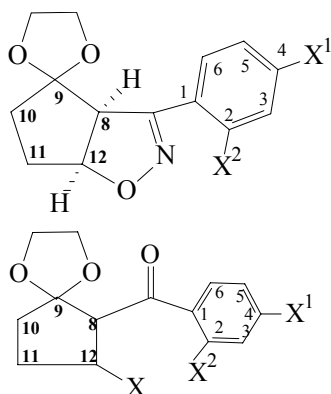
родных атомов этиленкетальной защитной группы и характерных сигналов C-8, C-12, бензольного кольца при соответствующих значениях химических сдвигов.

Дальнейшее использование гидроксикетонов **3** в синтезе простаноидов, а также карбоциклических аналогов ацетогенинов включает их превращение в еноны **4** в соответствии с ранее отработанной методикой [14].

Еноны **4** являются карбоциклическими аналогами ацетогенинов и представляют значительный интерес как потенциальные биологически активные вещества. С другой стороны, эти соединения наряду с гидроксикетонами **3** являются ключевыми интермедиатами в синтезе фторсодержащих простаноидов.

Экспериментальная часть. Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР растворов веществ в CDCl_3 с ГМДС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре Bruker AVANCE (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом аналитической ТСХ на пластинках с силикагелем Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck), элюент: эфир – петролейный эфир, проявитель – пары йода или 4%-ный раствор KMnO_4 . Очистку растворителей проводили по стандартным методикам [15].

При обсуждении спектральных данных использовали следующую нумерацию атомов:



Каталитическое гидрирование 3-(4-фторфенил)- или 3-(2-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[d]изоксазолина. К раствору 0,134 г (0,52 ммоль) изоксазолина **2a** в 8 мл смеси метанол : вода (15 : 1) добавили каталитическое количество свежеприготовленного никеля Ренея и 0,128 г (2,07 ммоль) борной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере водорода до прекращения поглощения газа. После окончания гидрирования реакционную смесь фильтровали через слой оксида алюминия, который затем дополнительно промыли этиловым спиртом. Из фильтрата отогнали растворитель при пониженном давлении, остаток растворили в эфире и сушили сульфатом натрия. После отделения осушителя эфир отогнали при пониженном давлении, в результате получили сырой продукт массой 0,126 г. Целевой гидроксикетон выделяли при помощи препаративной ТСХ на силикагеле, элюент: эфир – петролейный эфир. Выход гидроксикетона 0,094 г (74,4%).

Аналогично в результате восстановления 0,1175 г (0,45 ммоль) 3-(2-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[d]изоксазолина был получен *цис*-(2-гидрокси-5,5-этилендиоксициклопентил)-(2-фторфенил)метанон с выходом 0,084 г (70,9%).

***цис*-(2-Гидрокси-5,5-этилендиоксициклопентил)-(4-фторфенил)метанон** выделен с выходом 74,4%. Масло.

Спектр ^1H ЯМР, δ , м. д. (J , Гц): 8,05 дд (2H; $\text{H}_{\text{ар-2}} + \text{H}_{\text{ар-6}}$; $J = 8,5$); 7,09 т (2H; $\text{H}_{\text{ар-3}} + \text{H}_{\text{ар-5}}$; $J = 8,5$); 4,83 м (1H, H-12, $J_1 = 7,2$; $J_2 = 6,9$); 3,91 д (1H, H-8; $J = 6,9$); 3,77 м (1H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$; $J_1 = 13,3$; $J_2 = 7,2$); 3,66 м (2H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$; $J_1 = 12,5$; $J_2 = 6,4$); 3,33 м (1H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$; $J_1 = 13,3$; $J_2 = 7,2$); 2,64 уш. с (1H, OH); 2,14 м (1H, $\text{H}^{\text{A}}-11$; $J_1 = 12,0$; $J_2 = 7,2$); 2,04 м (1H, $\text{H}^{\text{A}}-10$; $J_1 = 11,5$; $J_2 = 9,0$); 1,82 м (1H, $\text{H}^{\text{B}}-10$; $J_1 = 13,3$; $J_2 = 9,4$); 1,72 м (2H, $\text{H}^{\text{B}}-11$; $J_1 = 11,8$; $J_2 = 9,0$).

Спектр ^{13}C ЯМР, δ , м. д. (J , Гц): 196,38 (C=O); 165,64 ($J = 254$; $\text{C}_{\text{ар-4}}$); 134,14 ($\text{C}_{\text{ар-1}}$); 131,53 ($J = 10$; $\text{C}_{\text{ар-2}} + \text{C}_{\text{ар-6}}$); 116,30 (C-9); 115,35 ($J = 22$; $\text{C}_{\text{ар-3}} + \text{C}_{\text{ар-5}}$); 72,41 (C-12); 64,69 + 64,25 ($\text{C}_{\text{этиленкет}}$); 62,42 (C-8); 35,87 (C-10); 30,92 (C-11).

***цис*-(2-Гидрокси-5,5-этилендиоксициклопентил)-(2-фторфенил)метанон** получен с выходом 70,9%. Масло.

Спектр ^1H ЯМР, δ , м. д. (J , Гц): 7,75 дт (1H; $\text{H}_{\text{ар-6}}$; $J_1 = 7,7$; $J_2 = 1,8$); 7,44 м (1H; $\text{H}_{\text{ар-4}}$; $J_1 = 7,2$; $J_2 = 1,8$); 7,22 м (1H; $\text{H}_{\text{ар-5}}$; $J_1 = 7,4$); 7,12 м (1H; $\text{H}_{\text{ар-3}}$; $J_1 = 8,7$; $J_2 = 8,4$; $J_3 = 7,7$; $J_4 = 2,0$); 4,46 дд (1H, H-12, $J_1 = 6,7$; $J_2 = 5,9$); 4,04 д (1H, H-8, $J_1 = 5,6$); 3,79 м (1H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$); 3,68 м (2H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$; $J = 13,6$); 3,42 дд (1H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$; $J_1 = 13,1$; $J_2 = 6,4$); 2,16 м (1H; $\text{H}^{\text{A}}-11$; $J_1 = 14,1$; $J_2 = 5,9$); 1,96 м (1H; $\text{H}^{\text{A}}-10$; $J_1 = 13,6$; $J_2 = 7,2$; $J_3 = 5,6$); 1,86 м (1H, $\text{H}^{\text{B}}-10$; $J_1 = 13,3$; $J_2 = 7,9$); 1,77 м (1H, $\text{H}^{\text{B}}-11$; $J_1 = 13,8$; $J_2 = 8,7$; $J_3 = 6,1$).

Каталитическое гидрирование 3-(2-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[d]изоксазолина с использованием свежеприготовленного катализатора.

К раствору 0,0914 г (0,347 ммоль) изоксазолина в смеси, приготовленной из 3,0 мл метанола и 0,5 мл воды, добавили каталитическое количество свежеприготовленного никеля Ренея и 0,0878 г (1,42 ммоль) борной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере водорода до прекращения поглощения газа. После окончания гидрирования реакционную смесь фильтровали через слой оксида алюминия, который дополнительно промыли этиловым спиртом. Из фильтрата отогнали растворитель при пониженном давлении, остаток растворили в эфире и сушили сульфатом натрия. После отделения осушителя и упаривания эфира при пониженном давлении получили 0,1136 г сырого продукта, который затем подвергли препаративной ТСХ на силикагеле, элюент: эфир – петролейный эфир. В результате получили 0,0248 г (26,8%) *цис*-(2-гидрокси-5,5-этилендиоксициклопентил)-(2-фторфенил)-метанона, 0,0069 г (8,1%) (2-фторфенил)-(5,5-этилендиоксициклопент-1-енил)метанона и 0,0192 г (22,2%) (2-фторфенил)-(2,2-этилендиоксициклопентил)метанона.

(2-Фторфенил)-(5,5-этилендиоксициклопент-1-енил)метанол получен с выходом 8,1%. Масло.

Спектр ^1H ЯМР, δ , м. д. (J , Гц): 7,76 дт (1H; $\text{H}_{\text{ар-6}}$; $J_1 = 8,4$; $J_2 = 1,5$); 7,49 м (1H; $\text{H}_{\text{ар-4}}$; $J_1 = 7,4$; $J_2 = 2,0$); 7,19 м (1H; $\text{H}_{\text{ар-5}}$; $J_1 = 7,7$; $J_1 = 3,6$); 7,12 м (1H; $\text{H}_{\text{ар-3}}$; $J_1 = 8,7$; $J_2 = 8,4$; $J_3 = 7,7$; $J_4 = 2,0$); 6,76 кв (1H, H-12, $J_1 = 2,6$); 4,28 м (2H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$); 4,04 м (2H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$); 2,54 тд (2H; CH_2 -11; $J_1 = 6,9$; $J_2 = 2,8$); 2,26 м (2H; CH_2 -10; $J_1 = 6,4$).

(2-Фторфенил)-(2,2-этилендиоксициклопентил)метанол получен с выходом 22,2%. Масло.

Спектр ^1H ЯМР, δ , м. д. (J , Гц): 7,70 дт (1H; $\text{H}_{\text{ар-6}}$; $J_1 = 7,7$; $J_2 = 1,8$); 7,46 м (1H; $\text{H}_{\text{ар-4}}$; $J_1 = 7,2$; $J_2 = 4,9$; $J_2 = 1,8$); 7,19 дт (1H; $\text{H}_{\text{ар-5}}$; $J_1 = 7,7$; $J_2 = 1,0$); 7,10 м (1H; $\text{H}_{\text{ар-3}}$; $J_1 = 8,4$; $J_2 = 0,8$); 3,98 дд (1H, H-8, $J_1 = 7,9$; $J_2 = 7,7$); 3,78 м (1H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$; $J_1 = 12,0$; $J_2 = 7,4$); 3,70 м (1H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$; $J_1 = 12,0$; $J_2 = 7,4$; $J_3 = 4,4$); 3,47 м (2H, $\text{H}_{\text{этиленкет}}$; $J_1 = 12,6$; $J_2 = 6,4$); 1,86 м (1H; H^{A} -10; $J_1 = 13,1$; $J_2 = 8,7$; $J_3 = 4,3$); 1,77–1,92 м (4H; H^{B} -10 +

+ CH_2 -12 + H^{A} -11); 1,71 м (1H, H^{B} -11; $J_1 = 11,5$; $J_2 = 7,7$; $J_3 = 3,1$).

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований:

- осуществлен синтез новых предшественников фторсодержащих простаноидов, а также карбоциклических аналогов ацетогенинов посредством восстановительного расщепления изоксазолинового гетероцикла этиленкетальных производных 4-оксоциклопентаноизоксазолинов в условиях каталитического гидрирования;

- каталитическое гидрирование фторсодержащих цикlopentаноизоксазолинов протекало с хорошими выходами;

- полученные фторсодержащие соединения представляют интерес как потенциальные биологически активные вещества;

- продемонстрированы новые возможности применения нитрилоксидной технологии в синтезе аналогов сложных природных соединений.

Литература

1. Kirsch K. Modern fluoroorganic chemistry: synthesis, reactivity, application. Willey-VCH: Weinheim, 2004. 310 p.
2. Shah P., Westwell A. D. The role of fluorine in medicinal chemistry // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. 2007. Vol. 22, No. 5. P. 527–540.
3. Be'gue' J.-P., Bonnet-Delpon D. Recent advances (1995–2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2006. Vol. 127. P. 992–1012.
4. Isanbor C., O'Hagan D. Fluorine in medicinal chemistry: a review of anti-cancer agents // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2006. Vol. 127. P. 303–319.
5. Племенков В. В. Введение в химию природных соединений. Казань, 2001. 376 с.
6. Total syntheses of iso-, neuro- and phytoprostanes: new insight in lipid chemistry / T. Durand [et al.] // *Chemistry and Physics of Lipids*. 2004. Vol. 128. P. 15–33.
7. Isoprostanes and phytoprostanes: Bioactive lipids / T. Durand [et al.] // *Biochimie*. 2011. Vol. 93, No. 1. P. 52–60.
8. Total synthesis of isoprostanes: discovery and quantitation in biological systems / J. Rokach [et al.] // *Chemistry and Physics of Lipids*. 2004. Vol. 128. P. 35–56.
9. Rupprecht J. K., Hui J.-H., McLaughlin J. L. Annonaceous acetogenins: a review // *J. Nat. Prod.* 1990. Vol. 53, No. 2. P. 237–278.
10. Антонец И. П., Нестерова С. В. Синтез некоторых фторфенильных 4-оксоциклопента[*d*]изоксазолинов и их диоксолановых производных // *Труды БГТУ*. 2013. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 85–90.
11. Синтез простаноидных синтонов. 2. Каталитическое гидрирование цикlopent-5,6-ен[*d*]изоксазолинов / Ф. А. Лахвич [и др.] // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2012. № 2. С. 70–74.
12. Синтез простаноидных синтонов. 1. Восстановительное расщепление цикlopent-5,6-ен[*d*]изоксазолинов и 5-бром-6-гидроксициклопента-[*d*]изоксазолинов никелем Ренея в трифторуксусной кислоте / Ф. А. Лахвич [и др.] // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2012. № 1. С. 73–80.
13. Антонец И. П., Като Я. М., Нестерова С. В. Синтез и восстановительное расщепление 3-(2-фторфенил)- и 3-(4-фторфенил)-циклопент-5-ен[*d*]изоксазолинов никелем Ренея в трифторуксусной кислоте // *Труды БГТУ*. 2013. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 91–95.
14. Антонец И. П. Улучшенная методика формирования енонового фрагмента на основе β -гидроксикетонов // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в*. 2002. Вып. X. С. 36–38.
15. Armarego W. L. F, Chai C., Chai C. L. L. Purification of laboratory chemicals. Elsevier, 2003. 609 p.

References

1. Kirsch K. Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Application. Willey-VCH: Weinheim, 2004. 310 p.
2. Shah P., Westwell A. D. The role of fluorine in medicinal chemistry. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2007, vol. 22, no. 5. pp. 527–540.

3. Be'gue' J.-P., Bonnet-Delpon D. Recent advances (1995–2005) in fluorinated pharmaceuticals based on natural products. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, vol. 127, pp. 992–1012.
4. Isanbor C., O'Hagan D. Fluorine in medicinal chemistry: a review of anti-cancer agents. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2006, vol. 127, pp. 303–319.
5. Plemenkov V. V. *Vvedenie v khimiyu prirodnnykh soedineniy* [Introduction to chemistry of natural compounds]. Kazan, 2001. 376 p.
6. Durand T., Guy A., Henry O., Roland A., Bernad S., Fangour S. E., Vidal J.-P., Rossi J.-C. Total syntheses of iso-, neuro- and phytosteranes: new insight in lipid chemistry. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2004, vol. 128, pp. 15–33.
7. Durand T., Butel-Ponce V., Guy A., Fanour S. E., J.-C. Rossi, Galano J. M. Isoprostanes and phytosteranes: bioactive lipids. *Biochimie*, 2011, vol. 93, no. 1, pp. 52–60.
8. Rokach J., Kim S., Bellone S., Lawson J. A., Praticò D., Powell W. S., FitzGerald G. A. Total synthesis of isoprostanes: discovery and quantitation in biological systems. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2004, vol. 128, pp. 35–56.
9. Rupprecht J. K., Hui J.-H., McLaughlin J. L. Annonaceous Acetogenins: a Review. *J. Nat. Prod.*, 1990, vol. 53, no. 2, pp. 237–278.
10. Antonevich I. P., Nesterova S. V. Synthesis of some fluorophenyl 4-oxocyclopenta[d]isoxazolines and their dioxolane derivatives. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 85–90 (In Russian).
11. Lakhvich F. A., Antonevich I. P., Katok Ya. M., Nesterova S. V. Synthesis of prostanoid synthons. 2. Catalytic hydrogenation of cyclopent-5,6-ene[d]isoxazolines. *Vesti NAN Belarusi. Ser. chimichnykh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series], 2012, no. 2, pp. 70–74 (In Russian).
12. Lakhvich F. A., Antonevich I. P., Katok Ya. M., Nesterova S. V. Synthesis of prostanoid synthons. 1. Reductive cleavage of cyclopent-5,6-ene[d]isoxazolines and 5-bromo-6-hydroxycyclopenta[d]isoxazolines with Raney Nickel in trifluoroacetic acid. *Vesti NAN Belarusi. Ser. chimichnykh nauk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series], 2012, no. 1, pp. 73–80 (In Russian).
13. Antonevich I. P., Katok Ya. M., Nesterova S. V. Synthesis and reductive cleavage of 3-(2-fluorophenyl)- and 3-(4-fluorophenyl)-cyclopent-5-ene[d]isoxazolines with Raney Nickel in trifluoroacetic acid. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 4: Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 91–95 (In Russian).
14. Antonevich I. P. The improved procedure of enone fragmentation formation on the basis of β -hydroxyketones. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry and Technology of Organic Substances, 2002, issue X, pp. 36–38 (In Russian).
15. Armarego W. L. F., Chai C., Chai C. L. L. Purification of laboratory chemicals. Elsevier, 2003. 609 p.

Информация об авторах

Антоневич Инесса Петровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ipantonevich@rambler.ru

Каток Ядвига Марьяновна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: iadwiga59@mail.ru

Нестерова Светлана Владимировна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: svet_lanavl@yahoo.com

Information about the authors

Antonevich Inessa Petrovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ipantonevich@rambler.ru

Katok Yadwiga Mar'yanovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: iadwiga59@mail.ru

Nesterova Svetlana Vladimirovna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svet_lanavl@yahoo.com

Поступила 23.02.2016

УДК 678.065.742.2

Р. М. Долинская¹, Н. Р. Прокопчук¹, О. В. Бомбер¹, Т. В. Кротова²¹Белорусский государственный технологический университет²ОАО «Беларусьрезинотехника»**РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ЭЛАСТОМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА РУКАВОВ**

Разработаны рецептуры эластомерных композиций повышенной твердости, предназначенные для выпуска рукавов навивочной конструкции.

Установлено, что введение углерода технического П 803 в количестве 105 м.ч. на 100 м.ч. каучука приводит к незначительному увеличению вязкости резиновой смеси, твердости и условной прочности при растяжении и небольшому снижению относительного удлинения при разрыве. Введение углерода технического П 803 в количестве 110 м.ч. на 100 м.ч. каучука, учитывая погрешность эксперимента, увеличивает вязкость резиновой смеси, твердость и условную прочность при растяжении на 4%, снижает относительное удлинение при разрыве на 4%. Введение углерода технического П 803 в количестве 115 м.ч. на 100 м.ч. каучука приводит к увеличению вязкости резиновой смеси на 6%, твердости на 13%, снижению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве на 6%. Уменьшение значения показателя условной прочности при растяжении и значительное увеличение твердости свидетельствует об избытке содержания технического углерода в резиновой смеси, следовательно, оптимальное содержание углерода технического П 803 – 110 м.ч. на 100 м.ч. каучука. Снижение содержания дибутилфталата до 8 м.ч. оказало неудовлетворительное технологическое поведение смеси при вальцевании, происходило «шубление», что затрудняло диспергирование ингредиентов при смешении.

Таким образом, нами установлено, что оптимальное содержание пластификатора дибутилфталата в резиновой смеси – 10 м.ч. и мягчителя битума – 5 м.ч. на 100 м.ч. каучука.

Ключевые слова: рукава навивочной конструкции, эластомерная композиция, вязкость по Муни, скорость вулканизации, оптимальное время, физико-механические показатели.

R. M. Dolinskaya¹, N. R. Prokopchuk¹, O. V. Bomber¹, T. V. Krotova²¹Belarusian State Technological University²OJSC “Belarusrezinotechnica”**DEVELOPMENT OF A COMPOUNDING OF ELASTOMERIC COMPOSITION
FOR PRODUCTION HOSES**

The compounding of elastomeric compositions increased hardness for the production of hoses coiling constructions is worked out.

The studies found, that the introduction of technical carbon P 803 in the amount of 105 parts by weight at 100 parts by weight of rubber leads to a slight increase in the viscosity of the rubber composition, hardness and tensile strength, a slight decrease in elongation at break. Introduction of technical carbon P 803 in the amount of 110 parts by weight at 100 parts by weight of rubber results in an increase in the viscosity of the rubber composition, hardness and tensile strength of conventional on 4%, reduction in elongation at break on 4%. Introduction of technical carbon P 803 in the amount of 115 parts by weight at 100 parts by weight of rubber results in the increase in the viscosity of rubber mixture on 6%, the hardness on 13%, decline of tensile strength and elongation at break on 6%. Reducing the value of the conditional indicator tensile strength and a significant increase in hardness indicates an excess of carbon content in the rubber composition, the content of carbon technical P 803 therefore optimal 110 parts by weight at 100 parts by weight of rubber. Decline of maintenance of dibutyl phthalate to 8 parts by weight rendered unsatisfactory technological behavior of mixture at roll-forming, that hampered dispersing of ingredients at mixing.

Thus we have found that the optimum content of the plasticizer in the rubber mixture of dibutyl phthalate – 10 parts by weight softener and bitumen – 5 parts by weight at 100 parts by weight of rubber.

Key words: hoses coiling constructions, rubber, elastomeric composition, the Mooney viscosity, cure speed, the optimal time, physical and mechanical properties.

Введение. Перед резинотехнической промышленностью, выпускающей и такие изделия, как рукава, стоит ряд ответственных задач.

Главной из них в настоящее время является разработка и освоение новых видов высококачественных изделий, работоспособных в широ-

ком интервале температур, давлений и при воздействии агрессивных сред. Несмотря на то что объем производства и ассортимент рукавных изделий из года в год возрастает, потребности в этих изделиях увеличиваются в связи с увеличением выпуска автомобилей, тракторов, а также с развитием угольной и горнодобывающей промышленности [1]. Устранить дефицит рукавов можно не только увеличением объема их выпуска, но и путем совершенствования их конструкции, повышением качества и, соответственно, срока их работоспособности.

Производство рукавов занимает одно из ведущих мест в резиновой промышленности. Рукава служат для передачи газов, жидкостей и сыпучих материалов в самых различных условиях: от вакуума до давления 70 МПа в интервале температур 60–250°C. К рукавам предъявляются весьма высокие требования [2, 3]. При длительной эксплуатации они должны сохранять герметичность, прочность и гибкость, продолжительное время противостоять воздействию окружающей среды и транспортируемых материалов, сопротивляться внешним механическим нагрузкам, сохранять постоянство геометрических размеров. Конструкция рукавных изделий должна позволять быстро и надежно устанавливать их на соответствующие штуцеры, патрубки и прочие типы посадочных мест машин и механизмов. Рукава должны просто и быстро соединяться в единую транспортную магистраль.

Наиболее перспективным является бездорновый способ изготовления рукавов. Главное достоинство этого способа – изготовление рукавов значительной длины, что позволяет увеличить производительность труда, но изготовление рукавов больших диаметров этим способом затруднительно.

Таким образом, разработка рецептуры резиновой смеси, предназначенной для изготовления внутреннего слоя рукавов, изготавливаемых бездорновым способом, является актуальной.

Основная часть. Целью данного исследования является разработка рецептуры эластомерных композиций повышенной твердости, предназначенных для выпуска рукавов навивочной конструкции бездорновым способом.

В табл. 1 приведены рецепты опытных резиновых смесей на основе комбинации бутадиен-нитрильных БНКС-18АМН и БНКС-28АМН каучуков (образцы 1–3), которые используются для изготовления рукавов дорновым способом, с целью изготовления на их основе рукавов бездорновым способом. Резины на основе данных каучуков позволяют обеспечить такие технические свойства, как морозостойкость и стойкость к воздействию воздуха и инертных газов, предъявляемые к внутреннему слою ру-

кавов. Каучук БНКС-18АМН является каучуком специального назначения, обеспечивает повышенную морозостойкость вулканизатов, а БНКС-28АМН – хорошую стойкость к агрессивным средам.

Таблица 1

**Рецепт резиновой смеси
для изготовления внутреннего слоя рукавов**

Наименование каучуков и ингредиентов	Массовые части на 100 м.ч. каучука			
	Исходный образец	Обра- зец 1	Обра- зец 2	Обра- зец 3
БНКС-18АМН	50,0	50,0	50,0	50,0
БНКС-28АМН	50,0	50,0	50,0	50,0
Сера молотая	1,2	1,2	1,2	1,2
Сульфенамид Ц	2,0	2,0	2,0	2,0
Белила цинковые	5,0	5,0	5,0	5,0
Ацетонанил Н	2,0	2,0	2,0	2,0
Диафен ФП	1,0	1,0	1,0	1,0
Углерод техниче- ский П 803	100,0	105,0	110,0	115,0
Пластификатор ди- бутилфталат (ДБФ)	12,0	12,0	12,0	12,0
Кислота стеариновая	2,0	2,0	2,0	2,0
Канифоль сосновая	2,0	2,0	2,0	2,0
Дуслин Р	0,5	0,5	0,5	0,5

Для вулканизации резиновой смеси применяется вулканизирующая система, включающая серу в качестве вулканизирующего агента, активаторы вулканизации – цинковые белила и стеариновую кислоту.

Наполнителем резиновой смеси является технический углерод П 803 – малоактивное и низкоструктурное вещество, которое придает резиновым смесям лучшие технологические свойства: вальцуемость, шприцуемость, низкую усадку и эластическое восстановление, хорошую каркасность [2].

Для защиты от воздействия света, солнечных лучей, атмосферных газов и озона в состав резиновых смесей вводят специальные вещества – ацетонанил Н и диафен ФП, называемые противостарителями. Защитное действие химических противостарителей обусловлено обрывом цепи при окислении каучука в результате взаимодействий активных радикалов противостарителя с радикалами углеводорода каучука. При этом образуются неактивные продукты реакции, что и замедляет процесс окисления [3].

Для предотвращения опасности подвулканизации в качестве замедлителя подвулканизации вводится дуслин Р [1].

Для рукавов, изготавливаемых бездорновым способом, необходимо применение более жесткой, твердой резиновой смеси для

обеспечения каркасности и предотвращения деформации камер.

Увеличить твердость резиновой смеси можно следующими способами:

- увеличением содержания наполнителей;
- уменьшением содержания мягчителей.

На основании вышеизложенного нами проведены исследования, направленные на увеличение твердости резиновой смеси. Для этого было изучено влияние содержания наполнителей и мягчителей на свойства композиций.

В табл. 2 представлены полученные нами результаты исследований влияния наполнителя на комплекс физико-механических показателей вулканизатов.

Таблица 2

Влияние содержания углерода технического П 803 на физико-механические показатели резин

Наименование показателей	Образцы			
	Исходный	1	2	3
Условная прочность при растяжении, МПа	8,3	8,4	8,7	7,8
Относительное удлинение при разрыве, %	250	245	240	235
Твердость, ед. Шор А	68	70	72	77
Изменение массы после воздействия среды, %	Изоктан + толуол 23°C × 24 ч	25	24	26
	СЖР-3 (125°C × 24 ч)	30	31	29
Вязкость по Муни, ед. Муни		64	67	70
Скорчинг, мин	τ5	37	36	36,5
	τ35	42	40,5	40,5
	Δτ	5	4,5	4

Как видно из табл. 2, при увеличении содержания углерода технического П 803 в резиновой смеси возрастают показатели вязкости, твердости, а относительное удлинение при разрыве уменьшается. Условная прочность при растяжении увеличивается незначительно, а при содержании углерода технического в количестве 115 м.ч. снижается. Вероятно, это связано с тем, что данная марка технического углерода имеет невысокую удельную поверхность ($16 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{г}$), на которой отсутствуют активные центры, способные взаимодействовать с активной поверхностью каучука.

Уменьшение значения показателя условной прочности при растяжении и значительное увеличение твердости свидетельствует об избытке содержания технического углерода в резиновой смеси, следовательно, оптимальное содержание

углерода технического П 803 – 110 м.ч. на 100 м.ч. каучука (табл. 1).

На рис. 1–3 представлены зависимости показателей твердости, относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении от содержания технического углерода в резиновой смеси.

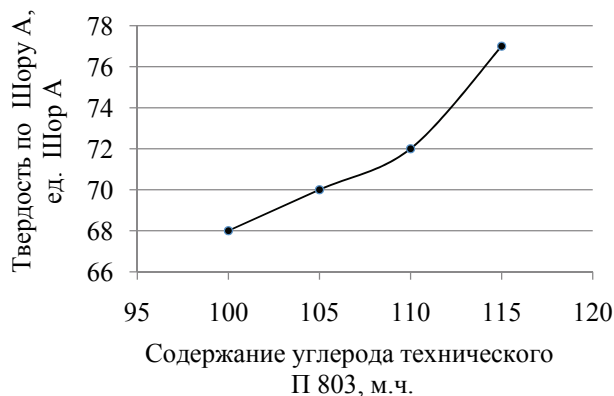


Рис. 1. Зависимость показателя твердости от содержания углерода технического в резиновой смеси

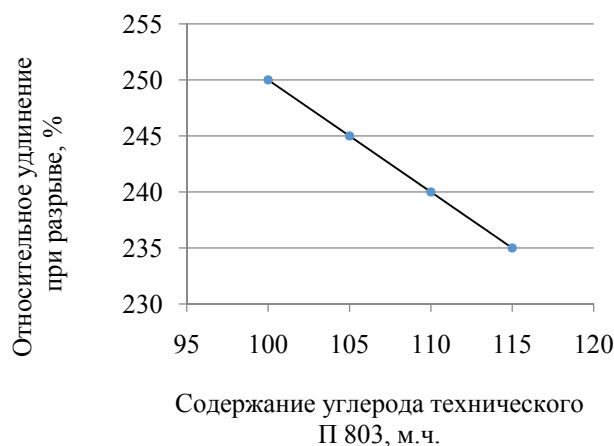


Рис. 2. Зависимость показателя относительного удлинения при разрыве от содержания углерода технического в резиновой смеси

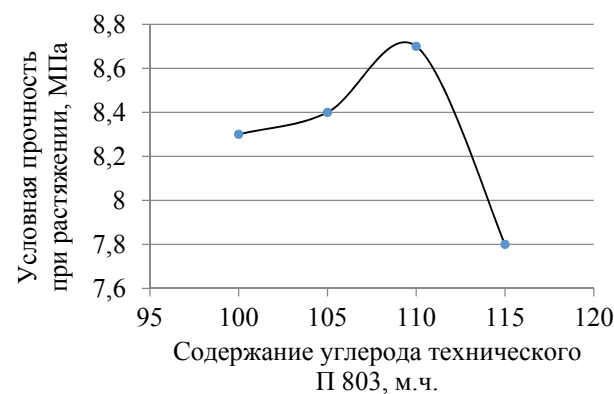


Рис. 3. Зависимость показателя условной прочности при растяжении от содержания углерода технического в резиновой смеси

Как видно из рис. 1 и 2, учитывая погрешность эксперимента с увеличением содержания углерода технического П 803, твердость резины возрастает на 9%, а относительное удлинение при разрыве снижается на 4%. Так как при введении твердых наполнителей в эластомере происходит существенное уменьшение молекулярной подвижности макромолекул, это приводит к возрастанию степени упорядочивания макромолекул и плотности упаковки.

При увеличении содержания технического углерода П 803 в резиновых смесях прочность при растяжении проходит через максимум, определяющий оптимум наполнения.

Таким образом, установлено, что оптимальное содержание технического углерода П 803 составляет 110 м.ч. на 100 м.ч. каучука.

С целью увеличения твердости, повышения каркасности резиновой смеси и снижения ее стоимости нами проведены исследования по изучению возможности уменьшения содержания дорогостоящего синтетического пластификатора в смеси – дибутилфталата. Для этого уменьшаем содержание ДБФ в композиции на 17–33% и дополнительно вводим мягчитель – битум нефтяной.

В табл. 3 представлены рецепты опытных резиновых смесей (образцы 4, 5).

Таблица 3

Рецепт резиновой смеси для изготовления внутреннего слоя рукавов

Наименование каучуков и ингредиентов	Массовые части на 100 м.ч. каучука		
	Исходный образец	Образец 4	Образец 5
БНКС-18АМН	50,0	50,0	50,0
БНКС-28АМН	50,0	50,0	50,0
Сера молотая	1,2	1,2	1,2
Сульфенамид Ц	2,0	2,0	2,0
Белила цинковые	5,0	5,0	5,0
Ацетонанил Н	2,0	2,0	2,0
Диафен ФП	1,0	1,0	1,0
Углерод технический П 803	100,0	110,0	110,0
Пластификатор ДБФ	12,0	10,0	8,0
Кислота стеариновая	2,0	2,0	2,0
Канифоль сосновая	2,0	2,0	2,0
Дуслин Р	0,5	0,5	0,5
Битум нефтяной	–	5,0	5,0

Литература

1. Современное состояние и тенденции мирового производства рукавов промышленного назначения / ЦНИИТЭнефтехим. Москва, 2006. 145 с.
2. Захаров Г. А. Новые процессы производства рукавов // Каучук и резина. 2006. № 4. С. 27–29.
3. Юрковский В. С. Новые разработки НИИЭМИ в области уплотнителей валов и рукавных изделий // Каучук и резина. 2008. № 4. С. 42–50.
4. Осошник И. А., Шутилин Ю. Ф., Карманова О. В. Производство резиновых технических изделий. Воронеж: ВГТА, 2007. 972 с.

В табл. 4 показано влияние содержания мягчителей на физико-механические показатели резин.

Таблица 4

Влияние содержания мягчителей на физико-механические показатели резин

Наименование показателей		Образцы		
		Исходный	4	5
Условная прочность при растяжении, МПа		8,3	8,2	8,2
Относительное удлинение при разрыве, %		250	260	250
Твердость, ед. Шор А		68	72	73
Изменение массы после воздействия среды, %	Изоктан + толуол (23°C × 24 ч)	25	24	25
	СЖР-3 (125°C × 24 ч)	31	28	30
Вязкость по Муни, ед. Муни		64	70	71
Скорчинг, мин	τ5	35	34	37
	τ35	39	37,5	42
	Δτ	4	4	5

При введении битума вязкость резиновых смесей изменяется незначительно, но улучшается формование за счет уменьшения эластического восстановления и повышения каркасности смеси [4]. Вероятно, происходит влияние одновременного концентрирования физических и рассредоточения химических связей у межфазной границы наполнитель – мягчитель.

При изготовлении резиновой смеси, в состав в которой вводим 8 м.ч. ДБФ и 5 м.ч. битума, установлено неудовлетворительное технологическое поведение – «шубление» на вальцах, что затрудняло диспергирование ингредиентов при смешении.

В результате проведенных исследований нами установлено, что оптимальное содержание пластификатора ДБФ в резиновой смеси – 10 м.ч. на 100 м.ч. каучука и мягчителя битума – 5 м.ч.

Заключение. В работе показано, что эластомерная композиция, изготовленная по рецепту № 4 (табл. 3) соответствует требованиям, предъявляемым к композициям, предназначенным для изготовления внутреннего слоя рукавов бездровым методом.

References

1. *Sovremennoe sostoyanie i tendentsii mirovogo proizvodstva rukavov promyshlennogo naznacheniya* [The current state and trends of the global production of industrial use hoses]. Moscow, TsNIITeneftekh, 2006. 145 p.
2. Zakharov G. A. New processes of production of sleeves. *Kauchuk i rezina* [Rubbers], 2006, no. 4, pp. 27–29 (In Russian).
3. Yurkovskiy V. S. New development of NIEMI in the field of sealants of shaft and hose products. *Kauchuk i rezina* [Rubbers], 2008, no. 4, pp. 42–50 (In Russian).
4. Ososhnik I. A., Shutilin Ju. F., Karmanova O. V. *Proizvodstvo rezinovykh tekhnicheskikh izdeliy* [Manufacture of rubber technical goods]. Voronezh, VGTA Publ., 2007. 972 p.

Информация об авторах

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Бомбер Ольга Витальевна – инженер кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ovsvirskaya@gmail.com

Кротова Татьяна Валентиновна – начальник центральной лаборатории ОАО «Беларусьрезинотехника» (213829, Могилевская область, г. Бобруйск, ул. Минская, 102, Республика Беларусь). E-mail: technical@aobrt.by

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseyevna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nicholas Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Bomber Olga Vitalyevna – engineer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ovsvirskaya@gmail.com

Krotova Tatyanya Valentinovna – Head of the central laboratory OJSC “Belarusrezinotekhnika” (102, Minskaya str., 213829, Bobruisk, Mogilev region, Republic of Belarus). E-mail: czl@aobrt.by

Поступила 23.02.2016

УДК 615.074

А. А. Кучинская¹, Н. И. Заяц²¹Борисовский завод медицинских препаратов²Белорусский государственный технологический университет**ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ УФ-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА
В ЛЕКАРСТВЕННОМ СРЕДСТВЕ «ХЛОРОПИРАМИН, КРЕМ»**

Статья посвящена валидации методики количественного определения действующего вещества – хлоропирамина – в лекарственном средстве (ЛС) «Хлоропирамин, крем для наружного применения 10 мг/г».

Цель исследования – документально подтвердить данными по валидации, что спектрофотометрическая методика пригодна для количественного определения содержания хлоропирамина гидрохлорида в ЛС «Хлоропирамин, крем для наружного применения 10 мг/г» и позволяет получать результаты с требуемыми метрологическими характеристиками.

Объектом исследования являлись опытные образцы ЛС «Хлоропирамин, крем для наружного применения 10 мг/г». Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре РВ 2201А. Для проведения валидации был разработан план валидации, включающий определение следующих валидационных характеристик: избирательность, правильность, диапазон применения, линейность и прецизионность (повторяемость и внутрилабораторная воспроизводимость). Для каждой валидационной характеристики были рассчитаны критерии приемлемости. В соответствии с разработанным планом были проведены экспериментальные исследования, установлены валидационные характеристики и их соответствие критериям приемлемости.

Результатами валидации, проведенной в соответствии с ТКП 030-2013 (02040), подтверждена пригодность применения УФ-спектрофотометрической методики для количественного определения хлоропирамина гидрохлорида в ЛС «Хлоропирамин, крем для наружного применения 10 мг/г».

Ключевые слова: валидация, хлоропирамин, крем, количественное содержание, валидационные характеристики, критерии приемлемости.

A. A. Kuchinskaya¹, N. I. Zayats²¹Borisov Factory of Medical Preparations²Belarusian State Technological University**VALIDATION OF THE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD
OF DETERMINATION OF DRUG SUBSTANCE IN MEDICINE
“CHLOROPYRAMINUM, CREAM”**

The article is devoted to validation of method of quantitative determination of drug substance – chloropyramine in medicine “Chloropyraminum, cream for external application, 10 mg/g”.

The research purpose was to confirm documentarily that a spectrophotometric method is suitable for quantitative determination of chloropyramine hydrochloride in medicine “Chloropyraminum, cream for external application, 10 mg/g” and allows getting results with the required metrology characteristics. The research objects were the samples of medicine “Chloropyraminum, cream for external application, 10 mg/g”. The absorbance measurements were conducted at the spectrophotometer of RV 2201A.

It was developed the plan of validation, including the determination of the following validation characteristics: selectivity, trueness, application range, linearity and precision (repeatability and reproducibility within the laboratory). For every validation characteristic the criteria of acceptability were calculated. In accordance with the developed plan the experimental researches were carried out and it was found out that validation characteristics were in the accordance with the criteria of acceptability. As a result of validation which was carried out in accordance with ТКП 030-2013 (02040) it was confirmed that spectrophotometric method for determination of chloropyramine hydrochloride in medicine “Chloropyraminum, cream for external application, 10 mg/g” is available.

Key words: validation, chloropyramine, cream, quantitative analysis, validation characteristics, criteria of acceptability.

Введение. «Хлоропирамин» (супрастин) – один из самых широко применяемых седативных антигистаминных препаратов. Обладает значительной антигистаминной активностью,

периферическим антихолинергическим и умеренным спазмолитическим действием. Эффективен в большинстве случаев для лечения сезонного и круглогодичного аллергического

риноконъюнктивита, отека Квинке, крапивницы, атопического дерматита, экземы, зуда различной этиологии; в парентеральной форме – для лечения острых аллергических состояний, требующих неотложной помощи. Лекарственный препарат производят в различных лекарственных формах (таблетки, растворы для инъекций, мази, кремы) и он имеет множество торговых названий («Хлоропирамин», «Супрастин», «Аллергозан» и др.).

Лекарственное средство «Хлоропирамин-крем» – крем белого цвета, однородной консистенции, в состав которого входят: хлоропирамина гидрохлорид, полиэтиленгликоль 400, полиэтиленгликоль 4000.

Действующим веществом ЛС является хлоропирамина гидрохлорид (N-[(4-хлорфенил)метил]-N',N'-диметил-N-2-пиридирил-1,2-этандиамина гидрохлорид) – белый или почти белый кристаллический порошок со слабым запахом, легко растворим в воде и хлороформе, растворим в 96%-ном спирте.

Количественное определение хлоропирамина гидрохлорида можно проводить двумя методами: спектрофотометрическим и методом неводного титрования с хлорной кислотой.

Метод неводного титрования основан на реакции хлоропирамина гидрохлорида с ацетатом ртути (II), образовавшийся ацетат хлоропирамина оттитровывают 0,1 М раствором хлорной кислоты до появления зеленого окрашивания (индикатор – 0,1%-ный раствор кристаллического фиолетового).

Основными недостатками метода неводного титрования являются использование герметизированной титровальной установки и токсичных летучих растворителей.

Спектрофотометрический метод определения основан на способности растворов хлоропирамина гидрохлорида поглощать УФ-излучение, при этом максимум поглощения наблюдается при длине волны ($\lambda_{\max}$), равной 244 нм.

Для подтверждения пригодности аналитических методик предусмотрена процедура валидации, которая включает в себя следующие этапы: разработка плана валидации, проведение экспериментальных исследований, статистическая обработка результатов и оформление отчета по валидации.

Цель данной работы – документально подтвердить данными по валидации, что спектрофотометрическая методика пригодна для количественного определения содержания хлоропирамина гидрохлорида в ЛС «Хлоропирамин, крем для наружного применения 10 мг/г» и позволяет получать результаты с требуемыми метрологическими характеристиками.

Основная часть. Объектами исследований являлись опытные образцы ЛС «Хлоропирамин, крем для наружного применения 10 мг/г». Компоненты кремовой основы ЛС: полиэтиленгликоль 400; полиэтиленгликоль 4000.

Для приготовления испытуемого раствора 1,000 г ЛС растворяли в 50,0 мл 96%-ного спирта. 5,0 мл полученного раствора доводили до 100,0 мл 96%-ным спиртом и перемешивали.

В качестве раствора стандартного образца (СО) хлоропирамина гидрохлорида брали 0,050 г хлоропирамина гидрохлорида, растворяли в 50,0 мл 96%-ного спирта; 1,0 мл полученного раствора доводили до 100,0 мл 96%-ным спиртом и перемешивали. Раствор сравнения: 96%-ный спирт. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре РВ 2201А. Условия проведения измерений: длина волны 244 нм; кювета с толщиной слоя 10 мм. По результатам измерений оптических плотностей испытуемого раствора и раствора СО хлоропирамина гидрохлорида рассчитывали концентрация хлоропирамина гидрохлорида в ЛС.

Результаты и обсуждение. В качестве валидационных характеристик были выбраны: избирательность, правильность, диапазон применения, линейность и прецизионность (повторяемость и внутрилабораторная воспроизводимость).

В соответствии с рекомендациями [1–2] для каждой валидационной характеристики были установлены критерии валидации, представленные в таблице ниже.

Избирательность определяли путем сравнения оптической плотности раствора «плацебо» и раствора препарата при аналитической длине волны 244 нм. Критерий приемлемости – компоненты «плацебо» не должны влиять на определение хлоропирамина гидрохлорида в ЛС.

Для определения линейности методики в пределах диапазона применения (70–130% от номинального содержания хлоропирамина гидрохлорида) проводили анализ на 5 уровнях концентраций: 0,007, 0,008, 0,010, 0,012, 0,013 мг/мл, что соответствует 70, 80, 100, 120 и 130% от номинального содержания хлоропирамина гидрохлорида в ЛС соответственно. Используя нормализованные координаты, методом наименьших квадратов рассчитывали уравнение линейной зависимости:

$$A_i/A_{st} \cdot 100 = b(C_i/C_{st}) \cdot 100 + a,$$

где A_i – оптическая плотность; A_{st} – оптическая плотность 100% для заданных значений аргумента; C_i – концентрация, C_{st} – концентрация 100%.

В соответствии с рекомендациями, приведенными в [2], помимо требований к коэффициенту корреляции и остаточному стандартному отклонению (RSD_0) были рассчитаны критерии приемлемости для свободного члена a , так как для спектрофотометрии обязательно определить, проходит ли прямая линия через начало координат.

Повторяемость оценивалась по результатам 6 параллельных анализов, выполненных на одной серии ЛС в течение одного дня в одних и тех же условиях. Критерий приемлемости – относительное стандартное отклонение (RSD , %) для определений не должно превышать 2,0%.

Внутрилабораторная воспроизводимость оценивалась по результатам 6 параллельных анализов одной серии ЛС, проводимых двумя аналитиками в разные дни. В качестве результатов испытаний, выполненных одним из аналитиков, используются результаты, полученные при определении повторяемости. Результаты испытаний проверялись на однородность выборки по Q -тесту. Для выявления статистически значимых различий между дисперсиями и средними арифметическими значениями результатов двух серий, полученных в разных условиях, использовали критерии Фишера и Стьюдента. Критерии приемлемости – расчетные значения критерия Фишера и критерия Стьюдента не должны превышать табличных значений для доверительной вероятности 95% и заданного числа измерений; относительное стандартное отклонение результатов (RSD , %), рассчитанное для количественного содержания хлоропирамина гидрохлорида, полученное в условиях повторяемости, не должно превышать 2,0%.

Правильность методики количественного определения проверялась путем испытаний модельных растворов, приготовленных с известным количеством хлоропирамина гидрохлорида для трех концентраций, входящих в диапазон применения методики: 8,0; 10,0; 12,0 мг/г (80; 100; 120% от номинального содержания хлоропирамина гидрохлорида) с использованием 6 воспроизведений для каждой концентрации. Подтверждение правильности полученных данных осуществлялось путем вычисления смещения $|x_{\text{ср}} - \mu|$, проверки значимости отличия случайной величины $x_{\text{ср}}$ от константы μ и среднего значения степени восстановления ($\bar{Z}$). Критерий приемлемости – процент восстановления, полученный при анализе растворов с содержанием активного вещества 80, 100 и 120%, скорректированный на 100%, должен находиться в пределах от 95,0 до 105,0%; сме-

щение результата измерения, отнесенное к абсолютному СКО среднего значения, не должно превышать значения критерия Стьюдента для доверительной вероятности $P = 95\%$ и заданного числа измерений.

При определении специфичности методики было установлено, что компоненты раствора плацебо не имеют абсорбции при длине волны 244 нм и методика определения количественного содержания хлоропирамина в ЛС избирательна по отношению к определяемому компоненту.

При статистической обработке линейной зависимости полученных значений содержания хлоропирамина гидрохлорида от заданного содержания коэффициент корреляции линейного регрессионного графика составил 0,999, значение свободного члена – 1,63, остаточное стандартное отклонение – 0,0015. Таким образом, методика линейна в диапазоне 70–130%, что соответствует концентрации рабочих растворов 0,007–0,013 мг/мл хлоропирамина.

Установлена сходимость (повторяемость) методики испытания количественного определения хлоропирамина гидрохлорида. Относительное стандартное отклонение среднего значения (RSD , %), рассчитанное для содержания хлоропирамина гидрохлорида в ЛС и полученное в условиях повторяемости, составило 0,23%, что соответствует критерию приемлемости – не более 2,0%.

Подтверждена внутрилабораторная воспроизводимость методики: расчетные значения критериев Фишера и Стьюдента не превышает предельных значений; относительное стандартное отклонение среднего значения (RSD , %) для результатов количественного определения хлоропирамина гидрохлорида равно 0,3% в ЛС, что соответствует критерию приемлемости – не более 2,0%.

Правильность методики подтверждена соответствующими испытаниями на модельных образцах для трех концентраций, входящих в диапазон применения методики испытаний, при 6 повторениях. Полученные результаты определения не имеют выбросов – выборки однородны. Средний процент восстановления ($\bar{Z}$) составил 97,99%, что соответствует установленному критерию приемлемости 95,0–105,0%. Смещение результата измерения, отнесенное к абсолютному СКО среднего значения, не превышает значения критерия Стьюдента для $P = 95\%$ и заданного числа измерений.

Результаты определения валидационных характеристик и показателей точности методики количественного определения хлоропирамина гидрохлорида представлены в таблице.

Результаты валидации (диапазон $D = 70\text{--}120\%$, допуск содержания $B = \pm 5\%$, $n = 6$)

Валидационный критерий	Полученное значение	Критическое значение
Специфичность Компоненты «плацебо» не должны искажать результат	Соответствует	—
Линейность: $y = bx + a$ Остаточное стандартное отклонение $RSD_0 \leq \frac{b \cdot 0,32 \cdot B}{t_{(0,95;n-2)}}, \%$ Свободный член $ a \leq \Delta_a = t_{(0,95;n-2)} \cdot RSD_a$	0,0015 1,63	$\max RSD_0 = 0,497$ $\max a = 3,17$
Коэффициент корреляции $r \geq \sqrt{1 - \frac{b \cdot 0,32 \cdot B / t_{(0,95;n-2)}}{RSD_y}}$	0,999	$\min r = 0,99$
Правильность Процент восстановления $\bar{Z}, \%$ Критерий Стьюдента	$\bar{Z} = 97,99$ $t_0 = 1,75$	$\bar{Z} = 95 - 105$ $t_{(0,95;5)} = 2,57$
Повторяемость Коэффициент вариации $RSD, \%$	0,23	$\max RSD = 2$
Промежуточная прецизионность Коэффициент вариации $RSD, \%$ Критерий Стьюдента $t_0 \leq t_{(0,95;f)}$ Критерий Фишера $F_0 \leq F_{(0,95;f_1;f_2)}$	0,30 0,13 1,71	$\max RSD = 2\%$ $t_{(0,95;10)} = 2,23$ $F_{(0,95;5;5)} = 5,05$

Заключение. Результаты валидации подтверждена пригодность применения спектрофотометрической методики для количественно-

го определения хлоропирамина гидрохлорида в ЛС «Хлоропирамин, крем для наружного применения 10 мг/г».

Литература

1. Квалификация лабораторного оборудования – метрологическая концепция / Д. А. Леонтьев [и др.] // Фармацевтическая отрасль. 2013. № 5. С. 116–120.
2. Руководство для предприятий фармацевтической промышленности: метод. рекомендации. М.: Спорт и культура – 2000, 2007. 192 с.

References

1. Leontiev D. A., Grizodub A. I., Zinchenko A. A., Dorunda I. M., Zinchenko I. A. Qualification of laboratory equipment – metrological conception. *Pharmaceuticheskaja otrasl'* [Pharmaceutical field], 2013, no. 5, pp. 116–120 (In Russian).
2. *Rukovodstvo dlya predpriyatiy farmatsevticheskoy promyshlennosti: metod. rekomenatsii* [Guide for enterprises of pharmaceutical field: methodological recommendations]. Moscow, Sport and culture – 2000, 2007. 192 p.

Информация об авторах

Кучинская Анна Александровна – инженер. Борисовский завод медицинских препаратов. (222120, Минская область, г. Борисов, ул. Чапаева, 64/27, Республика Беларусь). E-mail: Anechka.kuchinskaya@mail.ru

Заяц Наталия Ивановна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Zayatsni@belstu.by

Information about the authors

Kuchinskaja Anna Aleksandrovna – engineer. Borisov Factory of Medical Preparations (64/27, Chapaeva str., 222120, Borisov, Minsk region, Republic of Belarus). E-mail: Anechka.kuchinskaya@mail.ru

Zayats Natalia Ivanovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Zayatsni@belstu.by

Поступила 23.02.2016

УДК 678.046

К. В. Вишневский¹, Н. Р. Прокопчук¹, М. П. Бей², Н. В. Пучкова², А. П. Ювченко²¹Белорусский государственный технологический университет²Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С АДДУКТАМИ КАНИФОЛИ
НА ПЕРЕРАБОТКУ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

В качестве добавок использовали канифольномалеиновый аддукт, модифицированный олеиновой кислотой, представляющий собой смесь малеопимаровой кислоты (~50%) и не вступивших в реакцию с малеиновым ангидридом смоляных кислот канифоли; канифольно-итаконовый аддукт, содержащий до 50% цитраконопимаровой кислоты в виде смеси двух изомеров; октилимид канифольноитаконового аддукта; имид канифольномалеинового аддукта и анилина, содержащий ~50% N-фенилимида малеопимаровой кислоты; имидоамид канифольномалеинового аддукта и анилина, содержащий N-фенилимид анилида малеопимаровой кислоты; имидоамид канифольномалеинового аддукта и *n*-анизидина, содержащий N-(*n*-метоксифенил)имид *n*-метоксифениламида малеопимаровой кислоты. Рассмотрены вопросы их использования в качестве технологических добавок в резиновых смесях на основе синтетического изопренового каучука, а также его комбинации с синтетическим маслonaполненным бутадие-стирольным каучуком. Исследованы такие технологические свойства резиновых смесей, как вязкость по Муни, кинетические параметры процесса вулканизации и адгезионные характеристики резиновых смесей с азотсодержащими аддуктами канифоли, а также технические свойства (упругопрочностные характеристики, твердость, стойкость к воздействию повышенных температур) вулканизатов.

Ключевые слова: канифольномалеиновый аддукт, канифольноитаконовый аддукт, технологическая добавка, вязкость по Муни, кинетика вулканизации, адгезия, конфекционная клейкость.

K. V. Vishnevskii¹, N. R. Prokopchuk¹, M. P. Bei², N. V. Puchkova², A. P. Yuvchenko²¹Belarusian State Technological University²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus**THE STUDY OF INFLUENCE OF NITROGEN CONTAINING ROSIN ADDUCTS
DERIVATIVES ON TECHNICAL PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOUNDS**

The following substances were used as additives: maleated rosin modified with oleic acid, containing maleopimaric acid (~50%) which did not react with maleic anhydride rosin acids; rosin-itaconic acid adduct, containing up to ~50% of citraconopimaric acid as a mixture of two isomers; octylimide of rosin-itaconic acid adduct; imide of maleated rosin and aniline, containing up to ~50% of N-phenylimide of maleopimaric acid; imidoamide of maleated rosin and aniline, containing maleopimaric acid anilide N-phenylimide; imidoamide of maleated rosin and *p*-anisidine, containing maleopimaric acid *p*-methoxyphenylamide N-(*p*-methoxyphenyl)imide. Their uses as processing aids in rubber compounds based on synthetic isoprene rubber are considered. Processing parameters, such as Mooney viscosity, scorch resistance, kinetic characteristics of vulcanization of the rubber mixtures with nitrogen adducts of rosin are investigated.

Key words: rosin-maleic acid adduct, rosin-itaconic acid adduct, processing aid, Mooney viscosity, cure kinetics, adhesion, stickiness confection.

Введение. Канифоль в настоящее время находит широкое применение, ее используют около 70 отраслей промышленности: модифицирующие добавки в производстве полимерных композиционных материалов, целлюлозно-бумажная промышленность, производство синтетического каучука, в лакокрасочной и полиграфической промышленности и т. д.

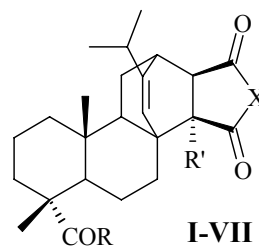
Однако для ряда потребителей совершенно неприемлемыми являются такие свойства ка-

нифоли, как сравнительно низкая температура размягчения, высокое кислотное число, недостаточная влагуостойчивость, хрупкость, склонность к кристаллизации, способность легко окисляться кислородом воздуха и др. Поэтому канифоль у большинства потребителей используется в виде ее производных, таких как эфиры, амиды, резинаты (соли смоляных кислот канифоли) и др., которые в основном применяются в качестве модифицирующих добавок.

Из литературных источников известно, что из канифоли, особенно из различных модифицированных канифолей и из индивидуальных смоляных кислот, можно готовить весьма ценные продукты, например инсектициды, фунгициды, альгициды, флотореагенты и даже аналоги стероидов и другие физиологически активные вещества. В настоящее время многие зарубежные фирмы, такие как Hercules, DuPont, Hest, Hensel и др., получают более 500 видов производных канифоли и скипидара, которые широко используются в производстве биологически активных веществ, пластификаторов, адгезивов, стабилизаторов и др. Для повышения качества резин весьма перспективным является использование в резиновых смесях азотсодержащих производных диеновых аддуктов канифоли [1].

В связи со стабилизацией ассортимента каучуков и основных ингредиентов резиновых смесей для создания резин с новыми свойствами или повышенного качества весьма перспективным является введение в рецептуру специальных технологических добавок, улучшающих и стабилизирующих технологические свойства резиновых смесей, но не влияющих при этом на свойства резиновых изделий.

Основная часть. В процессе синтеза на основе канифольномалеинового и итаконового аддуктов был получен ряд азотсодержащих продуктов: канифольномалеиновый аддукт (ОКМА), модифицированный олеиновой кислотой, представляющий собой смесь малеопимаровой кислоты I ($\approx 50\%$) и не вступивших в реакцию с малеиновым ангидридом смоляных кислот канифоли (де-, дигидроабетиновой, пимаровой, изопимаровой) [1, 2]; канифольноитаконовый аддукт (КИА), содержащий до 50% цитраконопимаровой кислоты II в виде смеси двух изомеров [3]; октилимид канифольномалеинового аддукта (ООКМА) (смесь N-октилимида малеопимаровой кислоты III ($\approx 50\%$) [4] и непрореагировавших смоляных кислот); октилимид канифольноитаконового аддукта (ОКИА) (смесь N-октилимида цитраконопимаровой кислоты IV ($\approx 50\%$) и непрореагировавших смоляных кислот); имид канифольномалеинового аддукта и анилина (АОКМА), содержащий $\approx 50\%$ N-фенилимида малеопимаровой кислоты V; имидоамид канифольномалеинового аддукта и анилина (АКМА), содержащий N-фенилимид анилида малеопимаровой кислоты VI; имидоамид канифольномалеинового аддукта и *n*-анизидина (АнКМА), содержащий N-(*n*-метоксифенил)-имид *n*-метоксифениламида малеопимаровой кислоты VII:



$R' = H$:

$R = OH$, $X = O$ (I), $N(CH_2)_7CH_3$ (III), NC_6H_5 (V)

$R = NHC_6H_5$, $X = NC_6H_5$ (VI),

$R = NH(4-C_6H_4OCH_3)$, $X = N(4-C_6H_4OCH_3)$ (VII)

$R' = CH_3$: $X = O$ (II), $N(CH_2)_7CH_3$ (IV)

Температуры размягчения синтезированных терпеноидных продуктов определяли на приборе OptiMelt Stanford Research Systems MPA 100, термические свойства изучали на дериватографе MOM Q-1500D в атмосфере азота с линейной скоростью подъема температуры $5^\circ C/мин$ [5]. Кислотные числа определяли по ГОСТ 178231–72.

Получение аддуктов ООКМА, ОКИА, АОКМА, АКМА, АнКМА проводили в трехгорлой круглодонной колбе на 500 мл, аддуктов ОКМА, КИА, канифольномалеинового аддукта – на 2000 мл, снабженной мешалкой, термометром и насадкой Вюрца с обратным холодильником, с нагревом на масляной бане.

Модифицированный канифольномалеиновый аддукт (ОКМА) [2]. К расплаву 1000 г сосновой живичной канифоли в течение 1 ч добавляли 230 г малеинового ангидрида при $170^\circ C$, температуру реакционной смеси поднимали до $195^\circ C$ и выдерживали при перемешивании в течение 5 ч. К смеси добавляли 125 г олеиновой кислоты, перемешивали 2 ч при $195^\circ C$. Получили 1350 г ОКМА, температура размягчения $100–110^\circ C$, кислотное число 262 мг KOH/г, содержание несвязанного малеинового ангидрида 0,49%, температура разложения начальная ($T_{p.n}$) $250^\circ C$.

Канифольноитаконовый аддукт (КИА) [3]. Смесь 800 г сосновой живичной канифоли, 320 г итаконовой кислоты нагревали в течение 1 ч до $200^\circ C$ и выдерживали при этой температуре при перемешивании в течение 8 ч. В процессе нагревания смеси выделяется вода в результате дегидратации итаконовой кислоты. Получили 1072 г продукта, температура размягчения $102–112^\circ C$ и кислотное число 268 мг KOH/г, $T_{p.n} = 230^\circ C$.

Октилимид модифицированного канифольномалеинового аддукта и октиламина (ООКМА). К расплаву 150 г ОКМА в течение 1 ч прикапывали 48 мл *n*-октиламина при $140^\circ C$, температуру реакционной смеси поднимали до $190^\circ C$

и выдерживали при перемешивании в течение 6 ч. Получили 175 г ООКМА, температура размягчения 35–45°C, кислотное число 115 мг КОН/г, $T_{p,n} = 267^\circ\text{C}$.

Октилимиd канифольнои такового аддукта (ОКИА). К расплаву 150 г КИА в течение 1 прикапывали 45 мл *n*-октиламина при 120°C, далее реакционную смесь выдерживали при перемешивании при 180°C в течение 4 ч, при 200°C – 4 ч. Получили 180 г ОКИА, температура размягчения 62–72°C, кислотное число 128 мг КОН/г, $T_{p,n} = 262^\circ\text{C}$.

Имид модифицированного канифольномалеинового аддукта и анилина (АОКМА). К расплаву 100 г ОКМА в течение 3 ч прикапывали 14 мл анилина. В процессе добавления анилина температуру реакционной смеси постепенно поднимали от 150 до 190°C, следя за тем, чтобы реакционная смесь сильно не вспенивалась и не затвердела. По окончании добавления анилина реакционную смесь перемешивали 5 ч при 200°C. Получили 109 г АОКМА, температура размягчения 110–120°C, кислотное число 145 мг КОН/г.

Имидамид канифольномалеинового аддукта и анилина (АКМА). Канифольномалеиновый аддукт получен взаимодействием сосновой живичной канифоли (1000 г) и maleинового ангидрида (200 г) в среде аргона при 180–200°C в течение 8 ч. К расплаву 100 г канифольномалеинового аддукта в течение 2 ч прикапывали 40 мл анилина. В процессе добавления анилина температуру реакционной смеси постепенно поднимали от 170 до 220°C, следя за тем, чтобы реакционная смесь сильно не вспенивалась и не затвердела. По окончании добавления анилина смесь выдерживали при перемешивании при 220°C в течение 6 ч. Получили 136 г АКМА, температура размягчения 128–135°C, кислотное число 80 мг КОН/г.

*Имидамид канифольномалеинового аддукта и *n*-анизидина (АнКМА).* К расплаву 100 г канифольномалеинового аддукта в течение 1 ч добавляли 52 г *n*-анизидина. В процессе добавления *n*-анизидина температуру реакционной смеси постепенно поднимали от 160 до 190°C, следя за тем, чтобы реакционная смесь сильно не вспенивалась и не затвердела. По окончании добавления *n*-анизидина смесь выдерживали при перемешивании при 200°C в течение 8 ч. Получили 145 г АнКМА, температура размягчения 120–125°C, кислотное число 58 мг КОН/г.

Поскольку производственные резиновые смеси содержат большое количество ингредиентов, которые могут влиять на взаимодействие вводимых добавок с полимерной основой, то на начальном этапе исследования добавки вводились в модельные резиновые смеси, которые не содержали наполнителей, пластификаторов [6].

На данном этапе проводились исследования по определению влияния азотсодержащих аддуктов канифоли на технологические свойства наполненных производственных смесей. В качестве добавок использовали продукты, которые показали свою эффективность на модельных резиновых смесях: ОКИА, АнКМА, АОКМА, АКМА. В качестве эластомерной матрицы использовались смеси на основе синтетического полиизопренового каучука (марки СКИ-3) и его комбинации с синтетическим маслoнаполненным бутадиен-стирольным каучуком (марки СКМС-30 АРКМ-15).

Резиновая смесь должна обеспечивать резине заданные эксплуатационные свойства и при этом быть технологичной при переработке. Пластоэластические свойства резиновых смесей характеризуют их поведение при формовании заготовок перед вулканизацией. Они влияют на производительность технологического процесса и качество готовой продукции. При определении реологических свойств полимеров с использованием ротационной вискозиметрии образец материала подвергается сдвигу с постоянной скоростью в тонком кольцевом слое. В этих приборах сдвиговые деформации испытываемого материала, находящегося под давлением в закрытой цилиндрической камере (форме), вызываются вращением цилиндрического диска (ротора), помещенного в центре образца.

Самыми распространенными приборами этого типа, применяемыми в резиновой промышленности для испытания каучуков и резиновых смесей, являются вискозиметры Муни. Результаты испытаний выражают в единицах вязкости по Муни. За единицу вязкости Муни принят момент сопротивления сдвигу M , равный 0,083 Н · м. Скорость сдвига материала при этих условиях составляет около 1,5 с⁻¹. На плоскостях и боковых поверхностях цилиндрических полуформ и дисковой головке ротора нанесены насечки с целью устранения проскальзывания. Результаты испытаний на вискозиметре Муни представлены на рис. 1.

Результаты исследований показали, что в смеси на основе каучука СКИ-3 при введении испытываемых добавок происходило уменьшение вязкости по Муни по сравнению со смесью без азотсодержащих продуктов. Так, для смесей, содержащих добавки АОКМА, АКМА и ОКИА, показатель вязкости по Муни находился в пределах 39,4–41,0 усл. ед. Муни, значение показателя для смеси без добавок составляло 52,8 усл. ед. Муни.

В смеси на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30 АРКМ-15 влияние добавок выражено в меньшей степени. Увеличение вязкости эластомерной композиции наблюдалось

только в случае введения добавки АОКМА (35,2 усл. ед. Муни по сравнению с 32,7 усл. ед. Муни у смеси, не содержащей добавок). Снижение вязкости на 18% наблюдалось лишь при использовании добавки АКМА. Эластомерные композиции с добавками ОКИА и АнКМА по своим вязкостным свойствам практически не отличались от образца без добавок (вязкость резиновых смесей находилась в пределах 31–32 усл. ед. Муни).

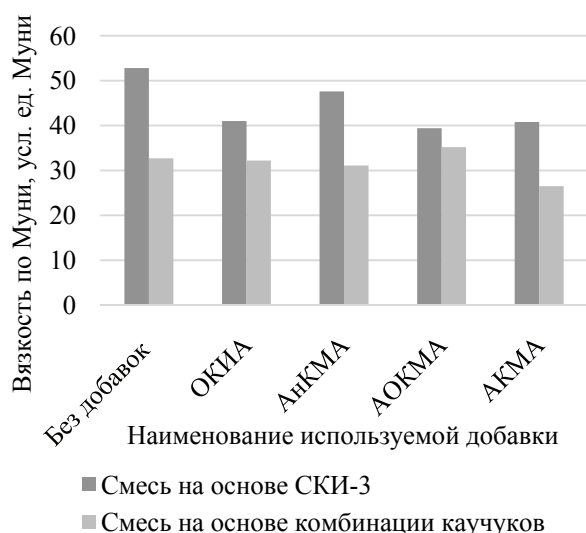


Рис. 1. Вязкость по Муни исследуемых эластомерных композиций

Таким образом, введение добавок способствует снижению вязкости и напряжений, возникающих при перемещении макромолекул, что может быть связано с их пластифицирующим действием. Увеличение вязкости при использовании имидоамида канифольномалеинового аддукта и анилина вызвано, по-видимому, физическими взаимодействиями между функциональными группами добавки и эластомерной матрицей или ее компонентами.

Следующим важным технологическим параметром является кинетика вулканизации резиновых смесей.

Вулканизация — это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является сшивание макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в единую пространственную вулканизационную сетку. В процессе вулканизации уменьшается пластичность резиновых смесей и постепенно увеличивается эластичность вулканизата, улучшаются его физико-механические свойства, сильно возрастают прочность при растяжении, относительное удлинение, морозостойкость, теплостойкость, электрическое сопротивление.

Введение активных добавок может повлиять на процесс образования пространственной

сетки, что потребует изменения режима вулканизации изделий и параметров переработки эластомерных композиций, поэтому кинетика вулканизации резиновых смесей с азотсодержащими продуктами представляла значительный интерес. Результаты исследований на виброреометре ODR-2000 резиновых смесей представлены в таблице.

Кинетика вулканизации резиновых смесей с исследуемыми добавками на основе аддуктов канифоли

Тип вводимой добавки	Время необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед., мин	Время достижения оптимальной степени вулканизации, мин	Скорость вулканизации, $\text{дН} \cdot \text{м/мин}$
Смесь на основе СКИ-3			
Без добавок	6,36	10,67	12,39
ОКИА	6,72	11,16	9,88
АнКМА	6,50	10,17	10,82
АОКМА	6,79	10,76	9,77
АКМА	6,46	11,36	11,04
Смесь на основе комбинации каучуков			
Без добавок	8,40	22,48	2,03
ОКИА	9,05	23,44	1,89
АнКМА	7,77	22,10	2,16
АОКМА	9,47	23,84	1,79
АКМА	9,16	23,16	1,95

Анализ данных показал, что введение добавок в смесь на основе каучука СКИ-3 уменьшает скорость процесса вулканизации по сравнению со смесью без добавок до 21% (наибольший эффект наблюдался у смесей, содержащих ОКИА и АОКМА). В то же время азотсодержащие производные аддуктов канифоли оказывают незначительное влияние как на время начала вулканизации, так и на время достижения оптимума вулканизации: значение показателя у резиновой смеси без добавок составило 10,67 мин, а значения показателя у смесей с добавками находятся в интервале от 10,17 мин (добавка АнКМА) до 11,36 мин (добавка АКМА).

Изменение времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СК(М)С-30 АРКМ-15 находилось в пределах 8%. Наибольшее увеличение показателя наблюдалось при введении добавок ОКИА и АОКМА. При этом изменение времени достижения оптимальной степени вулканизации связано с более ранним началом самого процесса вулканизации. Так, при введении указанных добавок на 5–10%

увеличивалось время, необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед. (данный показатель свидетельствует о начале процесса сшивки, что и подтверждается увеличением крутящего момента). Кроме того, добавки ОКИА и АОКМА снижали и скорость вулканизации. Значение данного показателя у смесей с октилимидом канифольноитаканового аддукта и имидом канифольномалеинового аддукта и анилина составило соответственно 1,89 и 1,79 дН · м/мин, у смеси, не содержащей добавок, – 2,03 дН · м/мин.

Автомобильная шина является одной из основных деталей автомобиля и сложным композиционным изделием, технология изготовления которого сложнее и существенно отличается от производства других резинотехнических изделий. Покрышка имеет сложную конфигурацию и состоит из нескольких конструктивных элементов. Для обеспечения качественной сборки и безопасной работы все элементы (слои покрышки) должны обладать необходимыми аутогезионными свойствами.

Определение прочности связи между слоями при расслоении производилось согласно ГОСТ 6768–75. Для испытания использовались образцы в виде прямоугольного параллелепипеда шириной ($25 \pm 0,5$) мм, толщиной не более 12 мм и длиной, обеспечивавшей расслоение на участке не менее 100 мм.

Заготовленные образцы выдерживались не менее 24 ч при температуре (23 ± 2)°С, относительной влажности (50 ± 5)%. Силу расслаивания определяли по графической зависимости «нагрузка – время расслаивания» как среднее арифметическое десяти наименьших максимумов.

Прочность связи между слоями при расслоении (R) в ньютонах на метр вычисляли по формуле

$$R = \frac{P}{b},$$

где P – нагрузка при расслоении, Н;

b – ширина образца, м.

Аутогезия – сцепление между однородными материалами. Прочность связи между слоями при расслоении – сила, необходимая для расслоения многослойного образца при заданных условиях испытания, отнесенная к ширине образца.

Результаты проведенных испытаний на аутогезию (клеякость) исследуемых резиновых смесей представлены на рис. 2.

Анализ полученных результатов показал, что введение всех исследуемых добавок способствует повышению прочности связи между слоями.

В случае резиновой смеси на основе СКИ-3 видно, что при использовании добавок прочность связи между слоями при расслоении увеличивается. Так, по сравнению со значением у смеси без добавок, равным 100,30 Н/м, значения показателя колеблются от 120,75 Н/м (добавка ОКИА) до 242,94 Н/м (добавка АОКМА).

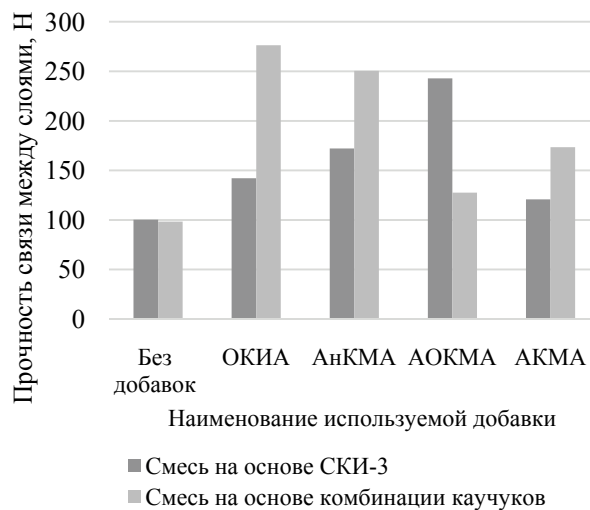


Рис. 2. Прочность связи между слоями при расслоении

При введении добавок в резиновую смесь на основе комбинации каучуков прочность связи между слоями при расслоении, как и в случае резиновой смеси на основе СКИ-3, увеличилась. Однако наибольшие значения прочности связи между слоями были отмечены у смесей, содержащих добавки ОКИА, АнКМА, и составили 250,44 и 276,27 Н/м соответственно (значение показателя у смеси без добавок – 98,37 Н/м).

Различный характер влияния добавок в резиновой смеси на основе СКИ-3 и резиновой смеси на основе комбинации каучуков, возможно, связаны с отличиями структуры вводимых добавок, а также с применением разных промоторов адгезии в составе смесей.

Заключение. Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что синтезированные азотсодержащие добавки на основе малеинового и итаканового аддуктов канифоли могут применяться в резиновых смесях на основе каучуков общего назначения в качестве технологических добавок. Применение полученных продуктов позволяет снизить вязкость перерабатываемых композиций, повысить их клейкость и стойкость к подвулканизации, при этом практически не оказывая влияния на кинетику вулканизации резиновых смесей.

Литература

1. Технология лесохимических производств / В. А. Выродов [и др.]. М.: Лесная промышленность, 1987. 123 с.
2. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. №13218 Респ. Беларусь, МПК: C10M 173/02, C10M 177/00 / А. Ю. Ключев, В. Е. Агабеков, Е. В. Карпинчик, А. А. Петухов, Ю. Н. Жидков, Н. Р. Прокопчук, А. П. Ювченко, Тань Янь; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси». № а 20070631, заявл. 24.05.2007; опубл. 30.12.2008 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр уласнасці. 2010. № 5. С. 7.
3. Способ получения цитраконопимаровой кислоты: пат. №13646 Респ. Беларусь, МПК: C07D 307/00, C07D 493/00 / М. П. Бей, А. П. Ювченко; заявитель ГНУ «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси». № а 20071579, заявл. 19.12.2007; опубл. 30.08.2008 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр уласнасці. 2010. № 7. С. 27.
4. Бей М. П., Ювченко А. П. Синтез и свойства N-н-алкилимидов малеопимаровой кислоты // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, № 2. С. 228–232.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
6. Некоторые особенности свойств эластомерных композиций с азотсодержащими аддуктами канифоли / К. В. Вишневский [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 2. С. 206–209.

References

1. Vyrodov V. A., Kislicyn A. N., Cluhareva M. I., Kiprianov A. I., Efimov L. M., Zhuravlev P. I. *Tehnologija lesohimicheskikh proizvodstv* [Technology of wood chemical industry]. Moscow: Lesnaja promyshlennost' Publ., 1987. 123 p.
2. Kljuev A. Ju., Agabekov V. E., Karpinchik E. V., Petuhov A. A., Zhidkov Ju. N., Prokopchuk N. R., Juvchenko A. P., Tan' Jan'. *Smazochno-ohladiatel'naja zhidkost' dlja mehanicheskoy obrabotki metallicheskikh splavov i sposob ee poluchenija* [Lubricating and cooling fluid for the machining of metal alloys and a process of preparing]. Patent BY, no. 13218, 2010.
3. Bej M. P., Juvchenko A. P. *Sposob poluchenija citrakonopimarovoj kisloty* [A method for producing citraconopimaric acid]. Patent BY, no. 13646, 2010.
4. Bej M. P., Juvchenko A. P. Synthesis and properties of N-n-alkilimids of maleopimaric acid. *Zhurнал obshhej himii* [Journal of general chemistry], 2010, vol. 80, no. 2, pp. 228–232 (In Russian).
5. Ujendlandt U. *Termicheskie metody analiza* [Thermal analysis methods], Moscow, Mir, 1978. 526 p.
6. Vishnevskij K. V., Prokopchuk N. R., Bej M. P., Puchkova N. V., Juvchenko A. P., Shkodich V. F. Some features of the properties of elastomeric compounds with nitrogen-containing rosin adducts. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2015, vol. 18, no. 2, pp. 206–209 (In Russian).

Информация об авторах

Вишневский Константин Викторович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vik@belstu.by

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Бей Максим Петрович – научный сотрудник лаборатории лесохимических композиционных материалов. Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36, Республика Беларусь). E-mail: aspirin55@yandex.ru

Пучкова Наталья Валерьевна – научный сотрудник лаборатории лесохимических композиционных материалов. Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36, Республика Беларусь). E-mail: Puchkova@ichnm.basnet.by

Ювченко Анатолий Петрович – кандидат химических наук, руководитель лаборатории лесохимических композиционных материалов. Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси (220141, г. Минск, ул. Ф. Скорины, 36, Республика Беларусь). E-mail: misha@ichnm.basnet.by

Information about the authors

Vishnevski Konstantin Victorovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vik@belstu.by

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Bei Maksim Petrovich – researcher, Laboratory of Wood Chemical Composites. Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aspirin55@yandex.ru

Puchkova Natalia Valer'evna – researcher, Laboratory of Wood Chemical Composites. Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Puchkova@ichnm.basnet.by

Juvchenko Anatolij Petrovich – PhD (Chemistry), Head of Laboratory of Wood Chemical Composites. Institute of Chemistry of New Materials of National Academy of Science of Belarus (36, F. Skoriny str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.basnet.by.

Поступила 24.02.2016

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 665.948.1:547.596.4

С. И. Шпак, Т. В. Чернышева, В. Л. Флейшер, А. А. Квеско
Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ СОСНОВОГО ФЛОТАЦИОННОГО МАСЛА МЕТОДОМ ГИДРАТАЦИИ α -ПИНЕНА

Исследован процесс гидратации α -пинена живичного скипидара и отдельно пиненовой фракции в среде органических кислот с целью получения терпеновых спиртов, которые находят широкое применение в качестве флотореагента при обогащении полезных ископаемых в горно-рудном производстве. Установлено, что из органических кислот наилучшие результаты получены при использовании муравьиной кислоты с концентрацией 70%. Процесс гидратации α -пинена в среде данной кислоты является экзотермическим, и чтобы уменьшить скорость протекания побочных реакций, необходимо поддерживать постоянную температуру на уровне 65°C.

Основным компонентом скипидара, приводящим к образованию α -терпинеола, является α -пинен; содержание 3-карена, терпинолена и лимонена в реакционной смеси практически не менялось, что свидетельствует об их устойчивости в среде 70%-ной муравьиной кислоты.

Максимальное содержание терпеновых спиртов (60,1%) получено при использовании α -пиненовой фракции при соотношении α -пинена к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,1 в течение 3 ч. Увеличение продолжительности реакции гидратации приводит к снижению содержания терпинеолов в реакционной смеси из-за протекания вторичных изомеризационных процессов.

Ключевые слова: гидратация, скипидар, пинен, муравьиная кислота, терпеновые спирты, терпинеол, флотационное масло.

S. I. Shpak, T. V. Chernysheva, V. L. Fleisher, A. A. Kvesko
Belarusian State Technological University

PREPARATION OF PINE FLOTATION OIL BY HYDRATION WITH α -PINENE

The hydration of α -pinene of gum turpentine and separately pinene fractions in the organic acids media for the purpose of obtaining terpene alcohols, which are widely used as flotation reagent for mineral processing in mining production were studied. The best results are obtained among the organic acids when 70% formic acid is used. The α -pinene hydration process in the acid imedium is exothermic, and it is necessary to maintain a constant temperature of 65°C to reduce the rate of side reactions.

The main component of turpentine, resulting in the formation of α -terpineol is α -pinene; 3-carene, terpinolene, and limonene contents do not practically change in the reaction mixture, which testify their stability in 70% formic acid media.

The maximum content of terpene alcohols (60,1%) was obtained when using α -pinene fraction at a ratio of α -pinene and 70% formic acid 1.0 : 1.1 for 3 hours. Increase of the duration of hydration reaction leads to the decrease in the content of terpineol in the reaction mixture due to the secondary isomerization processes.

Key words: hydration, turpentine, pinene, formic acid, terpene alcohols, terpineol, flotation oil.

Введение. Возрастающая потребность многих отраслей промышленности в продукции лесохимических производств требует разработок новых высокоэффективных и практически важных продуктов на основе экстрактивных веществ древесины, таких как канифоль и скипидар. При этом возможно получение широкого ассортимента ценных химических продуктов

для медицины, сельского хозяйства, фармацевтической, парфюмерно-косметической, горно-рудной и других отраслей промышленности.

Особый интерес представляет переработка скипидара, который является единственным крупным источником терпенов – ценного сырья для синтеза разнообразных веществ. Общеизвестны такие продукты химической переработки

скипидара, как синтетическая камфора, технический камфен и их полихлорпроизводные (инсектициды), окситерпеновые смолы, политерпены, синтетические душистые вещества и флото-реагенты (синтетическое сосновое масло) и др.

Однако такое ценное сырье, как скипидар, и по настоящее время в Республике Беларусь на 90–95% применяется в натуральном виде в качестве растворителя и только небольшая часть перерабатывается во вторичные продукты.

Одним из перспективных направлений переработки живичного скипидара во вторичные продукты является получение соснового масла, которое используется в качестве флотационного реагента при обогащении полезных ископаемых в горнорудном производстве.

Флотация – один из методов обогащения полезных ископаемых. Он основан на различии в физико-химических свойствах мелких твердых частиц (минералов), приводящем к различной смачиваемости их поверхности жидкостью (преимущественно водой) и разной способности прилипать к поверхности раздела фаз, как правило, жидкость – газ.

Сосновое флотационное масло – смесь терпеновых спиртов. При незначительных его добавках в пульпу (смесь измельченной руды с водой) в случае продувки ее воздухом образуется устойчивая пена, что обусловлено содержанием в масле основного поверхностно-активного компонента – терпеновых спиртов, которые создают условия для селективного извлечения минералов из пульпы. Достоинство соснового масла: образующаяся пена объемна, мелкопузырчатая и легко разрушается. Сосновое масло показало свою эффективность при обогащении калийных руд флотацией сильвинита. При этом концентрат извлекают с выходом 26–28%, в котором содержится 78–82% всего находящегося в руде сильвина (KCl).

Терпеновые спирты имеют и другие области применения. Они обладают приятным цветочным запахом: α -терпинеол – запах сирени, β -терпинеол – запах гиацинта, γ -терпинеол – запах розы. Вследствие этого они широко используются в качестве отдушек для мыла и синтетических моющих средств.

Сложные эфиры терпинеолов и уксусной кислоты в виде смеси изомеров используют для составления парфюмерных композиций и отдушек.

В мире производится более 40 тыс. т терпинеола ежегодно, однако в Республике Беларусь отсутствует производство терпеновых спиртов, но при этом имеется богатая сырьевая база для их получения.

Целью работы является изучение динамики и отработка режимов гидратации α -пинена в присутствии органических кислот с получением максимально возможного выхода терпинеолов.

Основная часть. Объектом исследований являются живичный скипидар и α -пинен – основной компонент скипидара.

Из литературных источников известно, что наиболее перспективным методом получения терпеновых спиртов является гидратация α -пинена в среде органических кислот, например муравьиной. Он основан на способности α -пинена присоединять воду с образованием одноатомных спиртов [1].

Механизм превращения α - и β -пиненов в терпеновые спирты протекает с раскрытием четырехчленного кольца пиненов в присутствии кислот (рис. 1). В присутствии протона молекула α -пинена (или β -пинена) образует карбониевый ион, который изомеризуется с последующим превращением образующихся карбониевых ионов в непредельные терпеновые углеводороды либо в непредельные терпеновые спирты [2].

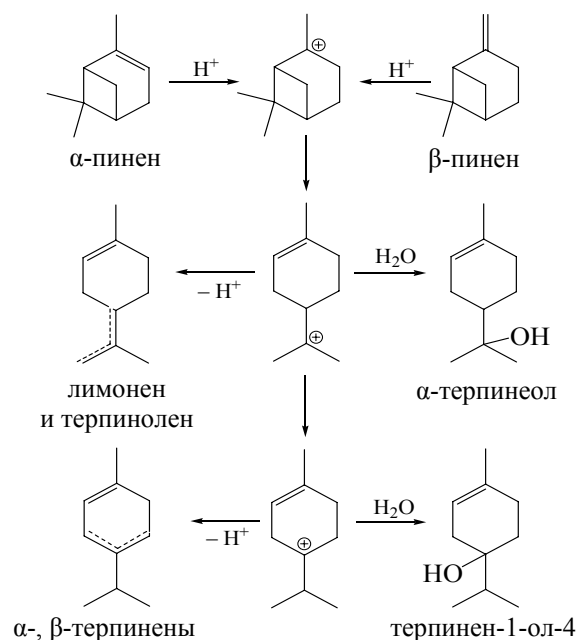
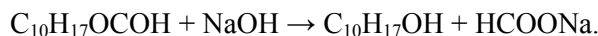
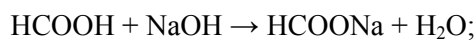
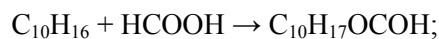
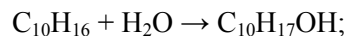


Рис. 1. Механизм изомеризации пиненов

На практике процесс получения терпеновых спиртов методом гидратации состоит из следующих стадий: гидратация и этерификация α -пинена; нейтрализация избыточной кислоты; омыление терпенилформиата; ректификация терпинеола, если в этом есть необходимость. Получение терпеновых спиртов можно представить уравнениями [3]:



Предварительные исследования показали, что наилучшие результаты по гидратации α -пинена получаются при использовании муравьиной

кислоты с концентрацией 70%. Поэтому в дальнейшем гидратацию скипидара и α -пинена проводили в присутствии 70%-ной муравьиной кислоты при их различном соотношении.

Процесс получения терпеновых спиртов осуществляли в три стадии.

Стадия 1. В трехгорлую колбу на 250 см³, снабженную механическим перемешивающим устройством, контактным термометром с терморегулятором и капельной воронкой, помещали 100 см³ скипидара. Нагревали содержимое колбы до температуры 40°C и при этой же температуре медленно по каплям из капельной воронки добавляли рассчитанное количество муравьиной кислоты. Наблюдала самопроизвольное повышение температуры до 70°C в силу того, что реакция является экзотермической. При выходе на постоянный температурный режим реакционной массы 65°C через час отбирали пробы для контроля за ходом протекания гидратации. Качественный и количественный анализ отобранных проб проводили с помощью газожидкостной хроматографии.

Реакционную смесь выдерживали в течение 4–5 ч, поддерживая постоянный температурный режим на уровне 65°C.

При достижении плотности верхнего «масляного» слоя 0,890–0,900 г/см³ реакцию гидратации считали законченной.

Стадия 2. Содержание реакционной колбы переносили в делительную воронку для отстаивания. Нижний водный слой сливали, а верхний слой нейтрализовали водным раствором гидроксида натрия концентрацией 17,5% с выдержкой 10–15 мин. После проведения нейтрализации нижний водный слой сливали, а верхний «масляный» слой несколько раз промывали дистиллированной водой до нейтральной среды промывных вод.

Стадия 3. Полученную после нейтрализации органическую часть подвергали омылению. Содержащийся в ней терпенилформиат омыляли водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 40%. Для этого к полученной органической массе добавляли рассчитанное по данным хроматографического анализа количество гидроксида натрия и выдерживали в течение 60 мин при температуре кипения смеси. После охлаждения смесь переливали в делительную воронку и несколько раз промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

В табл. 1–3 представлены результаты гидратации скипидара с различным количеством 70%-ной муравьиной кислоты.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что основным компонентом скипидара, приводящим к образованию α -терпинеола, является α -пинен, содержание которого уменьшается практически в два раза после первого часа гидратации. После окончания процесса

гидратации содержание α -пинена в реакционной смеси составляло от 2,84 до 6,01%.

Концентрация 3-карена в реакционной смеси на протяжении всего процесса практически не изменялась, что говорит о том, что в этих условиях в 3-карене не происходит раскрытие кислотами 3-членного цикла с последующей изомеризацией, что могло бы привести к образованию терпеновых спиртов.

Что касается других терпеновых углеводов (компонентов скипидара), таких как терпинолен и лимонен, то с увеличением продолжительности процесса гидратации их содержание в реакционной среде, хоть и незначительно, но увеличивалось.

После 5 ч выдержки реакционной смеси содержание лимонена увеличивалось до 10,22% и терпинолена до 15,24%. Это говорит о том, что наряду с процессом гидратации α -пинена идут побочные процессы, обусловленные кислотной изомеризацией терпеновых углеводов, происходящих в условиях данной реакции.

Так как целью наших исследований являлось получение терпеновых спиртов, то здесь можно отметить следующее.

Содержание α -терпинеола в реакционной смеси увеличивалось со временем, достигало максимального количества после 3 ч синтеза и составляло 21,74% (табл. 3) или 21,40% через 4 ч синтеза (табл. 2). В дальнейшем при увеличении продолжительности процесса содержание α -терпинеола во всех опытах снижалось, что, вероятно, связано с увлечением скорости протекания вторичных изомеризационных процессов с его участием.

Как уже было сказано выше, наряду с образованием терпеновых спиртов в реакционной смеси может идти реакция этерификации, приводящая к образованию эфира (терпенилформиата), который после последующего омыления щелочью приводит к образованию терпеновых спиртов, что способствует увеличению выхода терпинеолов. По данным хроматографического анализа максимальное содержание терпенилформиата (5,60%) наблюдалось после 3 ч выдержки реакционной смеси, после чего его содержание уменьшалось. Таким образом, максимальный выход терпинеолов можно получить после 3 ч выдержки реакционной смеси при температуре 65°C в соотношении α -пинена скипидара к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,3.

В аналогичных условиях проведен процесс гидратации скипидара в присутствии 70%-ной уксусной кислоты. Исследования показали, что в среде данной кислоты эта реакция практически не протекает. После 3 ч гидратации в реакционной смеси было обнаружено только 2,5% терпеновых спиртов.

Таблица 1

Состав реакционной смеси при соотношении α -пинена (скипидара) к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 0,9

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч					Состав изомеризата после омыления
	0	1	2	3	4	
	Содержание, %					
α -Пинен	59,86	28,80	18,60	13,21	12,34	11,84
3-Карен	27,06	27,32	30,35	28,40	28,02	28,72
Лимонен	4,40	5,32	17,21	9,20	8,39	8,39
Терпинолен	2,23	7,90	11,22	12,22	12,00	12,21
α -Терпинеол	–	12,70	13,43	18,53	18,15	23,60
Терпенилформиат	–	4,90	3,64	4,53	4,05	–

Таблица 2

Состав реакционной смеси при соотношении α -пинена (скипидара) к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,0

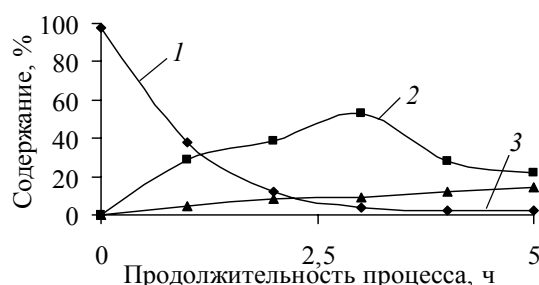
Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч						Состав изомеризата после омыления
	0	1	2	3	4	5	
	Содержание, %						
α -Пинен	59,86	36,61	21,35	11,86	10,09	6,01	10,65
3-Карен	27,06	30,44	32,03	31,63	29,97	31,27	27,99
Лимонен	4,40	6,45	7,52	9,22	7,53	9,22	8,76
Терпинолен	2,23	5,17	7,93	8,73	10,19	13,70	12,89
α -Терпинеол	–	10,01	14,72	18,00	21,40	13,12	19,5
Терпенилформиат	–	2,57	4,06	5,90	4,50	3,59	–

Таблица 3

Состав реакционной смеси при соотношении α -пинена (скипидара) к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,3

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч						Состав изомеризата после омыления
	0	1	2	3	4	5	
	Содержание, %						
α -Пинен	59,86	32,60	20,32	5,82	6,41	2,84	2,27
3-Карен	27,06	29,34	30,39	30,45	29,58	31,94	30,86
Лимонен	4,40	6,50	7,18	8,52	10,47	10,22	8,46
Терпинолен	2,23	7,79	2,67	11,21	14,82	15,24	15,83
α -Терпинеол	–	8,44	19,54	21,74	16,72	13,62	22,14
Терпенилформиат	–	5,73	6,60	5,60	3,44	4,16	–

Кроме этого, проведены исследования процесса гидратации α -пинена в присутствии 70%-ной муравьиной кислоты в тех же условиях. Анализ хроматографических данных показал, что максимальное содержание образовавшихся терпеновых спиртов (53,13%) наблюдается после 3 ч синтеза в соотношении α -пинена и 70%-ной муравьиной кислоты 1,0 : 1,1 (рис. 2).

Рис. 2. Динамика накопления α -терпинеола:1 – α -пинен; 2 – α -терпинеол; 3 – лимонен

После омыления реакционной смеси получали продукт с содержанием терпеновых спиртов 60,1%. Увеличение продолжительности реакции

гидратации приводит к снижению содержания терпинеолов в изомеризационной смеси.

Необходимо отметить, что в изомеризате, содержащем после омыления 60,1% терпеновых спиртов, через 48 ч наблюдали выпадение кристаллов α -терпинеола. Это связано с тем, что терпеновые спирты (α -, β -, γ -терпинеолы) по своей природе кристаллические вещества. Они хорошо растворяются в терпеновых углеводородах, и если их содержание достаточно большой концентрации, они могут образовать в терпеновых углеводородах насыщенный раствор, из которого в последующем способны вырастать игольчатые кристаллы α -терпинеола.

Заключение. Изучен процесс гидратации α -пинена живичного скипидара и отдельно его α -пиненовой фракции в среде органических кислот. Установлено, что максимальный выход терпеновых спиртов достигается в среде 70%-ной муравьиной кислоты за 3 ч при температуре 65°C и составляет при гидратации скипидара 27,4%, а при использовании α -пиненовой фракции – 60,1%. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к снижению выхода

терпеновых спиртов и увеличению выхода побочных продуктов синтеза. Оптимальное соотношение реагентов при гидратации α -пинена живичного скипидара и отдельно его α -пиненовой фракции к 70%-ной муравьиной кислоте составляет 1,0 : 1,3 и 1,0 : 1,1 соответственно.

Для получения товарного флотационного масла, основным компонентом которого являются терпеновые спирты, продукт гидратации живичного скипидара, содержащий терпеновые спирты и значительное количество непрореаги-

ровавших и изомеризованных терпенов, необходимо подвергать ректификации. Чтобы уменьшить риск протекания нежелательных побочных реакций, ректификацию необходимо проводить под вакуумом. Если же проводить гидратацию фракции α -пинена, то для получения терпеновых спиртов в качестве флотореагента продукт гидратации не обязательно подвергать ректификационной разгонке, так как содержание терпенолов в конечном продукте соответствует требованиям, предъявляемым к флотомаслу [4].

Литература

1. Выродов В. А., Кислицын А. Н., Глухарева М. И. Технология лесохимических производств. М.: Лесная пром-сть, 1987. 350 с.
2. Каталитический синтез душистых веществ из растительных монотерпенов / И. И. Ильина [и др.] // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. 2004. № 3. С. 38–51.
3. Богданович Н. И. Расчет материальных и тепловых балансов лесохимических производств. Архангельск: ИПЦ САФУ, 2012. 162 с.
4. Масло сосновое флотационное. Технические условия: ГОСТ 6792–74. Введ. 01.01.1976. М.: Издательство стандартов, 1981. 7 с.

References

1. Vyrodov V. A., Kislicyn A. N., Gluhareva M. I. *Tehnologija lesohimicheskikh proizvodstv* [The technology of wood chemical industry]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 350 p.
2. Il'ina I. I., Maksimchuk N. V., Semikolenov V. A., Burov A. N. Catalytic synthesis of aromatic substances from plant monoterpenes. *Zhurnal Rossijskogo himicheskogo obshhestva im. D. I. Mendeleeva* [D. I. Mendeleev Russian Chemical Society Journal], 2004, no. 3, pp. 38–51 (In Russian).
3. Bogdanovich N. I. *Raschet material'nyh i teplovyh balansov lesohimicheskikh proizvodstv* [Calculation of material and heat balances in wood chemical industry]. Arhangel'sk: IPU SAFU Publ., 2012. 162 p.
4. GOST 6792-74. Pine flotation oil. Technical specifications. Moscow, Standartinform Publ., 1981. 7 p. (In Russian).

Информация об авторах

Шпак Сергей Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: spak_s@belstu.by

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

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Квеско Александра Андреевна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Shpak Sergey Ivanovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spak_s@belstu.by

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

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Kvesko Aleksandra Andreevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 20.02.2016

УДК 665.52:581.135.51:543.544:582.475

С. А. Ламоткин, К. П. Колногоров, Д. С. Владыкина,
Ю. В. Николайчик, П. В. Ноздрин

Белорусский государственный технологический университет

**ОЦЕНКА КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ДЕРЕВЬЕВ РОДА *ABIES* И ПОЛУЧЕНИЕ
НА ИХ ОСНОВЕ ПАРФЮМЕРНОЙ ПРОДУКЦИИ**

Проведен детальный анализ сырьевой базы эфирных масел в Республике Беларусь. Показано, что одним из источников эфирных масел может являться древесная зелень хвойных пород деревьев. Методом гидродистилляции получены эфирные масла из древесной зелени деревьев рода *Abies* (*A. alba*, *A. nordmanniana*, *A. concolor*, *A. sibirica*, *A. balsamea*), произрастающих в одинаковых климатических и природных условиях. Подобраны условия хроматографического анализа эфирных масел, обеспечивающие идентификацию всех компонентов с содержанием свыше 0,01%. Выполнен качественный и количественный анализ выделенных эфирных масел. В составе эфирного масла идентифицировано 55 компонентов. На основании анализа количественного содержания компонентов выданы рекомендации по использованию эфирного масла отдельных видов пихты. Разработана рецептура отдушки с добавлением эфирного масла пихты. Получены образцы шампуня и бальзама для волос на основе эфирного масла пихты одноцветной (*A. concolor*) и сибирской (*A. sibirica*). Проведены испытания показателей качества и безопасности полученных образцов. По всем показателям опытные образцы соответствуют требованиям стандартов. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для серийного производства шампуня и бальзама для волос.

Ключевые слова: шампунь, бальзам, эфирное масло, отдушка, пихта, испытания, показатель.

S. A. Lamotkin, K. P. Kalnahorau, D. S. Vladykina,
Yu. V. Nikolaichik, P. V. Nozdrin

Belarusian State Technological University

**EVALUATION OF QUALITATIVE CHARACTERISTICS
OF ESSENTIAL OIL OF TREES OF THE GENUS *ABIES* AND OBTAINING
ON THEIR BASIS OF PERFUMES**

Detailed analysis of the resource base essential oils into the Republic of Belarus. It is shown that one of the sources of essential oils may be of wood greenery of coniferous breeds of trees. Essential oil from five kinds of the fir growing in identical climatic and soil environments is received by the method of hydrodistillation. Conditions of the chromatography analysis of essential oils providing an exit of all components with the contents over 0.01% are selected up. The qualitative and quantitative analysis of essential oils is carried out. In the structure of essential oils 55 components are identified. Based on the analysis of the quantitative content of components, recommendations on the use of essential oils of certain types of fir. The formulations of perfumes and samples of shampoo and hair balm based on essential oil-color fir (*A. concolor*) and Siberian (*A. sibirica*). Tested indicators of quality and safety of the obtained samples. By all indicators the prototypes conform to the requirements of the standards. The experimental results obtained can be used for mass production of shampoo and hair balm.

Key words: shampoo, balm, essential oil, fragrance, fir, testing, index.

Введение. В наши дни одной из актуальных проблем современности стала проблема загрязнения окружающей среды. Экологическая ситуация в Республике Беларусь, как и во всем мире, с каждым годом ухудшается во многом из-за деятельности человека.

Такая экологическая ситуация пагубно влияет на здоровье человека, в частности на состояние волос. Высокая запыленность городов приводит к тому, что волосы загрязняются быстрее и приходится их чаще мыть хлорированной, жесткой водой. Как следствие, волосы становятся ломкими, сухими, секутся на кончи-

ках. Эффективным решением проблемы является комплексное использование шампуней в сочетании с бальзамами для волос.

Шампунь нового поколения обладает не только прекрасными моющими, но и кондиционирующими свойствами. Он содержит сбалансированный состав ингредиентов, полезные добавки, которые ухаживают за волосами, защищают от агрессивных внешних воздействий, способствуют их восстановлению [1].

Бальзам для волос — это косметическое средство для ухода за волосами, которое меняет их текстуру и внешний вид. Мытье шампунем

раскрывает чешуйки волоса и вглубь его структуры легко проникнут полезные вещества бальзама: эфирные масла, протеины, минералы. Бальзам «закрывает» кератиновые чешуйки, благодаря чему волосы приобретают блеск [1]. Многие полезные свойства парфюмерной продукции обусловлены наличием в составе экстрактивных веществ растений. Особо важно отметить, что естественная возобновляемость делает древесные растения неисчерпаемым сырьевым источником для производства биологически активных веществ (БАВ) [2]. В качестве сырья для получения БАВ, придания парфюмерной продукции различных свойств и ароматов весьма широко используются эфирные масла, в частности хвойных пород деревьев.

Общая площадь лесного фонда Республики Беларусь составляет 9,4 млн. га. В составе лесов Беларуси преобладают хвойные насаждения (ель, сосна, можжевельник, пихта, туя), составляющие более 60% лесного фонда [3].

В связи с этим актуальным является изучение экстрактивных веществ хвойных пород республики, используемых в парфюмерно-косметической промышленности.

В этом направлении интерес представляют представители рода пихты (*Abies*) как источник эфирных масел, обладающих широким спектром биологической активности [4]. Данные растения выращиваются в дендрариях (13 видов) и произрастают в естественных условиях [5].

Целью данной работы являлось исследование состава эфирных масел ряда деревьев рода пихты (*Abies*) как источников сырья для парфюмерно-косметической продукции и получение ряда опытных образцов парфюмерной продукции.

Основная часть. Объектами исследования служили эфирные масла, полученные из древесной зелени 40–50-летних деревьев рода *Abies* (Пихта белая (европейская) (*A. alba*) (I), Пихта кавказская (*A. nordmanniana*) (II), Пихта одноцветная (*A. concolor*) (III), Пихта сибирская (*A. sibirica*) (IV), Пихта бальзамическая (*A. Balsamea*) (V)), произрастающих в условиях дендрария УО БГТУ (пос. Негорелое), а также в естественных условиях Республики Беларусь. Образцы хвои были отобраны в декабре 2015 г. с трех деревьев с целью контроля однородности образцов в осенне-зимние месяцы, когда выход эфирного масла достигает максимального значения, а его состав стабилизируется [6].

Отобранную хвою отделяли от стволиков, измельчали до размера 3–5 мм и из нее методом гидродистилляции отгоняли эфирное масло, а количественный выход определяли вольномерически.

Также для выделенных эфирных масел была измерена и проанализирована интегральная

характеристика – коэффициент рефракции при 20°C. Для контроля качества и паспортизации эфирных масел традиционно используются хроматографические методы в сочетании со стандартными (или, иначе говоря, типовыми) хроматограммами и данными по химическому составу типовых промышленных эфирных масел [7]. В связи с этим качественный и количественный анализ состава масел осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристалл 5000.1» с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100%-ным диметилсилоксаном [8]. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70°C в течении 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2°C/мин до 150°C с выдержкой при конечной температуре 40 мин. Температура испарителя 250°C.

Хроматографирование эфирного масла в таком режиме позволяет обеспечить наиболее полное разделение и выявить в составе эфирного масла все компоненты с содержанием выше 0,01%, что вполне достаточно для экспертной работы. Относительная ошибка количественного содержания компонентов не превышала 10%. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [9]. Было идентифицировано 55 соединений. Количественное содержание основных компонентов масел представлены в табл. 1.

Кроме приведенных в табл. 1 были идентифицированы: α - и β -туйен, 1,4-цинеол, *транс*-, *цис*-оцимен, α - и β -фенхол, терпинен-1-ол, изоборнеол, ρ -цимен-8-ол, метилтимол, гераниол, α -терпенилацетат и лонгиклен, содержание которых не превышает 1%.

Эфирные масла, полученные из древесной зелени пихты, были практически бесцветными, с характерным бальзамическим запахом хвои.

Коэффициент рефракции при 20°C исследованных образцов изменялся в диапазоне 1,4681–1,4728. Полученные достаточно близкие значения данной характеристики не позволяют использовать ее в качестве стандарта при идентификации эфирных масел пихты.

Как было показано ранее [10] и следует из данных табл. 1, эфирные масла, полученные из древесной зелени различных видов пихты, произрастающей на территории Республики Беларусь в одинаковых почвенно-климатических условиях, могут служить источниками органических соединений, которые могут быть получены в чистом виде и применяться при производстве различной продукции.

Таблица 1

Состав исследованных образцов эфирного масла деревьев рода пихта (*Abies*)

Наименование компонента	Время удерживания, $T_{уд}$, мин	Содержание, мас. %				
		Пихта белая (европейская) (<i>A. alba</i>)	Пихта кавказская (<i>A. nordmanniana</i>)	Пихта одноцветная (<i>A. concolor</i>)	Пихта сибирская (<i>A. sibirica</i>)	Пихта бальзамическая (<i>A. balsamea</i>)
Сантен	25,39	2,7	1,0	0,1	2,5	5,0
Трициклен	29,51	2,5	0,9	1,2	2,8	2,4
α -Пинен	30,64	15,5	14,7	7,3	11,9	20,2
α -Фенхен	31,84	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02
Камфен	32,17	18,9	6,4	14,2	28,5	22,9
Сабинен	34,21	0,02	0,2	0,04	0,03	0,01
β -Пинен	34,85	24,8	15,1	27,8	1,6	2,4
Мирцен	35,68	0,6	1,5	1,1	0,6	0,7
2-Карен	37,35	0,01	0,01	0,06	–	–
α -Фелландрен	37,49	0,06	1,2	0,03	0,03	0,1
3-Карен	38,47	0,08	22,6	0,4	6,7	0,05
α -Терпинен	38,83	0,03	0,1	0,01	0,03	0,05
ρ -Цимен	39,10	0,03	0,1	0,04	0,01	0,02
Лимонен	40,24	8,2	5,6	6,0	5,3	7,0
γ -Терпинен	43,17	0,05	0,2	0,03	0,08	0,1
Терпинолен	46,52	0,5	1,7	0,3	0,9	0,9
Линалоол	46,83	0,1	0,03	0,2	0,05	0,1
Камфара	51,35	0,1	0,03	0,1	0,1	0,1
Цитронеллаль	52,62	0,05	0,02	0,4	0,01	0,05
Борнеол	54,43	2,4	0,1	1,9	6,4	3,4
Терпинен-4-ол	55,60	0,03	0,1	0,07	0,03	0,03
α -Терпинеол	56,67	0,4	0,1	0,6	0,03	0,07
γ -Терпинеол	57,64	0,02	0,01	0,05	0,02	0,03
Вербенон	58,44	0,05	0,03	0,02	0,01	0,06
Борнилацетат	67,03	6,9	0,4	25,3	26,1	21,0
α -Лонгипинен	75,69	0,9	1,4	0,8	0,2	0,08
Геранилацетат	78,50	0,2	0,2	0,4	0,01	0,06
Изолонгифолен	79,31	0,2	0,01	0,05	0,3	0,04
β -Элемен	79,80	0,05	0,04	0,1	0,01	0,05
β -Лонгипинен	80,54	0,02	0,04	–	0,01	0,01
Лонгифолен	82,79	0,6	1,1	–	0,08	0,07
β -Кариофиллен	84,25	2,7	7,6	0,6	2,3	5,4
α -Гумулен	88,98	1,1	2,9	0,1	1,1	2,6
γ -Мууролен	92,84	0,3	0,4	0,1	0,01	0,06
γ -Гумулен	93,38	0,7	0,9	0,03	0,06	0,1
β -Селинен	94,14	1,5	2,5	0,5	0,03	0,3
α -Селинен	94,82	0,05	0,02	0,6	0,02	0,05
α -Мууролен	95,47	0,4	0,1	0,4	0,1	0,4
β -Бисаболен	96,78	0,6	0,8	0,03	0,3	0,3
γ -Кадинен	98,18	0,4	0,07	0,9	0,1	0,1
δ -Кадинен	99,57	0,8	0,08	1,3	0,1	0,4
Не идентифицировано		5,4	8,8	6,3	1,1	2,9

Так, эфирное масло, полученное из *A. alba*, может служить источником для получения β -гумулена и сантена; эфирное масло, полученное из *A. nordmanniana*, – источником для получения камфена и лимонена; эфирное масло, полученное из *A. balsamea* – источником для получения β -пинена и лимонена; эфирное масло, по-

лученное из *A. concolor* – источником для получения β -пинена и борнилацетата; эфирное масло, полученное из *A. sibirica* – источником для получения камфена и борниацетата.

По причине наибольшей распространенности на территории Республики Беларусь [11, 12], наибольший интерес, с точки зрения использования

в производстве парфюмерно-косметических препаратов, представляют эфирные масла пихты сибирской (*A. sibirica*) и пихты одноцветной (*A. concolor*). Индивидуальный состав терпенов и их кислородсодержащих производных в эфирных маслах пихт не отличался разнообразием и оставался стабильным. Количество идентифицированных соединений в проанализированных образцах эфирного масла составило 55 компонентов, общий вклад которых составляет около 92–96 мас. %. Как видно из табл. 1, основными компонентами эфирного масла пихты сибирской (*A. sibirica*) являются: α -пинен, камфен, 3-карен, лимонен, борнеол, борнилацетат. Для эфирного масла пихты одноцветной (*A. concolor*) в качестве основных компонентов определены α -, β -пинены, камфен, лимонен, борнеол, борнилацетат, геранилацетат. Кроме того, следует отметить существенно различие в содержании сесквитерпенов во всех исследованных маслах. Такое различие в составах несомненно отразится на особенностях использования этих масел в парфюмерии.

Получение промышленных образцов шампуня и бальзама для волос проводились в аккредитованной испытательной лаборатории ООО «Эксклюзивкосметик». В ходе эксперимента были разработаны рецептуры для двух образцов шампуня и бальзама с добавлением эфирного масла пихты сибирской и пихты одноцветной. Ранее [13] был разработан состав отдушки с добавлением эфирного масла пихты сибирской (*A. sibirica*) и оптимизирован ее количественный состав. В связи с этим после приготовления базы шампуня по заданной рецептуре [13] и базы бальзама (цетилтриметиламмоний хлорид, спирты высшие жирные (C_{16} – C_{18}), силикон ДС 350

(диметикон), глицерин эмульгатор Т 9, вода, лимонная кислота) были взяты навески массой 100 г, в которые соответственно были добавлены: консервант и отдушка на основе эфирных масел пихты сибирской (*A. sibirica*) и пихты одноцветной (*A. concolor*) в количестве 0,4% от общего содержания компонентов.

Для образцов шампуня были определены следующие показатели:

- внешний вид, цвет, запах;
- массовая доля хлоридов;
- значение водородного показателя pH;
- устойчивость пены.

Результаты испытаний опытных образцов шампуня представлены в табл. 2.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод о том, что все физико-химические показатели исследуемых образцов соответствуют требованиям ТНПА [14].

Для образцов бальзама для волос были получены следующие показатели:

- внешний вид, цвет, запах;
- массовая доля летучих веществ;
- значение водородного показателя pH;
- коллоидная стабильность;
- термостабильность.

Результаты испытаний опытных образцов бальзама для волос представлены в табл. 3.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод о том, что все физико-химические показатели исследуемых образцов соответствуют требованиям ТНПА [15].

На основании полученных результатов испытаний опытных образцов парфюмерно-косметических средств было получено заключение о возможности практического применения результатов исследований.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов шампуня

Наименование показателя	Требования ТНПА	Шампунь с добавлением эфирного масла пихты сибирской (<i>A. sibirica</i>)	Шампунь с добавлением эфирного масла пихты одноцветной (<i>A. concolor</i>)
Внешний вид	Однородная густая жидкость без посторонних примесей	Соответствует	Соответствует
Цвет	Свойственный цвету данного продукта	Белый	Белый
Запах	Свойственный запаху данного продукта	Хвойный	Хвойный
Значение водородного показателя pH	5,0–8,5	5,3	5,5
Массовая доля хлоридов, %, не более	6,0	2,1	2,2
Устойчивость пены, не менее, мм	0,8	9,5	9,7

Таблица 3

Результаты испытаний образцов бальзама для волос

Наименование показателя	Требования ТНПА	Бальзам с добавлением эфирного масла пихты сибирской (<i>A. sibirica</i>)	Бальзам с добавлением эфирного масла пихты одноцветной (<i>A. concolor</i>)
Внешний вид	Однородная кремообразная масса, не содержащая посторонних примесей	Соответствует	Соответствует
Запах	Свойственный запаху данного изделия	Хвойный	Хвойный
Цвет	Свойственный цвету данного изделия	Белый	Белый
Водородный показатель pH	5,0–9,0	6,0	5,9
Массовая доля воды и летучих веществ, %	5,0–98,0	92,3	91,8
Коллоидная стабильность	Стабилен	Стабилен	Стабилен
Термостабильность	Стабилен	Стабилен	Стабилен

Заключение. Получено эфирное масло пяти видов пихты, произрастающих в естественных условиях. Исследован качественный и количественный состав полученных эфирных масел.

Выход эфирного масла для данных видов пихты имеет достаточно высокое значение для хвойных пород деревьев, что дает возможность рекомендовать дальнейшие исследования данных образцов в качестве перспективного источника сырья для получения эфирного масла.

Высокое содержание в эфирном масле образцов пихты сибирской (*A. sibirica*) и пихты одноцветной (*A. concolor*) ценных биологически активных веществ, а также широкая распространенность на территории Республики Беларусь данных видов пихты позволяют рекомендовать данные виды в качестве сырья для парфюмерно-косметической продукции. Полученные образцы шампуня и бальзама для волос с добавлением эфирного масла пихты сибирской и одноцветной полностью соответствуют требованиям качества и могут быть рекомендованы к серийному производству.

Литература

1. Паронян В. Х., Кривова А. Ю. Технология производства парфюмерно-косметических продуктов. М.: ДеЛи принт, 2009. 294 с.
2. Siksnia S., Olfna J. Coniferous greenery – valuable natural raw material of biologically active substances // Medicines teorija ir praktika. 2012. Т. 18, № 2. Р. 146–148.
3. Министерство лесного хозяйства Республики Беларусь: [сайт]. URL: <http://mlh.by> (дата обращения 08.12.2015).
4. Способ получения биологически активного препарата из древесной зелени пихты сибирской: пат. 2370272 РФ, МПК А61 К36/15, А61 Р31/12 / В. Н. Паршикова, Р. А. Степень, В. В. Мирошниченко, Н. А. Осмоловская; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Красноярский государственный торгово-экономический институт». № 2370272; заявл. 25.11.2008; опубл. 20.10.2009, Бюл. № 29. 6 с.
5. Компонентный состав эфирных масел видов рода *Abies* (Pinaceae) в условиях интродукции в Беларусь / А. Г. Шутова [и др.] // Растительные ресурсы. 2009. Вып. 4. С. 60–67.
6. Степень Р. А. Экологическая и ресурсная значимость летучих терпенов сосняков средней Сибири // Химия растительного сырья. 1999. № 2. С. 125–129.
7. Кузьменко А. Н. Использование газо-жидкостной хроматографии для стандартизации лекарственного растительного сырья и лекарственных форм на его основе // Российский химический журнал. 2010. Т. 54, № 6. С. 114–119.
8. Salanță L. C., Olonva G. Determination of the Volatile Compounds from Hop and Hop Products using ITEX GC-MS Technique // Journal of Agroalimentary Processes and Technologies. 2012. Vol. 18, No. 2. Р. 110–115.
9. Ткачев А. В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Офсет, 2008. 969 с.
10. Сравнительный анализ составов эфирных масел некоторых интродуцированных видов деревьев рода *Abies* / С. А. Ламоткин [и др.] // Труды БГТУ. 2013. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 150–153.

11. Ерошкина И. Ф. Особенности формирования лесного фонда в Республике Беларусь в послевоенный период // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2012. № 33. С. 32–35.
12. Багинский В. Ф. Лесосырьевая база в Республике Беларусь и ее использование с учетом экологического императива // Экопотенциал. 2014. № 2. С. 99.
13. Ноздрин П. В., Ламоткин С. А. Разработка нового вида шампуня с добавлением эфирного масла пихты // Труды БГТУ. 2015. № 4: (177): Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 246–250.
14. Изделия косметические гигиенические моющие. Общие технические условия: СТБ 1675-2006. Введ. 01.07.2007. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 2011. 12 с.
15. Кремы косметические. Общие технические условия: СТБ 1673-2006. Введ. 01.07.2007. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 2011. 12 с.

References

1. Paronyan V. H., Krivov A. Yu. *Tehnologiya proizvodstva parfyumerno-kosmeticheskikh produktov* [Technology of perfumery and cosmetic products]. Moscow, DELI Print Publ., 2009. 294 p.
2. Siksa S., Olfa J. Coniferous greenery – valuable natural raw material of biologically active substances. *Medicines teorija ir praktika* [Medical theory and practice], 2012, vol. 18, no. 2, pp. 146–148.
3. The Ministry of forestry of the Republic of Belarus [Electronic resource]. Available at: <http://mlh.by> (accessed 08.12.2015).
4. Parshikova V. N., Stepen R. A., Miroshnichenko V. V., Osmolovskaya N. A. *Sposob polucheniya biologicheskii aktivnogo preparata iz drevesnoy zeleni pihtyi sibirskoy* [Method obtaining a biologically active drug from wood greens of Siberian]. Patent RF, no. 2370272, 2009.
5. Shutova A. G., Spiridovich E. V., Garanovich I. M., Senkevich, G. G., Kurchenko V. P. Component composition of essential oils of species of the genus *Abies* (Pinaceae) under conditions of introduction in Belarus. *Rastitel'nye resursy* [Plant resources], 2009, vol. 4, pp. 60–67 (In Russian).
6. Stepen' R. A. Environmental and resource significance of volatile terpenes of pine forests of middle Siberia. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 1999, no. 2, pp. 125–129 (In Russian).
7. Kuzmenko A. N. The use of gas-liquid chromatography for standardization of medicinal plant materials and dosage forms based on it. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal* [Russian chemical magazine], 2010, vol. 54, no. 6, pp. 114–119 (In Russian).
8. Salanță L. C., Olonva G. Determination of the Volatile Compounds from Hop and Hop Products using ITEX GC-MS Technique. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 2012, vol. 18, no. 2, pp. 110–115.
9. Tkachev A. V. *Issledovanie letuchih veshchestv rasteniy* [Study of volatile substances of plants]. Novosibirsk, Offset Publ., 2008. 969 p.
10. Lamotkin S. A., Klimchik, Y. G., Malakhovsky V. G., Popina O. A. Comparative analysis of the compositions of essential oils of some introduced species of trees of the genus *Abies*. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], no. 4, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, 2013, pp. 150–153 (In Russian).
11. Eroshkina I. F. Peculiarities of formation of forest fund in the Republic of Belarus in the postwar period. *Aktuai'nye problemy lesnogo kompleksa* [Actual problems of forest complex], 2012, no. 33, pp. 32–35 (In Russian).
12. Baginsky V. F. Forest resources in the Republic of Belarus and its use taking into account ecological imperative. *Ekopotentsial* [Equipotential], 2014, no. 2, pp. 99–99 (In Russian).
13. Nozdrin P. V., Lamotkin S. A. Development of a new type of shampoo with the addition of essential oil of fir. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], no. 4, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, 2015, pp. 246–250 (In Russian).
14. STB 1675-2006. Cosmetic products hygienic cleaning. General specifications. Minsk, State Committee for Standardization of the Republic of Belarus, 2011. 12 p. (In Russian).
15. STB 1673-2006. Cosmetic creams. General specifications. Minsk, State Committee for Standardization of the Republic of Belarus, 2011. 12 p. (In Russian).

Информация об авторах

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

Колногоров Кирилл Петрович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kolnogorov@belstu.by

Владыкина Дарья Сергеевна – магистр биологических наук, ассистент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: VladykinaD@belstu.by

Николайчик Юлия Владимировна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Ноздрин Павел Владимирович – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Lamotkin Siarhei Alexandrovich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: jossby@rambler.ru

Kalnahorau Kiryl Petrovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kolnogorov@belstu.by

Vladykina Darya Sergeevna – Master of Biology, assistant lecturer, Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: VladykinaD@belstu.by

Nikolaichik Yulia Vladimirovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Nozdrin Pavel Vladimirovich – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 27.02.2016

УДК 674.815

Н. А. Герман, И. А. Хмызов, Р. Я. Мельникова, Т. В. Соловьева
Белорусский государственный технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЬБУМИНА В КОМПОЗИЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ПЕЛЛЕТ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

Химическая обработка древесины альбумином в технологии получения пеллет рассмотрена с точки зрения возможных направлений химических превращений при взаимодействии его с реакционно способными компонентами древесины – лигнином и полисахаридами (целлюлозой и гемицеллюлозами). Показано, что при сравнительно высоких параметрах температуры и давления на стадии прессования – основной в технологии получения пеллет, карбонильные, карбоксильные, аминные и амидные функциональные группы альбумина могут вступать в реакции этерификации с участием гидроксильных групп реакционноспособного лигнина, а также в реакции образования новых водородных связей между двумя электроотрицательными атомами, в качестве которых наряду с кислородом выступает и азот.

Использование альбумина в виде клея с варьированием его расхода от 0,1 до 0,5% к а. с. древесине в композиционном составе пеллет из разных пород древесины привело к повышению значений комплекса показателей пеллет, характеризующих их механическую прочность. При этом пеллеты, полученные с введением в их композицию альбумина, отвечают всем требованиям, предъявляемым к материалам топливного назначения.

Ключевые слова: химическая обработка, технология пеллет, альбумин, механическая прочность, эфирные связи, водородные связи.

N. A. Herman, I. A. Hmyzov, R. Ya. Melnikova, T. V. Solov'yeva
Belarusian State Technological University

USE OF ALBUMIN IN THE COMPOSITION OF WOOD PELLETS IN ORDER TO IMPROVE THEIR QUALITY

Chemical treatment of wood albumin in the technology of pellets is considered from the point of view of the possible directions of chemical reactions in the interaction of its reactivity with components of wood – lignin and polysaccharides (cellulose and hemicellulose). It has been shown that at high temperature and pressure parameters for the compression step – primary to obtain pellets technology, carbonyl, carboxyl, amine and amide functional groups of albumin may enter into an esterification reaction involving the hydroxyl groups of the reactive lignin and also a reaction of formation of new hydrogen bonds between two electronegative atoms which, together as oxygen and nitrogen acts.

Using albumin as a glue with its variation rate of from 0.1 to 0.5% to a. d. a wood composite pellets composed of different kinds of wood resulting in improved performance pellets complex values characterizing their mechanical strength. Pellets obtained with the introduction of albumin in their composition, meet all the requirements for the materials of the fuel use.

Key words: chemical treatment of wood, technology of pellet, albumin, mechanical strength, ester bonds, hydrogen bonds.

Введение. В настоящее время древесные пеллеты, являясь экологически чистым, высококалорийным, сравнительно дешевым видом биотоплива, нашли широкое использование не только на внутреннем рынке, но и за рубежом – главным образом в бытовых целях [1]. Это выдвигает дополнительные требования к качеству пеллет, предназначенных на экспорт, которое должно соответствовать уровню европейского стандарта EN 14961-2 «Твердое биотопливо. Технические характеристики и классы топлива. Часть 2. Древесные пеллеты для непромышленного использования» (далее EN 14961-2).

Основной особенностью европейского стандарта EN 14961-2 является требование к меха-

нической прочности – показателю содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения. Этот показатель особенно важен, так как при достижении именно его значений, удовлетворяющих требованиям названного стандарта, обеспечивается высокая формоустойчивость пеллет при их упаковке и транспортировке.

Предварительно проведенные нами исследования по определению механической прочности пеллет по показателю содержания неразрушившихся пеллет в процессе их получения выявили, что его величина для образцов пеллет, полученных из древесины сосны, ольхи, березы и их смешанного породного состава, не соответствует требованиям европейского стандарта

EN 14961-2 (не менее 97,5%) и составляет лишь 95,0–97,0%.

Поэтому с целью получения пеллет с более высокой прочностью был применен прием химической обработки древесины путем дополнительного введения в сырьевую древесную композицию химического реагента, способного повысить реакционную способность ее компонентов, таких как лигнин и полисахариды (целлюлоза и гемицеллюлозы).

Основная часть. В лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины получали образцы пеллет из индивидуальных пород древесины – сосны, ольхи и березы, а также для их комбинированного породного состава при массовой доле сосны – 35%, ольхи – 45%, березы – 20%, который является оптимизированным, что было установлено ранее [2].

В качестве химического реагента использовали альбумин – реагент природного происхождения, доступный, сравнительно дешевый и обладающий высокой реакционной способностью по отношению к лигнину и полисахаридам древесины, в том числе и связанным в лигноуглеводный комплекс [3]. Кроме того, альбумин нетоксичен и не изменяет зольности пеллет при их сжигании в силу своей органической природы.

Известно применение альбумина в качестве упрочняющей добавки в технологии древесноволокнистых плит мокрого способа производства, его дозирование в объеме 1% к волокну приводит к повышению прочности плит на 20–30% [4].

Согласно европейскому стандарту EN 14961-2, содержание любых химических добавок в пеллеты не должно превышать 2%. Результаты предварительно проведенных нами исследований по установлению влияния расхода альбумина (в виде клея) на комплекс показателей, характеризующих прочность пеллет, позволили установить, что изменения прочности пеллет в направлении ее повышения происходят при расходе этой добавки начиная уже с 0,1%, и поэтому в проведенных исследованиях диапазон варьирования расхода альбумина в композицию пеллет составил от 0,1 до 0,6% (в расчете к а. с. массам).

У всех полученных образцов пеллет наряду с содержанием древесной пыли при истирании и неразрушившихся пеллет в процессе их получения были определены показатели предела прочности при сжатии и изгибе (которые являются характерными для анализа прочности любых видов композитных материалов). На рис. 1 и 2 представлены результаты влияния расхода альбумина на показатели предела прочности пеллет при сжатии и изгибе соответственно.

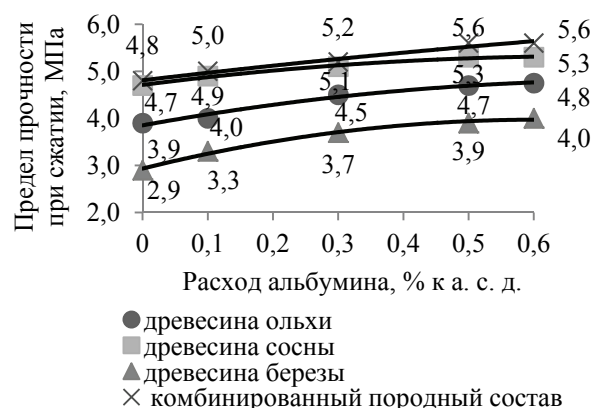


Рис. 1. Влияние расхода альбумина на предел прочности пеллет при сжатии

Из рис. 1 видно, что с увеличением расхода альбумина в названном диапазоне происходит закономерное улучшение значений показателя предела прочности пеллет при сжатии. При этом даже для индивидуальных листовых пород древесины ольхи и березы достигаются значения прочности пеллет, сопоставимые с прочностью полученных из древесины сосны (без химической обработки). Наиболее высокие значения предела прочности пеллет при сжатии достигаются при расходе альбумина 0,5% составляя от 3,9 (для древесины березы) до 5,6 МПа (для комбинированного породного состава, который показал наилучшие результаты).

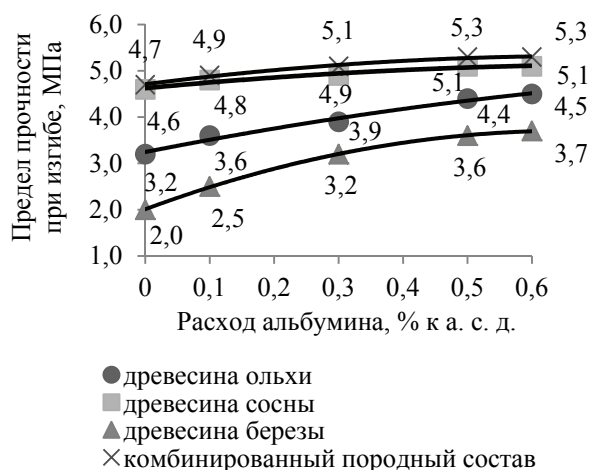


Рис. 2. Влияние расхода альбумина на предел прочности пеллет при изгибе

Для предела прочности при изгибе наблюдается аналогичный характер положительного влияния альбумина на прочность пеллет различного композиционного состава (рис. 2). При расходе альбумина 0,5% достигаются значения прочности пеллет на изгиб порядка 3,9 МПа для древесины березы, 4,4 МПа для древесины ольхи, 5,1 МПа для древесины сосны и до 5,3 МПа для комбинированного породного состава.

В связи с тем что наиболее высокие значения прочности пеллет по двум широко известным показателям были получены при расходе альбумина 0,5%, данные по определению стандартизованных показателей – содержания древесной пыли при истирании пеллет и содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения из древесины сосны, ольхи, березы и их комбинированного породного состава, представлены именно при таком расходе добавки. Результаты исследований приведены на рис. 3 и 4.

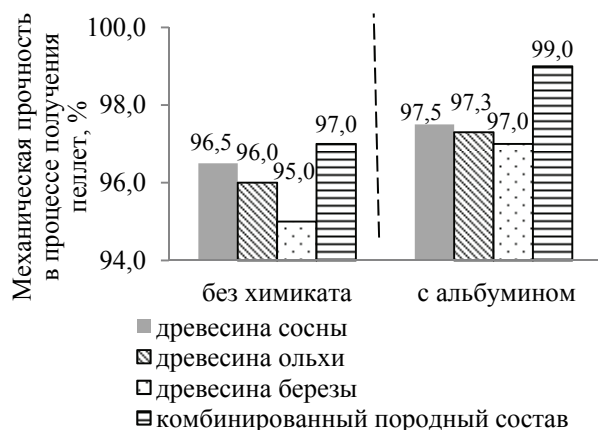


Рис. 3. Влияние альбумина на механическую прочность пеллет по показателю содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения

Из рис. 3 видно, что значения механической прочности пеллет по показателю содержания неразрушившихся пеллет в процессе их получения с добавкой альбумина 0,5% к а. с. д. возросли на величину 1,0% для древесины сосны, на 1,3% для древесины ольхи, на 2,0% для древесины березы и так же на 2,0% для комбинированного породного состава. Таким образом, значения показателей прочности пеллет стали не только соответствовать требованиям европейского стандарта EN 14961-2, но даже превысили их для комбинированного породного состава.

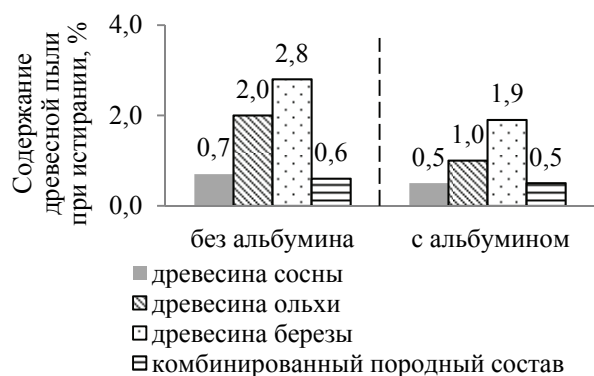


Рис. 4. Влияние альбумина на механическую прочность пеллет по показателю содержания древесной пыли при их истирании

Из данных рис. 4 видно, что введение альбумина в композиции пеллет, полученных как из индивидуальных древесных пород, так и из комбинированного породного состава, как и ожидалось, снижает степень образования пылевидной фракции при их истирании. Такая химическая обработка древесины ольхи привела к снижению образования пыли из пеллет до значения прочности, сопоставимого с полученными из древесины сосны, в то же время пеллеты из древесины березы значительно уступили им в прочности – почти в 2 раза. Однако при наличии древесины березы в комбинированном породном составе пеллет с использованием альбумина было достигнуто самое низкое значение образовавшейся древесной пыли при истирании – 0,5%, которое значительно превзошло требования стандартов отечественного СТБ 2027 и зарубежного EN 14961-2.

По нашему мнению, эффективность упрочняющего действия альбумина при получении пеллет обусловлена, прежде всего, его химической природой и взаимодействием с компонентами лигноуглеводной матрицы в процессе их образования.

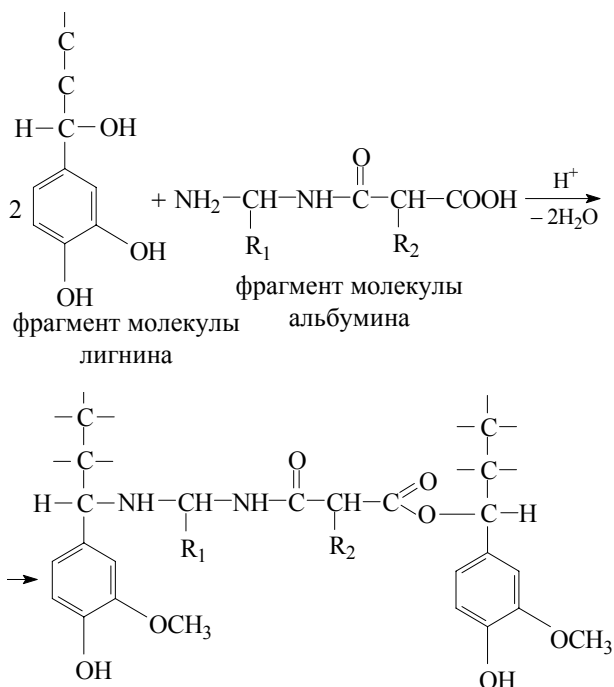
Известно [5], что альбумин является высокомолекулярным соединением, состоящим из остатков α -аминокислот, таких как лейцин (изолейцин), цистин, глутаминовая кислота, лизин и др., соединенных друг с другом пептидными связями, которые образуют длинные полипептидные цепи.

В боковые радикалы полипептидной цепи альбумина входят остатки таких аминокислот, как глутаминовая кислота, а также аспарагин, лейцин, изолейцин и др. Они содержат такие функциональные группы, как гидроксильные ($-\text{OH}$), карбоксильные ($-\text{COOH}$), аминогруппы ($-\text{NH}_2$), которые могут вступать в химические реакции с компонентами древесины – лигнином и полисахаридами [6, 7], составляющими ее лигноуглеводную матрицу.

Лигнин также обладает большим числом функциональных групп, среди которых метоксильные, гидроксильные – фенольные и алифатические, карбонильные – альдегидные и кетонные, карбоксильные [6]. Разнообразие типов связей между фенилпропановыми единицами (далее ФПЕ) лигнина, его функциональные группы делают лигнин весьма реакционноспособным. При этом реакционная способность различных положений бензольного кольца и боковой цепи ФПЕ лигнина в значительной степени определяется pH среды, в которой протекают химические реакции [8].

Предварительно проведенные нами исследования показали, что водный раствор альбумина концентрацией 10% имеет слабокислый характер ($\text{pH} = 4,7$). Поэтому из множества направлений реакций, к которым способен альбумин при взаимодействии с компонентами древесины, известными из источников [9], мы выбрали

наиболее характерную для условий слабокислой среды и повышенной температуры. На рис. 5 показано возможное направление реакций альбумина с лигнином – сшивка, способствующая повышению прочности образующихся пеллет.



Из рис. 5 видно, что взаимодействие реакционноспособных функциональных групп (карбокисильных, аминогрупп) альбумина может идти по карбонильным и гидроксильным группам пропановых цепей лигнина. В результате дегидратации образуются дополнительные эфирные связи, которые могут упрочнять пеллеты. При этом вероятно протекание и конденсационных процессов, по крайней мере, редкой сшивки с участием 5-го и 6-го положений бензольного кольца лигнина.

Нельзя не отметить и возможность протекания реакций автоконденсации лигнина древесины, характерных для кислой среды, которые направлены первоначально на частичное расщепление лигноуглеводных связей с последующим образованием новых эфирных и даже углерод-углеродных связей с образованием соединений с более высокой молекулярной массой [10].

В результате взаимодействия альбумина с такими полисахаридами древесины, как целлюлоза и гемицеллюлозы, весьма вероятно образование водородных связей между электроотрицательными атомами не только кислорода, но и азота. На рис. 6 представлена схема возможного направления образования водородных

связей между полисахаридами с альбумином на примере целлюлозы.

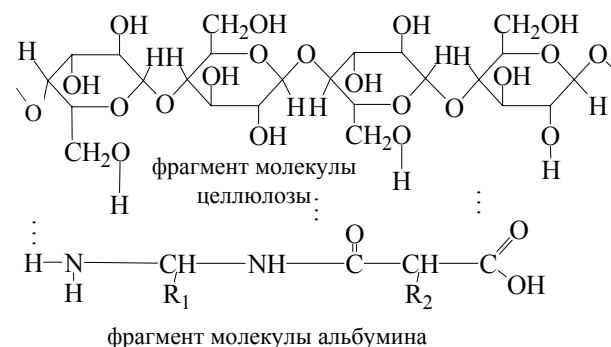


Рис. 6. Схема возможного направления образования водородных связей с альбумином на примере целлюлозы:

R_1, R_2 – остатки α -аминокислот, из которых состоит альбумин

Для обоснования предложенных направлений реакций альбумина с компонентами лигноуглеводной матрицы древесины были дополнительно привлечены результаты ИК-спектроскопического анализа, который отражает структурные изменения, происходящие в образцах пеллет, полученных из древесины сосны, ольхи, березы и их комбинированного породного состава. Увеличение интенсивности ИК-поглощения в области 1610–1660 см^{-1} с максимумом при 1655 см^{-1} в образцах пеллет, содержащих альбумин, по сравнению с аналогичными, но без этой добавки, указывает на его связывание в древесном комплексе вследствие наложения деформационных колебаний азотсодержащих группировок; значительное снижение интегральной интенсивности поглощения в области частот 3000–3700 см^{-1} может быть результатом вступления гидроксильных групп лигнина и полисахаридов во взаимодействия с образованием эфирных и водородных связей.

Подтверждением высказанного мнения о химической природе упрочняющего действия альбумина на пеллеты являются результаты по определению физико-механических показателей качества образцов пеллет, полученных из трех древесных пород и их смеси, обработанных альбумином с расходом 0,5% (таблица).

Из таблицы видно, что снижение содержания древесной пыли при истирании пеллет и повышение содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения свидетельствует о высокой их формоустойчивости как при их получении, так и при упаковке и транспортировке. При этом такие пеллеты отвечают всем требованиям стандартов, относящимся к композитным материалам топливного назначения: влажность – не более 10%; зольность – не более 0,7%, теплотворная способность – не менее 17,5 МДж/кг.

Физико-механические показатели качества образцов пеллет, полученных с использованием альбумина

Наименование показателя	Требования СТБ 2027 (группа 1)	Требования EN 14961-2 (класс A1)	Образцы пеллет, полученные из индивидуальных пород древесины			Оптимизированный породный состав пеллет, состоящий из древесины сосны (35%), березы (23%), ольхи (42%)
			сосны	ольхи	березы	
Влажность, %	не более 10	не более 10	7,9	7,5	6,8	6,3
Зольность, %	не более 0,70	не более 0,70	0,50	0,52	0,54	0,51
Механическая прочность (содержание древесной пыли при истирании пеллет), %	не более 0,8	не более 1,0	0,8	1,0	1,9	0,5
Механическая прочность (содержание неразрушившихся пеллет в процессе получения), %	не нормируется	не менее 97,5	97,5	97,3	97,0	99,0
Низшая теплота сгорания (теплотворная способность), МДж/кг	не менее 17,5	16,0–19,0	17,5	17,5	17,6	17,8

Заключение. Научно обоснована и экспериментально установлена эффективность химической обработки древесины альбумином за счет его высокой реакционной способности, проявляющейся при взаимодействии с функциональными группами основных компонентов древесины в следующих направлениях: реакции этерификации с участием гидроксильных групп лигнина; а также реакции образования новых водородных связей в результате взаимодействия с полисахаридами древесины (целлюлозой и гемицеллюлозами) за счет участия не только электроотрицательных атомов кислорода, но и азота.

При расходе альбумина 0,5% к а. с. древесине в композициях пеллет, полученных из индивидуальных пород древесины и их комбинированного породного состава, значения предела прочности при их сжатии составляют от 3,9 до 5,6 МПа, предела прочности при изгибе – от 3,6 до 5,3 МПа, содержания древесной пыли при истирании – от 0,5 до 1,9%, и содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения – от 97,0 до 99,0%. Последние два стандартизированных показателя механической прочности пеллет не только соответствуют требованиям СТБ 2027 и EN 14961-2, но и превышают их.

Литература

1. Боровская М. Е., Кузина М. В. Эффективность производства топливных гранул (пеллет) в Республике Беларусь // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 22–23 ноября 2012 г.: в 2 ч. Минск: БГТУ, 2012. Ч. 2. С. 166–170.
2. Сычева Н. А., Хмызов И. А., Соловьева Т. В. Влияние породного состава древесины на показатели качества пеллет // Материалы, технологии, инструменты. 2015. Т. 20, № 2. С. 70–74.
3. Шугалей И. В., Гарабаджиу А. В., Целинский И. В. Химия белка. СПб.: Проспект Науки, 2011. 254 с.
4. Ребрин С. П., Мерсов Е. Д., Евдокимов В. Г. Технология древесноволокнистых плит. М.: Лесная промышленность, 1982. 272 с.
5. Химия биологически активных природных соединений: в 2 т. / под ред. Н. А. Преображенского, А. А. Евстигнеевой. М.: Химия, 1970. Т. 1. 456 с.
6. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. 2-е изд., испр. СПб.: Лань, 2010. 624 с.
7. Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений / А. Э. Шербина [и др.]. Минск, БГТУ, 2000. 612 с.
8. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 368 с.
9. Резников В. М. Превращения лигнина в нуклеофильных реакциях: дис. ... д-ра хим. наук: 05.21.03. Рига, 1971. 406 с.
10. Домбург Г. Э., Скрипченко М. Н. Процесс образования промежуточных структур при термических превращениях лигнинов. 5. Вклад реакций образования и рекомбинации парамагнитных центров // Химия древесины. 1982. № 5. С. 781–788.

References

1. Borovskaya M. E., Kuzina M. V. The efficiency of production of pellets in the Republic of Belarus. *Noveyshie dostizheniya v oblasti importozameshcheniya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov. Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [The latest achievements in the field of import substitution in the chemical industry and the production of construction materials: Materials of the International scientific and technical conference]. Minsk, 2012, part 2, pp. 166–170 (in Russian).
2. Sycheva N. A., Hmyzov I. A., Solovyova T. V. The impact on the species composition of wood pellets quality indicators. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials, technologies, tools]. Gomel, 2015, vol. 20, no. 2, pp. 70–74 (in Russian).
3. Shugaley I. V., Garabadiju A. V., Celinski I. V. *Khimiya belka* [Protein chemistry]. St. Petersburg, Prospekt Nauki Publ., 2011. 254 p.
4. Rebrin S. P., Mersov E. D., Evdokimov V. G. *Tekhnologiya drevesnovoloknistykh plit* [Technology fibreboard]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1982. 272 p.
5. Preobrazhenskiy N. A., Evstigneeva A. A. *Khimiya biologicheskivnykh prirodnikh soedineniy: v 2 t. T. 1* [Chemistry of biologically active natural compounds: vol. 1]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 456 p.
6. Azarov V. I., Burov A. V., Obolenskaja A. V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov* [Wood chemistry and synthetic polymers]. St. Petersburg: Lan' Publ., 2010. 624 p.
7. Shcherbina A. E., Matushevich L. G., Sen'ko I. V. [et al.]. *Organicheskaya khimiya. Reaktsionnaya sposobnost' osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy* [Organic chemistry. The reactivity of the main classes of organic compounds]. Minsk, BGТУ Publ., 2000. 612 p.
8. Shorygina N. N., Reznikov V. M., Elkin V. V. *Reaktsionnaya sposobnost' lignina* [Reactivity of lignin]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 368 p.
9. Reznikov V. M. *Prevrashcheniya lignina v nukleofil'nykh reaktsiyakh: dis. ... d-ra khim. nauk* [Transformation of lignin in nucleophilic reactions. Doct. Dis.]. Riga, 1971. 406 p.
10. Domburg G. E., Scripchenko M. N. The formation of the intermediate structures during thermal prerotations lignins. 5. Contribution of the reactions rekombinatsii paramagnetic centers. *Khimiya drevesiny* [Chemical wood], 1982, pp. 781–788 (in Russian).

Информация об авторах

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

Хмызов Игорь Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: 2202320082z@gmail.com

Мельникова Раиса Яковлевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующая лабораторией рентгеноструктурного анализа. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

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

Information about the authors

Herman Natalia Alexandrovna – Junior Researcher, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Hmyzov Igor Anatolyevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 220230082z@gmail.com

Melnikova Raisa Yakovlevna – PhD (Chemistry), Senior Researcher, Head of Laboratory of X-ray Diffraction. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Solov'yeva Tamara Vladimirovna – DSc (Engineering), Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solovyeva@belstu.by

Поступила 10.03.2016

УДК 665.32:66.04

Ж. В. Бондаренко, Г. Г. Эмелло, О. И. Хаванская
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ И ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ СМЕСИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Изучено влияние продолжительности термического воздействия (40 и 75°C) на устойчивость к окислению смеси подсолнечного и рапсового масел (соотношение компонентов 55 : 45). Устойчивость к окислению оценена по изменению перекисного и кислотного чисел смеси. Показано, что повышение температуры и увеличение продолжительности термообработки (от 0 до 80 мин) способствуют протеканию окислительных процессов в растительных маслах. Об этом свидетельствует возрастание перекисного и кислотного чисел исследуемых систем. При этом кислотное число купажа растительных масел через 40 мин обработки при 40°C и через 20 мин при 75°C превышает допустимое значение (0,4 мг КОН/г); перекисное число соответствует предъявляемым требованиям (менее 10 ммоль $\frac{1}{2}$ O/kg) при всех исследованных режимах термообработки.

Хроматографическим методом анализа определен жирнокислотный состав индивидуальных растительных масел и их смеси до и после термообработки. Установлено, что изученная смесь подсолнечного и рапсового масел не обеспечивает рекомендуемое для организма человека соотношение омега-6 и омега-3 жирных кислот. Термообработка в рамках изученных параметров на жирнокислотный состав масел практически не влияет.

Ключевые слова: подсолнечное масло, рапсовое масло, смесь масел, термообработка, окисление, перекисное число, кислотное число, жирнокислотный состав.

Zh. V. Bondarenko, G. G. Emello, O. I. Khavanskaya
Belarusian State Technological University

THE INFLUENCE OF THERMAL PROCESSING ON OXIDATION STABILITY AND FATTY ACIDS COMPOSITION OF VEGETABLE OIL MIXTURE

The effect of thermal influence duration (45, 75°C) on the resistance to oxidation on sunflower and rapeseed oil mixture (ratio of mixture 55:45) has been investigated. It is shown that rise in temperature and an increase in the time of heat treatment (from 0 till 80 minutes) causes the oxidation processes: acid and peroxide numbers of oil mixture are increasing. In the process, the acid number of the blend after 40 minutes of treatment at 40°C and after 20 minutes at 75°C exceeds the permissible value (0,4 mg KOH/g); peroxide value meets the requirements (less than 10 mmol $\frac{1}{2}$ O/kg) under all modes of heat treatment.

Fatty acid composition of individual oils and their mixture before and after heat treatment was set by chromatographic analysis. It was determined that the mixture examined does not provide recommended ratio of fatty acids Omega-6 and Omega-3. Heat treatment under the studied parameters has essentially no effect on the fatty acid composition of oils.

Key words: sunflower oil, rapeseed oil, compound oil, heat treatment, oxidation, peroxide number, acid number, fatty acids composition.

Введение. Растительные масла широко применяются в пищевой промышленности, поскольку содержат в своем составе комплекс ценных биологически активных веществ (БАВ) [1, 2]. Важнейшими из БАВ для организма человека являются полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК), среди которых выделяют группу омега-6 и омега-3 кислот (первая двойная связь находится соответственно у шестого

или у третьего атома углерода, считая от концевой метильной группы).

Полиненасыщенные жирные кислоты, такие как линолевая C18:2 (омега-6), линоленовая C18:3 (омега-3), арахидоновая C20:4 (омега-6), относятся также к эссенциальным компонентам питания; в организме данные кислоты не синтезируются и обязательно должны поступать с пищей. Дефицит ненасыщенных жирных

кислот – один из важнейших недостатков в питании современного человека [3, 4].

ПНЖК могут поступать в организм в разных количествах, но для лучшего биологического воздействия необходимо соблюдать соотношение омега-6 и омега-3 жирных кислот в рационе питания человека (5–10) : 1 [5]. Однако ни одно из растительных масел не может обеспечить поступление в организм человека необходимых жирных кислот в нужном количестве и правильном соотношении. Достичь это можно смешением (купажированием) растительных масел, содержащих в составе полиненасыщенные жирные кислоты различных групп. Примеры купажей, сбалансированных по жирнокислотному составу, состоящих из двух и более видов растительных масел, приведены в работах [6–8]. По мнению авторов, полученные ими купажи могут использоваться в качестве как салатного масла, так и жировой основы для майонезов, соусов и других продуктов.

При получении жировых продуктов растительные масла практически всегда подвергаются температурному воздействию. Это повышает интенсивность протекания окислительных процессов, обусловленных присутствием в маслах большого количества ненасыщенных кислот, и отрицательно влияет на показатели качества масел и получаемых с их использованием продуктов.

Основная часть. Цель работы заключалась в изучении влияния продолжительности термического воздействия на устойчивость к окислению и жирнокислотный состав смеси подсолнечного и рапсового масел при соотношении 55 : 45. Указанное соотношение масел в купаже в соответствии с [5] должно обеспечивать близкое к рекомендуемому для употребления соотношение омега-6 и омега-3 кислот.

Для исследований использовали рафинированные дезодорированные масла марки П (Республика Беларусь). Предварительно были определены основные физико-химические показатели исходных растительных масел и смеси, которые приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-химические показатели масел

Наименование показателя	Рапсовое масло	Подсолнечное масло	Купаж
Кислотное число, мг КОН/г	0,40	0,22	0,27
Число омыления, мг КОН/г	192,7	188,5	—
Перекисное число, ммоль 1/2 O/кг	2,44	2,86	2,57
Цветное число, мг J ₂ /г	14,3	8,7	—

Из табл. 1 видно, что анализируемые системы соответствуют требованиям, предъявляемым в пищевых маслах по кислотному (не более 0,4 мг КОН/г) и перекисному (не более 10 ммоль 1/2 O/кг) числам [9–10]. Число омыления и цветное число сопоставимы с данными, приведенными в литературе [2].

Устойчивость к окислению масел оценивали по изменению кислотного и перекисного чисел. Перекисное число характеризует содержание пероксидов и гидропероксидов, которые образуются на первой стадии окисления жиров (первичные продукты окисления), а кислотное число – содержание свободных жирных кислот, являющихся одними из вторичных продуктов окисления растительных масел [1]. Определения показателей проводили в соответствии с методикой, приведенной в [11].

Термообработку растительных масел и купажа проводили при температуре 40 и 75°C в условиях непрерывного перемешивания на магнитной мешалке фирмы IKA RCT (Германия, 650 мин⁻¹). Температура и продолжительность термообработки (20, 40, 60 и 80 мин) выбраны с учетом производственных режимных параметров. На рис. 1 представлены зависимости перекисного числа анализируемых систем от продолжительности термообработки.

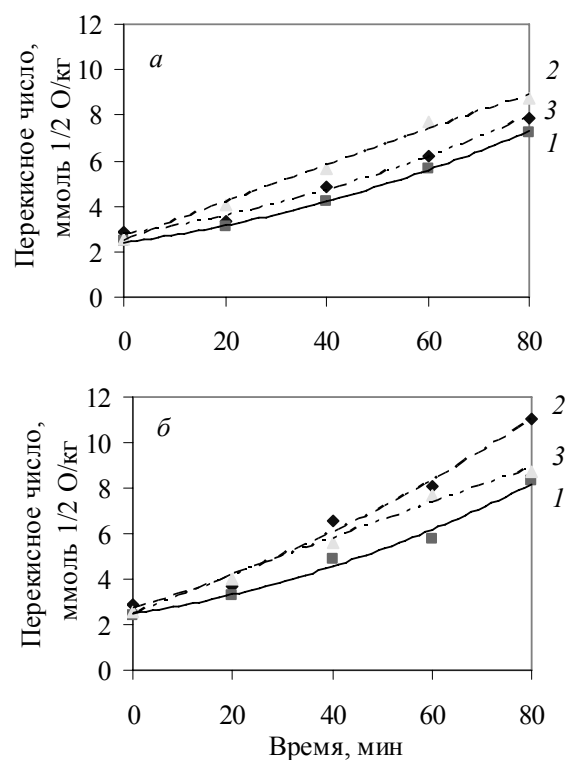


Рис. 1. Зависимость перекисного числа рапсового (1), подсолнечного (2) масел и их смеси (3) от продолжительности термообработки при температуре 40 (а) и 75°C (б)

Из приведенных данных видно, что с увеличением температуры и продолжительности термического воздействия перекисное число возрастает для всех систем. Наиболее значимо этот показатель увеличивается для подсолнечного масла: при температуре 40°C через 80 мин он повышается в 3,1 раза, а при 75°C – в 3,9 раз по сравнению с купажом и рапсовым маслом: при аналогичных условиях перекисное число возрастает для купажа в 3,0 и 3,3 раза и для рапсового масла в 2,9 и 3,2 раза соответственно.

Следует отметить, что после термообработки при температуре 40°C (20–80 мин) перекисное число индивидуальных масел и их смеси не превышает требования стандарта. К аналогичному результату привела термообработка рапсового масла и купажа при температуре 75°C (20–80 мин). Значение перекисного числа подсолнечного масла после 80 мин термической обработки при 75°C составило 11,02 ммоль $1/2$ O/kg, что не соответствует требованиям, предъявляемым к растительным маслам пищевого назначения.

Полученные данные свидетельствуют о накоплении во всех системах первичных продуктов окисления, которыми являются неустойчивые перекисные соединения различных типов. При окислении насыщенных жирных кислот образуются насыщенные гидропероксиды, а при окислении ненасыщенных жирных кислот, присутствующих в растительных маслах в большем количестве, – ненасыщенные гидропероксиды. Гидропероксиды неустойчивы; они превращаются во вторичные продукты окисления – оксиды и эпоксисоединения, спирты, альдегиды и др. Вторичными продуктами окисления жиров являются и кислоты, образующиеся в результате разрушения углеродной цепи молекул триглицеридов [1], поэтому было определено кислотное число исследуемых систем. Полученные данные представлены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что термообработка анализируемых масел в рамках исследуемых параметров приводит к увеличению их кислотного числа. При этом во всем временном интервале кислотное число рапсового масла превышает допустимое значение независимо от температуры обработки. Для подсолнечного масла при 40°C показатель даже после 80 мин термообработки соответствует предъявляемым требованиям, а при 75°C после 40 мин выходит за рамки допустимых значений. Кислотное число купажа через 40 мин обработки при 40°C и через 20 мин при 75°C составляет более 0,4 мг KOH/г.

Различное значение перекисного и кислотного чисел в индивидуальных маслах и их смеси, по нашему мнению, может быть связано с различным количеством присутствующих в них

ненасыщенных жирных кислот, более подверженных окислению, а также с различным содержанием токоферолов, которые являются сопутствующими компонентами растительных масел и относятся к природным антиоксидантам. В процессе очистки растительных масел основное количество токоферолов удаляется, но в незначительных количествах они могут присутствовать в маслах и влиять на их окисление.

Увеличение кислотного числа растительных масел может происходить в связи с увеличением содержания в них кислот, образующихся в процессе окисления триглицеридов. Поэтому был изучен жирно-кислотный состав растительных масел до и после термического воздействия (75°C, 80 мин). Содержание жирных кислот в маслах определяли хроматографическим методом анализа в соответствии с [12]. Полученные данные приведены в табл. 2.

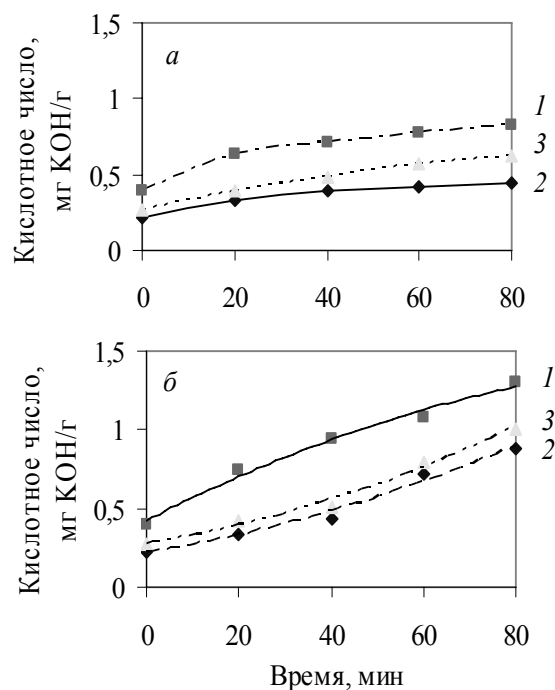


Рис. 2. Зависимость кислотного числа рапсового (1), подсолнечного (2) масел и их смеси (3) от продолжительности термообработки при температуре 40 (а) и 75°C (б)

Из табл. 2 видно, что основное количество ненасыщенных жирных кислот в анализируемых системах составляют олеиновая и линолевая кислоты. На их долю до термообработки в купаже, рапсовом и подсолнечном маслах приходится соответственно 86,29, 85,19 и 86,63%. Общее содержание ненасыщенных жирных кислот после термообработки снизилось для рапсового, подсолнечного масла и купажа соответственно на 0,79, 0,41 и 0,49%.

Таблица 2

Содержание жирных кислот в растительных маслах (%)

Жирные кислоты	Рапсовое масло		Подсолнечное масло		Купаж	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
Октановая	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Декановая	0,01	—	—	0,01	—	—
Лауриновая	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,02
Миристиновая	0,07	0,07	0,08	0,10	0,09	0,07
Пентадекановая	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Пальмитиновая	5,83	5,88	6,64	7,24	6,69	6,05
Пальмитолеиновая	0,12	0,11	0,09	0,09	0,02	0,10
Цис-10-пентадеценная	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
Стеариновая	3,07	3,17	3,89	3,86	3,51	3,39
Олеиновая	31,27	31,10	23,52	23,93	26,97	26,72
Линолевая	53,92	53,32	63,21	62,45	59,32	58,84
Гамма-линоленовая	—	0,02	—	—	0,01	—
Альфа-линоленовая	2,64	2,68	0,16	0,15	1,11	1,24
Цис-11,14-эйкозодиеновая	0,02	0,03	—	—	0,02	0,02
Эруковая	0,15	0,16	—	—	0,06	0,06
Неидентифицированные соединения	2,81	3,39	2,34	2,09	2,12	3,39

При этом соотношение омега-6 и омега-3 жирных кислот практически не изменилось и составило: для рапсового масла 20 : 1; для подсолнечного — 60 : 1; для купажа — 53 : 1, что значительно отличается от рекомендуемого (5–10) : 1.

Заключение. Выбранная для исследований на основании литературных данных композиция подсолнечного и рапсового масел не обеспечила желаемое соотношение омега-6 и омега-3 кислот. Поскольку количественный состав жирных кислот растительных масел зависит от различных факторов (сорт растения, условия произрастания, степень зрелости семян и др.), можно сделать вывод о необходимости обязательного предварительного определения жирнокислотного

состава масел перед купажированием. Термообработка смеси подсолнечного и растительного масел (соотношение 55 : 45) приводит к повышению ее перекисного и кислотного чисел. В исследованном временном интервале после термического воздействия при температурах 40 и 75°C перекисное число купажа соответствует требованиям, предъявляемым к пищевым маслам, в то время как кислотное число смеси через 40 мин обработки при 40°C и через 20 мин при 75°C превышает допустимое значение. Полученные данные свидетельствуют также о необходимости введения антиоксидантов для стабилизации растительных масел, подвергаемых термическому воздействию.

Литература

1. Тютюнников Б. Н., Гладкий Ф. Ф., Бухштаб З. И. Химия жиров. М.: Колос, 1992. 448 с.
2. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб.: Профессия, 2007. 752 с.
3. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л. Г. Ипатова [и др.]. М.: ДеЛи принт, 2009. 396 с.
4. Нечаев А. П., Кочеткова А. А. Растительные масла функционального назначения // Масложирная промышленность. 2005. № 3. С. 20–21.
5. Степычева Н. В., Фудько А. А. Купажированные растительные масла с оптимизированным жирно-кислотным составом // Химия растительного сырья. 2011. № 2. С. 27–33.
6. Табакаева О. В., Каленик Т. К. Растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом // Масложирная промышленность. 2007. № 1. С. 21–22.
7. Прокопенко Л. Г., Бойняжева Л. И., Павлова Е. В. Полиненасыщенные жирные кислоты в растительных маслах // Масложирная промышленность. 2009. № 2. С. 11–12.
8. Специализированные смеси растительных масел функционального назначения / С. Н. Никонич [и др.] // Известия вузов. Пищевая технология. 2005. № 2–3. С. 73–75.
9. Масло рапсовое. Технические условия: ГОСТ 31759–2013. Введ. 01.07.2013. М.: Стандартинформ, 2013. 20 с.
10. Масло подсолнечное. Технические условия: ГОСТ Р 52465–2005. Введ. 29.12.2005. М.: Стандартинформ, 2011. 21 с.

11. Лабораторный практикум по химии жиров / Н. С. Арутюнян [и др.]; под ред. Н. С. Арутюняна, Е. П. Корненой. СПб.: ГИОРД, 2004. 264 с.
12. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава: ГОСТ 30418–96. Введ. 01.01.1998. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. 5 с.

References

1. Tyutyunnikov B. N., Gladkiy F. F., Bukhshtab Z. I. *Khimiya zhirov* [Chemistry of fats]. Moscow, Kolos Publ., 1992. 448 p.
2. O'Brayen R. *Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostav i svoystva, primeneniye* [Fats and oils. Production, structure and properties, application.] St. Petersburg, Professiya Publ., 2007. 752 p.
3. Ipatova L. G. *Zhirovye produkty dlya zdorovogo pitaniya. Sovremennyy vzglyad* [Fatty products for healthy food. Modern view]. Moscow, DeLi print Publ., 2009. 396 p.
4. Nechaev A. P., Kochetkova A. A. Vegetable oils of a functional purpose. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2005, no. 3, pp. 20–21 (In Russian).
5. Stepycheva N. V., Fud'ko F. F. The blended vegetable oils with the optimized fat and acid structure. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2011, no. 2, pp. 27–33 (In Russian).
6. Tabakaeva O. V., Kalenik T. K. Vegetable oils with the optimized composition of fatty acids. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2007, no. 1, pp. 21–22 (In Russian).
7. Prokopenko L. G., Boynyazheva L. I., Pavlova E. V. Polyunsaturated fatty acids in vegetable oils. *Maslozhirovaya promyshlennost'* [Fat-and-oil industry], 2009, no. 2, pp. 11–12 (In Russian).
8. Nikonovich S. N., Timofeenko T. I., Spil'nik I. V., Skakalin E. V. Specialized mixtures of vegetable oils of a functional purpose. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya* [Limes of higher education institutions. Food technology], 2005, no. 2–3, pp. 73–75 (In Russian).
9. GOST 31759-2013. Oil rape. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 20 p. (In Russian).
10. GOST R 52465-2005. Sunflower oil. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2011. 21 p. (In Russian).
11. Arutyunyan N. S., Kornena E. P., Marpovshchuk E. V., Mosyan A. K., Arisheva E. A. *Laboratornyy praktikum po khimii zhirov* [Chemistry of fats. Laboratory practical work]. St. Petersburg, GIORД Publ., 2004. 264 p.
12. GOST 30418-96. Vegetable oils. Method of definition of composition of fatty acids. Minsk, Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification Publ., 1998. 5 p. (In Russian).

Информация об авторах

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

Эмелло Галина Геннадьевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры физической и коллоидной химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: galina-emello@rambler.ru

Хаванская Оксана Игоревна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

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

Emello Galina Gennad'yevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galina-emello@rambler.ru

Khavanskaya Oksana Igorevna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 18.02.2016

УДК 664.314.6

О. П. Мороз, В. Л. Флейшер

Белорусский государственный технологический университет

РАЗРАБОТКА СОСТАВА КОСМЕТИЧЕСКОГО КРЕМА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕПТИДА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ЭМУЛЬСИОННЫХ СВОЙСТВ

Поиск новых соединений, предотвращающих или ослабевающих старение кожи и улучшающих внешний вид, является одним из приоритетов настоящего исследования активных косметических средств. Отработаны режимы получения косметического крема типа «масло-вода» на основе самоэмульгирующей основы Lipoderm 4/1. В качестве активного вещества использован пептид Матриксил. Новым аспектом Матриксила является его способность действовать через местное применение, что дает больше преимуществ по сравнению с составом на основе ботулинического токсина. Изучены коллоидная стабильность, термостабильность, pH, определен размер частиц дисперсионной фазы. Установлено, что наиболее оптимальным является диспергирование жировой фазы с частотой вращения ротора $10\,000\text{ мин}^{-1}$. Более низкие обороты приводят к получению эмульсии с широким интервалом размеров дисперсионной фазы, более высокие обороты приводят к завоздушиванию крема, что отражается на его консистенции. При хранении в течение 60 дней водородный показатель не претерпевает существенных изменений, что говорит об отсутствии гидролитических процессов в эмульсии, приводящих к порче готового продукта. Использование в рецептуре косметического крема пептида Матриксил в количестве до 5% не снижает его эмульсионные свойства.

Ключевые слова: косметический крем, эмульсионные свойства, полипептид Матриксил, диспергирование, коллоидная стабильность, термостабильность, дисперсионная фаза.

O. P. Moroz, V. L. Fleisher

Belarusian State Technological University

DEVELOPMENT OF COSMETIC CREAM STRUCTURE USING PEPTID AND EXAMINING ITS EMULSION PROPERTIES

The search for new compounds to prevent or attenuate skin aging and enhance self-image is a priority of current research on active cosmetics. The modes of the cosmetic creams production such as “oil-water” on the basis of self-emulsifying basis Lipoderm 4/1 were worked out. Matryxil peptide was used as active substance. A novel aspect of Matryxil is its ability to act via topical application, which offers multiple advantages in comparison to formulations based on botulin toxin. We studied the colloidal stability, thermal stability, pH, particle size of the dispersion phase. It was found out that the best one is to disperse the fat phase with the rotor speed of $10\,000\text{ min}^{-1}$. Lower rotation leads to the production of emulsions with a wide range of dispersion phase sizes, higher rotation leads to the airing of the cream, which is reflected in its consistency. When stored for 60 days, the pH value does not undergo significant changes, which indicates the absence of hydrolytic processes in the emulsion, leading to deterioration of the finished product. Use of Matryxil peptide in an amount up to 5% in cosmetic cream formulation does not reduce the emulsion properties of the cream.

Key words: cosmetic cream, emulsion properties, Matrixyl polypeptide, dispersion, colloidal stability, thermal stability, dispersion phase.

Введение. Один из характерных признаков старения кожи человека – появление морщин. Причинами образования складок кожи являются множество факторов, среди которых можно выделить как внутренние: генетические, конституционные, гормональные изменения, так и внешние, например пищевые и экологические. Сильное влияние на образование морщин оказывают часто повторяющиеся лицевые движения во время смеха, курения, разговора, приема пищи и т. д.

Поиск новых веществ, замедляющих старение кожи и улучшающих ее внешний вид, явля-

ется одним из приоритетных направлений производства косметических средств по уходу за кожей.

Глубокие морщины образуются в результате частого сокращения мышц, вызывающих атрофию кожи и появление гиподермального фиброза. При этом фибробласты, закрепленные в сети коллагеновых и эластиновых волокон, также подвергаются аналогичным сокращением, в результате чего внеклеточный матрикс коллагена и эластина теряет свои упругие свойства [1].

Таким образом, появление морщин и складок кожи обусловлено снижением или потерей

коллагеном и эластином своих деформационно-упругих свойств.

Одним из путей решения проблемы появления морщин и складок кожи является воздействие на нее такими препаратами, которые способствуют восстановлению деформационно-упругих свойств коллагена и эластина.

В настоящее время существует два основных подхода к восстановлению стареющей кожи. Первый заключается в применении ботулинического токсина типа А, вырабатываемого бактериями *Clostridium botulinum*. Он необратимо разрушает белок SNAP-25 в SNARE комплексе, тем самым предотвращает высвобождение ацетилхолина и парализует участвующие мышцы. Между 15 и 20 днями после проникновения ботулинического токсина образуются новые нервные окончания, и эти окончания становятся активными в течение двух или трех месяцев. От 3 до 6 месяцев нервные сигналы в мышце полностью восстанавливаются. Однако применение ботулинического токсина имеет ряд недостатков, среди которых можно выделить возможность появления аллергической реакции организма, сопровождающейся повышением температуры тела и раздражением кожи в течение нескольких дней после подкожных инъекций данного препарата.

Второй способ восстановления стареющей кожи связан с применением низкомолекулярных пептидов, например Матриксил, который влияет на биосинтез коллагена и эластина. Матриксил (пальмитоил пентапептид) – пептид, состоящий из пяти аминокислотных звеньев (лизин-треонин-треонин-лизин-серин). Подобная последовательность аминокислот является сигналом, побуждающим клетки кожи активизировать биосинтез коллагена и эластина, необходимых для поддержания структуры кожи [2].

В отличие от ботулинического токсина, который вводится подкожно, Матриксил способен активно влиять на кожу через наружное применение и обладает более низкой токсичностью.

Кроме того, Матриксил может применяться для временной обработки кожи между инъекциями ботулинического токсина, так как это продлевает действие ботокса и снижает частоту микроинъекций. Синтетический пептид дешевле и может быть успешно использован для обработки кожи в тех случаях, когда организм выработал иммунитет к ботулиническому токсину после его длительного использования. С практической точки зрения наиболее эффективным способом применения Матриксил является его использование в составе косметических кремов для кожи.

Таким образом, разработка рецептур косметических кремов с использованием пептидов,

замедляющих старение кожи и восстанавливающих способность коллагена и эластина к растяжению и сжатию, является актуальным направлением исследования в области создания новых косметических препаратов.

Цель работы – отработать режимы получения и разработать состав косметического крема на основе современных ингредиентов с применением пептида Матриксил и исследовать его эмульсионные свойства.

Основная часть. Разработку состава косметического крема проводили с использованием самоэмульгирующей основы для производства кремов и эмульсий типа «масло-вода» Lipoderm 4/1 (производитель «Тереза-Интер», Россия). В качестве дополнительных ингредиентов в косметическую эмульсию вводили: изопропилмиристал, миристилмиристал (пчелиный воск), масло растительное (пальмовое масло), масло вазелиновое (парфюмерное), циклометикон, глицерин (косметический) и пропилпарабен в качестве консерванта. Пептид Матриксил предоставлен ООО «Рекиш-косметикс» (г. Заславль).

Отработку режимов получения эмульсионного крема осуществляли с использованием диспергатора IKA T 25 DIGITAL ULTRA TURRAX (диспергирующая насадка S25N-10G) и механического перемешивающего устройства IKA RW 20n (перемешивающий элемент R130). Данные установки обладают отличными друг от друга диспергирующими способностями и позволяют получать эмульсии с частицами жировой фазы различных размеров.

На первом этапе было исследовано влияние условий получения косметической эмульсии на коллоидную и термическую стабильность. Рецептура косметической эмульсии представлена в табл. 1. Содержание Матриксил в эмульсионном креме составляло 5%.

Таблица 1
Состав косметического крема

Наименование ингредиента	Содержание ингредиента, мас. %
Фаза А (водная фаза)	
Вода дистиллированная	74,39
Глицерин	1,92
Пропилпарабен	0,19
Фаза Б (жировая фаза)	
LIPODERM 4/1	8,50
Циклометикон	0,48
Масло вазелиновое	1,90
Масло растительное	2,86
Изопропилмиристал	3,80
Миристилмиристал	0,96
Фаза В (активное вещество)	
Матриксил	5,00

Методика получения эмульсионного крема на диспергаторе IKA T 25 DIGITAL ULTRA TURRAX заключалась в следующем: взвешивали отдельно компоненты фазы А и фазы Б. Фазы А и Б нагревали на водяной бане с использованием магнитной мешалки IKA RCT basic до температуры 85°C. Когда температура фаз достигала 85°C, фазу Б смешивали с фазой А и диспергировали при заданных оборотах в течение 10 мин. Скорость вращения ротора варьировали от 5000 до 15 000 мин⁻¹. Затем при постоянном диспергировании эмульсию охлаждали до 60°C, добавляли Матриксил (фаза В) и диспергировали еще 5 мин, после чего эмульсию охлаждали до 20°C и переносили в бюкс. Продолжительность приготовления эмульсионного крема составляла 30 мин.

Методика получения крема с использованием механического перемешивающего устройства IKA RW 20n заключалась в следующем: взвешенные отдельно компоненты фазы А и фазы Б нагревали на водяной бане до 85°C с использованием магнитной мешалки IKA RCT basic. При достижении заданной температуры включали перемешивающее устройство и устанавливали необходимую скорость вращения мешалки, добавляли фазу В в фазу А и перемешивали при температуре 85°C в течение 10 мин. Скорость вращения перемешивающего элемента варьировали от 100 до 500 мин⁻¹. Затем эмульсию охлаждали до 60°C, добавляли фазу В и перемешивали еще 5 мин. После этого эмульсию охлаждали до 20°C и переносили в бюкс. Общая продолжительность процесса составляла 30 мин.

Условия получения крема и его эмульсионные свойства представлены в табл. 2. Нами изучены коллоидная стабильность, термоста-

бильность, водородный показатель. Водородный показатель был измерен у 10% растворов свежеприготовленных кремов и у образцов через 60 дней хранения при комнатной температуре. Значение данного показателя у свежеприготовленных косметических кремов составляло 5,85 при температуре 18,3°C.

Эмульсионные свойства полученных кремов определяли в соответствии с ГОСТ Р 52343–2005 «Кремы косметические. Общие технические условия». Размер капелек распределенной жировой фазы в косметическом креме определяли с использованием микроскопа Optika Mikroskop B-500Tr1 с фотонасадкой при 600 кратном увеличении [3]. Для подготовки препаратов к микроскопическому исследованию образцы эмульсионного крема разбавляли дистиллированной водой в 100 раз.

Из табл. 2 видно, что все образцы кремов, полученные с использованием диспергатора на высоких оборотах (1–5) и механического перемешивающего устройства на низких оборотах (1а–5а), обладают коллоидной и термической стабильностью.

Частицы жировой фазы в образцах кремов, полученных с использованием диспергатора, более однородны, однако это справедливо только при оборотах ротора от 10 000 до 15 000 мин⁻¹. При частоте вращения ротора от 5000 до 7600 мин⁻¹ в образцах присутствовали крупные частицы размером до 9 мкм.

Оптимальным значением скорости вращения ротора, на наш взгляд, является скорость 10 000 мин⁻¹. При данном значении отсутствует завоздушивание косметического крема, он менее «взбитый» и обладает высокой однородностью частиц дисперсной фазы.

Таблица 2

Условия получения косметического крема и его свойства

Номер образца	Условия получения косметической эмульсии		Свойства косметической эмульсии			
	Скорость перемешивания (диспергирования), мин ⁻¹	Наличие консерванта	Коллоидная стабильность	Термостабильность	pH/°C через 60 дней	Размер частиц жировой фазы, мкм
Диспергатор IKA T 25 DIGITAL ULTRA TURRAX						
1	5000	+	стабильна	стабильна	5,84/18,2	2–9
2	7600	+	стабильна	стабильна	5,87/18,1	2–7
3	10 000	–	стабильна	стабильна	5,52/18,3	2–3
4	12 500	+	стабильна	стабильна	5,85/18,1	2–3
5	15 000	+	стабильна	стабильна	5,78/18,3	2–3
Механическая мешалка IKA RW 20n						
1а	100	+	стабильна	стабильна	5,96/17,9	2–3
2а	200	+	стабильна	стабильна	6,43/18,2	1–3
3а	300	+	стабильна	стабильна	6,00/18,1	1–2
4а	400	+	стабильна	стабильна	6,02/18,2	2–3
5а	500	+	стабильна	стабильна	6,00/18,3	1–4

Образцы косметических кремов, полученные с использованием перемешивающего устройства, отличались более однородным размером частиц жировой фазы, они менее «взбитые», в отличие от образцов, полученных на диспергаторе.

Анализ водородного показателя (табл. 2) свидетельствует о том, что образцы, полученные с использованием консерванта, более стабильны и изменения его незначительны. Однако в образце 3 по истечении 60 дней был зафиксирован интенсивный рост грибов и снижение водородного показателя до значения 5,52, что является результатом повышения кислотности в результате действия микроорганизмов.

Закключение. Таким образом, установлено, что наиболее оптимальным является дисперги-

рование жировой фазы с частотой вращения ротора 10 000 мин⁻¹. Более низкие обороты приводят к получению эмульсии с широким интервалом размеров частиц дисперсионной фазы, более высокие обороты приводят к за-воздушиванию крема, что отражается на его консистенции. Эмульсионные кремы, полученные на основе Lipoderm 4/1, обладают высокой коллоидной стабильностью и термостабильностью. При хранении в течение 60 дней водородный показатель не претерпевает существенных изменений, что говорит об отсутствии окислительных процессов в эмульсии, приводящих к порче готового продукта. Использование в рецептуре косметического крема пептида Матриксил в количестве 5% не снижает его эмульсионные свойства.

Литература

1. Ruiz M. A., Clares B., Morales M. E., Cazalla S. Preparation and stability of cosmetic formulations with an anti-aging peptid // *Journal of Cosmetic Science*. 2007. Vol. 58. P. 157–171.
2. Lintner K., Peschard O. Biologically active peptides: from a laboratory bench curiosity to a functional skin care product // *International Journal of Cosmetic Science*. 2000. No. 22. P. 207–218.
3. Изучение свойств эмульсии, содержащей рапсовое масло / О. Ю. Рекиш [и др.] // Труды БГТУ. 2014. № 4 (168): Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 165–167.

References

1. Ruiz M. A., Clares B., Morales M. E., Cazalla S. Preparation and stability of cosmetic formulations with an anti-aging peptid. *Journal of Cosmetic Science*, 2007, vol. 58, pp. 157–171.
2. Lintner K., Peschard O. Biologically active peptides: from a laboratory bench curiosity to a functional skin care product. *International Journal of Cosmetic Science*, 2000, no. 22, pp. 207–218.
3. Rekish O. Yu., Bondarenko Zh. V., Emello G. G., Siderko I. A. The study of the properties of the emulsion containing rapeseed oil. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 165–167 (In Russian).

Информация об авторах

Мороз Ольга Петровна – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Information about the authors

Moroz Olga Petrovna – Master's degree student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Поступила 18.02.2016

УДК 547.9:796.071.2

Е. В. Мороз¹, О. В. Стасевич²¹СОО «Ферейн»²Белорусский государственный технологический университет**ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИКИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНАБОЛИЧЕСКИХ СТЕРОИДОВ В БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВКАХ ДЛЯ СПОРТСМЕНОВ**

В данной работе была осуществлена валидация методики качественного определения анаболических стероидов в биологически активных добавках для спортсменов методом газохроматографического анализа с масс-спектрометрическим детектированием. Экспериментальные исследования были проведены на базе учреждения здравоохранения «Национальная антидопинговая лаборатория» с использованием газового хроматографа Agilent 7890A с масс-спектрометрическим детектором типа тройной квадруполь Agilent 7000. Для проведения анализа проводили предварительную пробоподготовку экстракцией данных веществ из образца и дальнейший перевод этих веществ в летучие триметилсилильные производные. Идентификацию запрещенных веществ в пробе осуществляли по времени удерживания и масс-спектрам данных производных соединений. Было проведено определение валидационных характеристик качественного выявления в биологически активной добавке «Isolife isotonic» пяти анаболических стероидов: 17- α -метилтестостерона, дегидроэпиандростерона, нандролон, метандиенон, тестостерон. В результате валидации данной методики по характеристикам: специфичность, предел обнаружения, степень экстракции, перенос пробы, робастность, было выявлено, что все параметры соответствовали критериям приемлемости. Следовательно, данная методика может быть применима для выявления исследуемых анаболических стероидов в биологически активных добавках для спортсменов и в спортивном питании.

Ключевые слова: анаболические стероиды, газовая хроматография, масс-детекция, валидация, биологически активная добавка, специфичность, предел обнаружения, степень экстракции, перенос пробы, робастность.

E. V. Moroz¹, O. V. Stasevich²¹OJSC "Ferein"²Belarusian State Technological University**VALIDATION OF THE ANABOLIC STEROIDS DETERMINATION METHOD IN BIOLOGICAL ACTIVE ADDITIVES FOR SPORTSMEN**

The validation of the method of qualitative determination of anabolic steroids in biological active additives for sportsmen by gas chromatography with mass-detection has been carried out in this work. The experimental researches have been carried out at the gas chromatograph Agilent 7890A and mass-spectrometer Agilent 7000 with triple quadrupole at health protection institution "National anti-doping laboratory". The sample preparation has been done by the extraction of the analyzed compounds and their transformation into volatile trimethylsilyl derivatives. The identification of these received compounds has been carried out by their retention time and their mass-spectra. The determination of validation characteristics of qualitative determination of some anabolic steroids in a biological active additive for sportsmen "Isolife isotonic" has been carried out: 17- α -methyltestosterone, dihydroepiandrosterone, nandrolone, methandienone, testosterone. As a result of validation of this method it has been confirmed that such characteristics as selectivity, limit of detection, sample carrying, robustness are in the accordance with acceptable criteria. Consequently, this method could be used for finding out anabolic steroids in biological active additives and special food for sportsmen.

Key words: anabolic steroids, gas chromatography, mass-detection, validation, biological active additives, selectivity, limit of detection, sample carrying, robustness.

Введение. Анаболические стероиды (АС) относятся к запрещенным фармакологически активным веществам, которые имитируют действие мужского полового гормона тестостерона. Благодаря своим свойствам усиливать синтез белка, а тем самым ускорять все пластические процессы в организме, эти вещества могут быть

нелегально использованы для наращивания мышечной массы и в спорте в соревновательный период в качестве допинга. Более того, употребление анаболических стероидов имеет негативное побочное влияние на организм человека, поэтому контроль содержания данных веществ в спортивном питании и биологических жидкостях

спортсменов является актуальной задачей для Республики Беларусь. В настоящее время функционирует учреждение здравоохранения «Национальная антидопинговая лаборатория», целью работы которого является проведение независимого объективного антидопингового лабораторного контроля с соблюдением антидопингового регламента, а также использованием современных методов, позволяющих идентифицировать запрещенные допинговые вещества в пробах биологических жидкостей и спортивном питании. Традиционно анаболические стероиды анализируют методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ГХ-МС) [1].

Одним из способов подтверждения гарантии получения правильных и производимых результатов является валидация метода испытаний.

Основная часть. Целью данной работы является валидация методики качественного определения анаболических стероидов в биологически активных добавках для спортсменов методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии.

Объектом исследования являлась биологически активная добавка (БАД) для спортсменов «Isolife isotonic» производства «БелИзоЛайф».

Предметом экспериментального исследования были выбраны тестостерон (1), нандролон (2), дегидроэпиандростерон (3), метандиенон (4), 17- α -метил-1-тестостерон (5) как наиболее представительные и чаще всего встречающиеся анаболики в фальсифицированном спортивном питании и биологически активных добавках (рис. 1).

Проведение экспериментальных исследований осуществлялось в учреждении здравоохранения «Национальная антидопинговая лаборатория».

При проведении валидации методики были рассчитаны и проанализированы на соответствие критериям приемлемости пять параметров: специфичность, предел обнаружения, степень экстракции, перенос пробы, робастность. Анаболические стероиды анализировали методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. В ходе анализа использовали хроматограф газовый Agilent 7890A (Agilent Technologies,

США) с масс-детектором типа тройной квадруполь (Agilent 7000, Agilent Technologies, США) и устройством автоматического ввода жидких проб (Autosampler 7693, Agilent Technologies, США). В качестве неподвижной фазы служил диметилполисилоксан, нанесенный слоем толщиной 0,25 мкм на внутренние стенки хроматографической капиллярной колонки длиной 25 м с внутренним диаметром 0,25 мм. Для обработки результатов использовалась программа для работы с хромато-масс-спектрометром MassHunter GC/MS Acquisition. Подвижной фазой служил газ гелий. Параметры хроматографирования были следующими: температура испарителя – 270°C; температура линии переноса пробы – 300°C; режим ввода пробы в колонку – без деления потока; объем вводимой пробы – 1 мкл; скорость потока – 0,9 мл/мин. Температурный режим колонки: температура – 300°C, скорость изменения температуры – 8°C/мин, время поддержания достигнутой температуры – 4,25 мин. Параметры режима работы масс-спектрометрического детектора были следующими: условия ионизации – электронный удар с энергией ионизации 70 эВ; температура ионного объема – 230°C; время детектирования одного иона – 15 мс; отброс потока – до 8 мин.

В качестве газа для вторичной ионизации служил азот.

Пробоподготовка включала в себя жидкостную экстракцию и предколонную дериватизацию N-метил-N-(триметилсилил)-трифтороацетамидом (MSTFA) (Carl Roth).

В результате дериватизации получались бис-триметилсилил- (бис-TMC-) производные, обладающие хорошей летучестью и термической стабильностью: бис-TMC-тестостерон (1а), бис-TMC-нандролон (2а), бис-TMC-дегидроэпиандростерон (3а), бис-TMC-метандиенон (4а), 17- α -метил-1-тестостерон (5а) с молекулярной массой 433,4; 419,4; 433,4; 445,4; 447,5 г/моль соответственно. В качестве внутреннего стандарта использовали бис-триметилсилил-производное 1-метилена-5 α -андростан-3 α -ол-17-она (National measurement Institute) с молекулярной массой 447,5 г/моль.

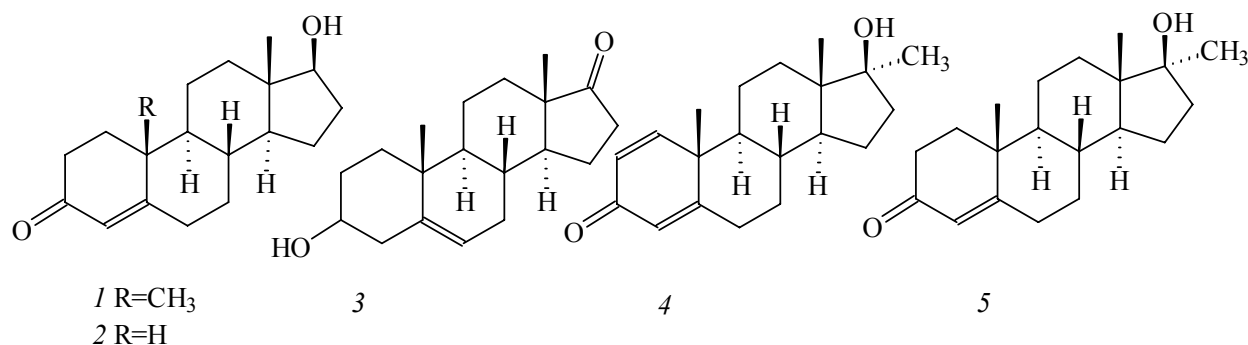


Рис. 1. Структурные формулы анализируемых анаболических стероидов:

1 – тестостерон; 2 – нандролон; 3 – дегидроэпиандростерон; 4 – метандиенон; 5 – 17- α -метил-1-тестостерон

Идентификацию бис-ТМС-производных анаболических стероидов осуществляли по временам удерживания и по масс-спектрам. Время удерживания и значение m/z для наиболее характерного молекулярного иона этих соединений $[M-H]^+$ представлены в табл. 1.

Таблица 1
Абсолютные времена удерживания и значение m/z для иона $[M-H]^+$ бис-ТМС-производных АС и внутреннего стандарта

Обозначение соединения	Время удерживания, мин	Значение m/z для иона $[M-H]^+$
1a	22,999	432,5
2a	22,015	419,4
3a	21,752	432,4
4a	22,999	444,4
5a	23,144	446,5
6a	21,662	446,5

В масс-спектрах веществ, содержащих ТМС-группу, наблюдался триплет пиков в области молекулярных ионов, обусловленных наличием у кремния изотопов ^{29}Si и ^{30}Si . Кроме того, для ТМС-производных было характерно отщепление частиц CH_3 и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (15 и 73 а.е.м. соответственно) от молекулярного иона [2]. Валидация методики по качественному определению анаболических стероидов в биологически активной добавке была проведена для всех исследуемых АС, но в данной статье будет представлена на примере тестостерона как наиболее характерного анаболика, встречающегося в фальсифицированных препаратах.

Специфичность валидируемой методики была оценена путем анализа участков хроматограмм стандартного раствора бис-ТМС-тесто-

стерона, внутреннего стандарта бис-ТМС-1-метил-5 α -андростан-3 α -ол-17-она и холостого раствора БАД, содержащего дериватизирующую смесь, с применением следующих критериев приемлемости: а) на хроматограммах стандартных растворов должны присутствовать пики определяемых соединений, при этом значение соотношения сигнал/шум должно составлять не менее 3 : 1; б) на хроматограмме холостого раствора должны отсутствовать пики.

Хроматограммы стандартных растворов бис-ТМС-тестостерона и бис-ТМС-1-метил-5 α -андростан-3 α -ол-17-она представлены на рис. 2. Критерии приемлемости для специфичности выполнялись: на хроматограммах стандартных растворов присутствовали пики определяемых соединений с временами удерживания для бис-ТМС-тестостерона 22,392 мин, а для бис-ТМС-1-метил-5 α -андростан-3 α -ол-17-она 21,662 мин, и на хроматограмме холостого раствора отсутствовали пики.

Также был оценен предел обнаружения. Для этого были приготовлены четыре раствора БАД с концентрациями бис-ТМС-тестостерона в них 5, 10, 30, 70 нг/мл и четыре раствора бис-ТМС-1-метил-5 α -андростан-3 α -ол-17-она с аналогичными концентрациями. Критерии приемлемости заключались в следующем: а) на хроматограммах растворов должны присутствовать пики определяемых соединений, при этом значение соотношения сигнал/шум должно составлять не менее 3 : 1; б) абсолютное время удерживания пика бис-ТМС-1-метил-5 α -андростан-3 α -ол-17-она должно отличаться от пика бис-ТМС-тестостерона соответствующей концентрации не более чем на 0,1 мин. Абсолютные времена удерживания соединений представлены в табл. 2.

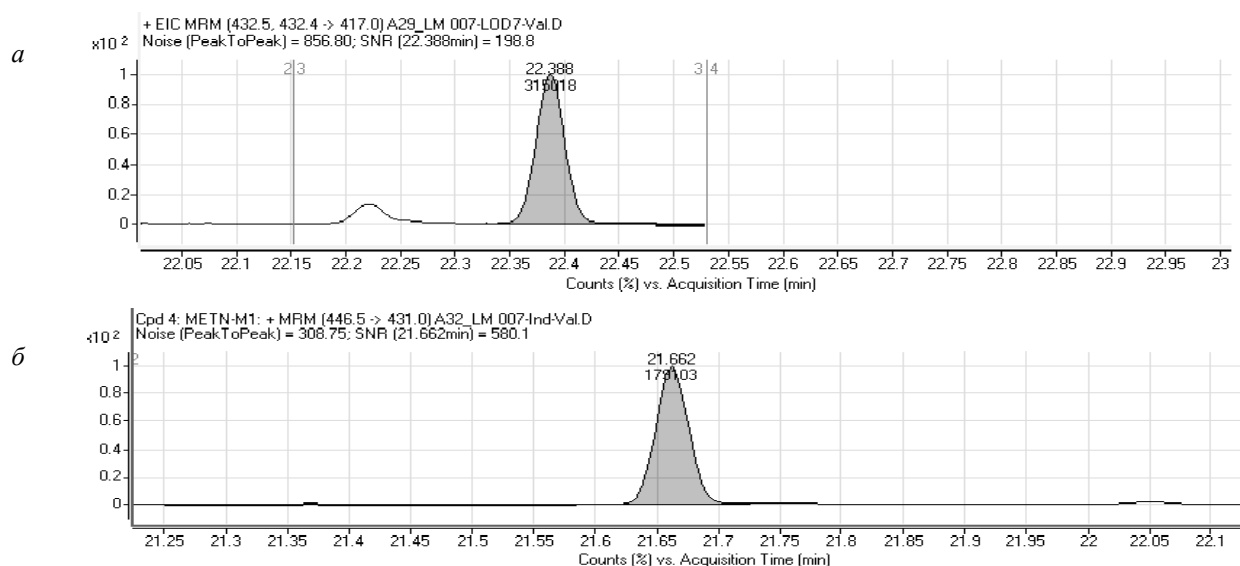


Рис. 2. Хроматограммы стандартных растворов бис-ТМС-тестостерона (а) и бис-ТМС-1-метил-5 α -андростан-3 α -ол-17-она (б)

Таблица 2
**Абсолютные времена удерживания
 бис-ТМС-тестостерона (1а)
 и бис-ТМС-1-метил-5 α -андростан-3 α -ол-17-она (6а)**

Концентрация, нг/мл	Время удерживания, мин	
	1а	6а
5	22,386	22,298
10	22,385	22,296
30	22,388	22,295
70	22,390	22,301

Как видно из табл. 2, критерии приемлемости для предела обнаружения выполнялись: абсолютные времена удерживания пиков бис-ТМС-1-метил-5 α -андростан-3 α -ол-17-она отличаются от пиков бис-ТМС-тестостерона соответствующей концентрации не более чем на 0,1 мин.

Для оценки степени экстракции анализировали три экстракта из БАД с содержанием стандарта тестостерона, а также три раствора БАД с содержанием тестостерона до экстракции. Степень экстракции стероидов из биологически активной добавки в соответствии с критерием приемлемости должна составлять не менее 20%. Степень экстракции рассчитывали как соотношение среднего значения площади пика определяемого на хроматограмме соединения, добавленного в раствор до экстрагирования, к площади пика определяемого соединения, добавленного в раствор после экстрагирования.

вания. Степень экстракции составила 72,1%, что соответствовало критерию приемлемости.

Также было доказано, что отсутствует перенос пробы иглой шприца автосэмплера при выполнении последовательных хроматографических анализов из предыдущих опытов. Для этого проводили анализ нескольких проб с использованием шести холостых растворов и шести растворов со стандартом тестостерона поочередно. Данный критерий приемлемости выполнялся. Робастность валидируемой методики оценивалась путем анализа результатов испытаний, выполненных двумя различными операторами, а также экстракцией анализируемого соединения различными объемами растворителей (3,0; 3,5 см³). Оценку результатов для исследования робастности проводили аналогично как для предела обнаружения. Критерии приемлемости для параметра робастность также выполнялись.

Заключение. Таким образом, была осуществлена валидация методики качественного определения анаболических стероидов в БАД «Isolife isotonic» газо-хроматографическим методом анализа, которая показала, что все критерии приемлемости выполняются по таким валидационным характеристикам, как специфичность, предел обнаружения, степень экстракции, перенос пробы, робастность, и методика может быть использована для обнаружения этих соединений в БАД.

Литература

1. Aniński P. Hair analysis of anabolic steroids in connection with doping-control results from horse sample // *Journal of Mass Spectrometry*. 2008. No. 43. P. 1001–1008.
2. Соколова Л. С., Ефремов А. А. Применение хромато-масс-спектрометрии в исследовании гормонов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12, № 6. С. 1033–1041.

References

1. Aniński P. Hair analysis of anabolic steroids in connection with doping-control results from horse sample. *Journal of Mass Spectrometry*, 2008, no. 43, pp. 1001–1008.
2. Sokolova L. S., Efremov A. A. The applience of chromato-mass-spectrometry in the research of hormones. *Sorbcionnye i chromatographicheskie processy* [Sorbntional and chromatographic processes], 2012, vol. 12, no. 6, pp. 1033–1041 (In Russian).

Информация об авторах

Мороз Екатерина Викторовна – инженер по стандартизации и сертификации. СОАО «Ферейн» (220014, г. Минск, пер. С. Ковалевской, 52а, Республика Беларусь). E-mail: katti_frost@mail.ru

Стасевич Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stasevich@belstu.by

Information about the authors

Moroz Ekaterina Victorovna – engineer of standardization and certification. OJSC “Ferein” (52a, S. Kovalevskoi lane, 220014, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: katti_frost@mail.ru

Stasevich Ol'ga Victorovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stasevich@belstu.by

Поступила 19.02.2016

УДК 573.6:579.66:632.954

М. С. Хмелевская, Т. И. Ахрамович, О. С. Игнатовец, В. Н. Леонтьев, Е. В. Феськова
Белорусский государственный технологический университет

ЕСТЕСТВЕННЫЕ ПУТИ ДЕГРАДАЦИИ ПЕСТИЦИДОВ НА ОСНОВЕ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНЫХ КИСЛОТ

Для увеличения урожайности сельскохозяйственных культур путем уничтожения сорной растительности существует отдельная группа ядохимикатов, которая называется гербициды. Среди гербицидов на основе хлорфеноксикарбоновых кислот широко применяются препараты натриевой и аммонийной солей, а так же 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д). Однако производство и применение пестицидов влияет на состояние среды и представляет потенциальную опасность для здоровья населения. В настоящей работе показана необходимость выяснения механизмов трансформации и деградации 2,4-Д и ее производных под действием физических, химических и биологических факторов окружающей среды. Рассмотрены препараты на основе 2,4-Д, зарегистрированные в Республике Беларусь. Описаны механизмы действия указанных ксенобиотиков, проведен анализ их токсичности для компонентов окружающей среды. Особое внимание уделено микробной деградации пестицидов, описаны возможные пути их деградации под действием ферментных систем микроорганизмов, проанализированы факторы, влияющие на процесс биотрансформации. Показано, что бактериальная деградация 2,4-Д протекает с образованием 2,4-дихлорфенола при участии фермента 2,4-дихлорфеноксиацетат- α -кетоглутаратдиоксигеназы, при этом на следующей стадии интермедиат деградирует с образованием 3,5-дихлорокатехола с помощью 2,4-дихлорфенолгидроксилазы по двум путям: орто-расщепление или периферическое мета-расщепление.

Ключевые слова: пестициды, 2,4-Д, бактерии-деструкторы, деградация, трансформация, ферменты.

M. S. Hmelevskaya, T. I. Akhramovich, O. S. Ignatovets, V. N. Leontiev, A. Feskova
Belarusian State Technological University

THE NATURAL WAYS OF DEGRADATION OF PESTICIDES BASED ON 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID

To increase crop yields by destroying weeds the separate group of pesticides exist, that is called herbicides. Among the herbicides based on chlorphenoxycarboxylic acids products of sodium and ammonium salts, as well as 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), are widely used. However, the production and use of pesticides affects the state of the environment and pose a potential risk for public health. In this paper the need to clarify the mechanisms of transformation and degradation of 2,4-D derivatives under the action of physical, chemical and biological environmental factors was showed. The preparations based on 2,4-D, registered in the Republic of Belarus is reviewed. The mechanisms of action of these xenobiotics are described, analysis of their toxicity for the environment components is performed. Particular attention is paid to the microbial degradation of pesticides, possible ways of their degradation under the action of microorganisms enzyme systems are described, the factors, that affect the biotransformation process are analyzed. It has been shown that the bacterial degradation of 2,4-D is carried with the formation of 2,4-dichlorophenol by enzyme 2,4-dichlorophenoxyacetate- α -ketoglutaratedioxygenase, and further the intermediate degrades with 3,5-dihlorocatechol formation using 2,4-dihlorophenolhydroxylase in two ways: ortho-splitting or peripheral meta-splitting.

Key words: pesticides, 2,4-D, bacteria-destructors, degradation, transformation, enzymes.

Введение. Для увеличения урожайности сельскохозяйственных культур путем уничтожения сорных растений, вредителей используются пестициды, которые по объемам применения являются серьезными источниками загрязнения окружающей среды, в первую очередь в сельском хозяйстве. Производство и применение пестицидов влияет на состояние среды и представляет потенциальную опасность для здоровья населения. Значительный экономический ущерб

сельскому хозяйству наносит сорная растительность, для борьбы с которой существует отдельная группа ядохимикатов – гербицидные препараты.

Основная часть. Гербициды на основе хлорфеноксикарбоновых кислот (ФКК) интенсивно применяются при уничтожении сорняков. Среди гербицидов этой группы широко используются препараты натриевой и аммонийной солей, а так же 2,4-Д [1].

2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота) – хлорорганическое соединение, используемое как гербицид и регулятор роста растений. Это действующее вещество таких препаратов, как «Дикопур», «Аминка», «Левират», «Эстерон», «Элант», «Прима», «Диамакс», «Флоракс» и более 1500 других гербицидов. Открытый в 1945 г. 2,4-Д на сегодняшний день является одним из самых широко используемых селективных гербицидов в мире. В настоящее время зарегистрированными формами 2,4-Д являются: 2,4-Д кислота; 2,4-Д натриевая соль; 2,4-Д диэтиламин; соль 2,4-Д диметиламина; 2,4-Д изопропиловая кислота; 2,4-Д триизопропиловая кислота; 2,4-Д бутоксиэтиловый эфир; 2,4-Д этилогексиловый эфир; 2,4-Д изопропиловый эфир. Диметиламиновая соль (DMA) и этилгексиловый эфир (ЕХЕ) составляют примерно 90–95% от общего мирового потребления [2].

2,4-Д рекомендуются для контроля широколиственных сорняков, при выращивании злаковых культур, обработке газонов и пастбищ [3]. При нормах расхода 0,4–2,0 кг/га с помощью 2,4-Д могут быть уничтожены почти все виды двудольных сорных растений (бодяк полевой, борщевик обыкновенный, василек и др.). Наиболее чувствительны к нему такие сорные растения, как горчица черная, белая и полевая, пастушья сумка, марь белая, редька дикая, лебеда раскидистая, ярутка полевая, крапива жгучая, вика волосистая. Используют 2,4-Д также как регулятор роста растений при обработке семян сахарной свеклы и томатов и при замачивании черенков вишни, яблони, черной смородины [4–6].

2,4-Д является регулятором роста растений и имитирует естественный гормон роста растений – ауксин. Точный механизм действия 2,4-Д до конца не изучен, и возможно, что он

вызывает разнообразные эффекты, которые в сумме фатальны. Низкие концентрации 2,4-Д могут стимулировать синтез РНК, ДНК и белка, ведущий к неконтролируемому делению и росту клеток и, в конечном счете, разрушению сосудистых тканей. С другой стороны, высокие концентрации 2,4-Д могут ингибировать клеточное деление и рост. Смерть растений обычно происходит в течение трех-пяти недель после применения. Растения умирают, когда их сосудистые транспортные системы блокируются и уничтожаются аномально быстрым ростом [2, 7].

2,4-Д классифицируется ВОЗ (Всемирной организацией здравоохранения) как гормональный гербицид II уровня токсичности (по шкале от I–IV, где I является наиболее токсичным). Ксенобиотик может всасываться через кожу или попадать в легкие при дыхании. 2,4-Д считается канцерогенным агентом, влияющим на печень, сердце и центральную нервную систему, что приводит к судорогам [7, 8].

После применения гербицид легко переносится в подземные воды из-за его высокой растворимости (600 мг/л при 25°C). Даже после длительного периода неиспользования значительное количество 2,4-Д или его основной продукт деградации 2,4-дихлорфенол (2,4-ДХФ) могут быть найдены в поверхностных и грунтовых водах. 2,4-Д может накапливаться в рыбе, подвергшейся даже таким низким концентрациям, как 0,00005%. Таким образом, необходимо рассмотреть процесс деградации гербицида, что позволит определить факторы, влияющие на его разложение [7].

Разложение гербицидов протекает по нескольким путям одновременно: разложение под действием УФ-света, химический гидролиз, биологическое разложение (рис. 1).

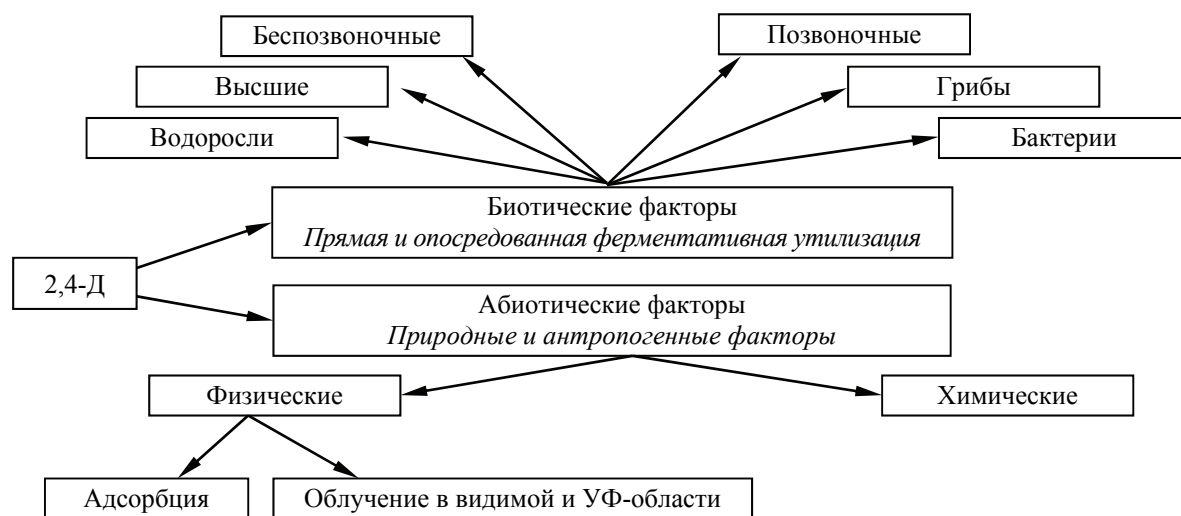


Рис. 1. Факторы, принимающие участие в разложении 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты

В почвах 2,4-Д разлагается в первую очередь микроорганизмами. Судьба 2,4-Д в значительной степени зависит от pH среды. При уровне pH выше 7 2,4-Д быстро превращается в форму аниона, которая является более восприимчивой к фотодegradации и микробному метаболизму, и менее вероятно адсорбция в частицах почвы. При уровне pH < 4 ингибируется микробная деградация, и 2,4-Д сохраняет свою молекулярную форму и устойчива к деградации. Большинство составов 2,4-Д являются летучими [8].

Испарение. Большинство препаратов 2,4-Д являются крайне летучими. Наиболее летучими из 2,4-Д являются метиловый и изопропиловый эфиры, которые были запрещены в США, но некоторые летучие препараты сложных эфиров 2,4-Д по-прежнему доступны. Соли щелочных металлов и амины гораздо менее летучи и могут использоваться там, где невозможно использование сложных эфиров из-за ущерба, который они могут нанести нецелевым растениям. Кроме того, летучесть 2,4-Д возрастает с повышением температуры, увеличением влажности почвы и уменьшением содержания глинозема и органических веществ в почве [8].

Адсорбция. Соли 2,4-Д растворимы в воде и практически не связываются с почвой. Эфиры же могут более активно адсорбироваться в почве. В поле, как правило, препараты сложных эфиров гидролизуются, переходя в кислотную форму, особенно в щелочной среде, и следовательно, практически не адсорбируются на частицах почвы. Содержание органических веществ и pH почвы являются основными факторами, определяющими адсорбцию 2,4-Д в почве. Адсорбция возрастает с увеличением содержания органического вещества и уменьшением pH почвы. Неорганические глины могут также связывать 2,4-Д. Кроме того, при возрастании концентрации гербицида в почве процент адсорбированного гербицида уменьшается. Возможно, это связано с заполнением частиц почвы и их насыщением гербицидом [8].

Фоторазложение. 2,4-Д быстро разрушается на солнце в лабораторных условиях, но в полевых условиях фотодegradация не наблюдалась. Период фотодegradации в лабораторных условиях равен 50 мин для солей 2,4-Д и 5 мин для эфиров 2,4-Д. Аналогичные результаты были получены и в других лабораториях, что позволило сделать вывод о том, что в поле нет достаточного уровня ультрафиолетового излучения от солнечного света. Кроме того, темпы деградации 2,4-Д в почве остаются относительно постоянными при наличии солнечного света и без него [8].

Химическое разложение. 2,4-Д относительно устойчива в окружающей среде и трудно

подвергается химической деградации по сравнению с другими гербицидами. Однако гидролиз эфиров 2,4-Д до кислоты и спиртов может легко происходить в щелочной среде. Кроме того, соли 2,4-Д диссоциируют с образованием остатков соли и кислоты [8].

Разложение 2,4-Д млекопитающими. 2,4-Д попадает внутрь млекопитающих ингаляционным путем, с пищей или через кожу. 2,4-Д не метаболизируется в млекопитающих, но быстро выводится через почки с мочой в виде исходного соединения. Период полураспада 2,4-Д в организме человека составляет 17,7 ч. 2,4-Д не накапливается в каких-либо тканях, исключением являются 2,4-Д эфиры, которые гидролизуются до кислоты перед адсорбцией. Кислота в лимфе существует в основном в ионизированной форме, не метаболизируется с образованием каких-либо промежуточных продуктов и трудно проникает через липидные мембраны тканей без систем активного транспорта [9].

Деградация в растениях. Одно из важных преимуществ 2,4-Д перед другими хлорорганическими соединениями, используемыми в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, заключается в трансформации в растениях в нетоксичные производные. Почти сразу же после обнаружения гербицидных свойств у 2,4-Д было установлено, что она в растениях подвергается декарбоксилированию с выделением углекислого газа в атмосферу. Углекислота может также включаться в обмен веществ в растениях [10]. Установлено, что процесс окислительного декарбоксилирования довольно сложный и может протекать по различным схемам (рис. 2).

Однако все направления превращений 2,4-Д ведут к образованию углекислого газа и дихлорфенола, который в дальнейшем разрушается в результате деградации бензольного кольца в его молекуле [11]. Кроме декарбоксилирования, 2,4-Д может подвергаться в растениях и другим превращениям, а именно: этерификации, гидроксигированию кольца с последующим связыванием углеводами (гликозирование), конъюгированию аминокислотами, комплексообразованию с белками. Все превращения приводят к образованию малоподвижных метаболитов, в составе которых 2,4-Д теряет способность проявлять свои гербицидные свойства, т. е. происходит детоксикация [11].

Микробная деградация. В почвах 2,4-Д разлагается в первую очередь микроорганизмами (в стерильной почве 70% от начальной дозы 2,4-Д сохраняется даже после 36 дней). Величина популяции микроорганизмов, концентрация 2,4-Д и отношение этих двух факторов определяют темп деградации 2,4-Д.

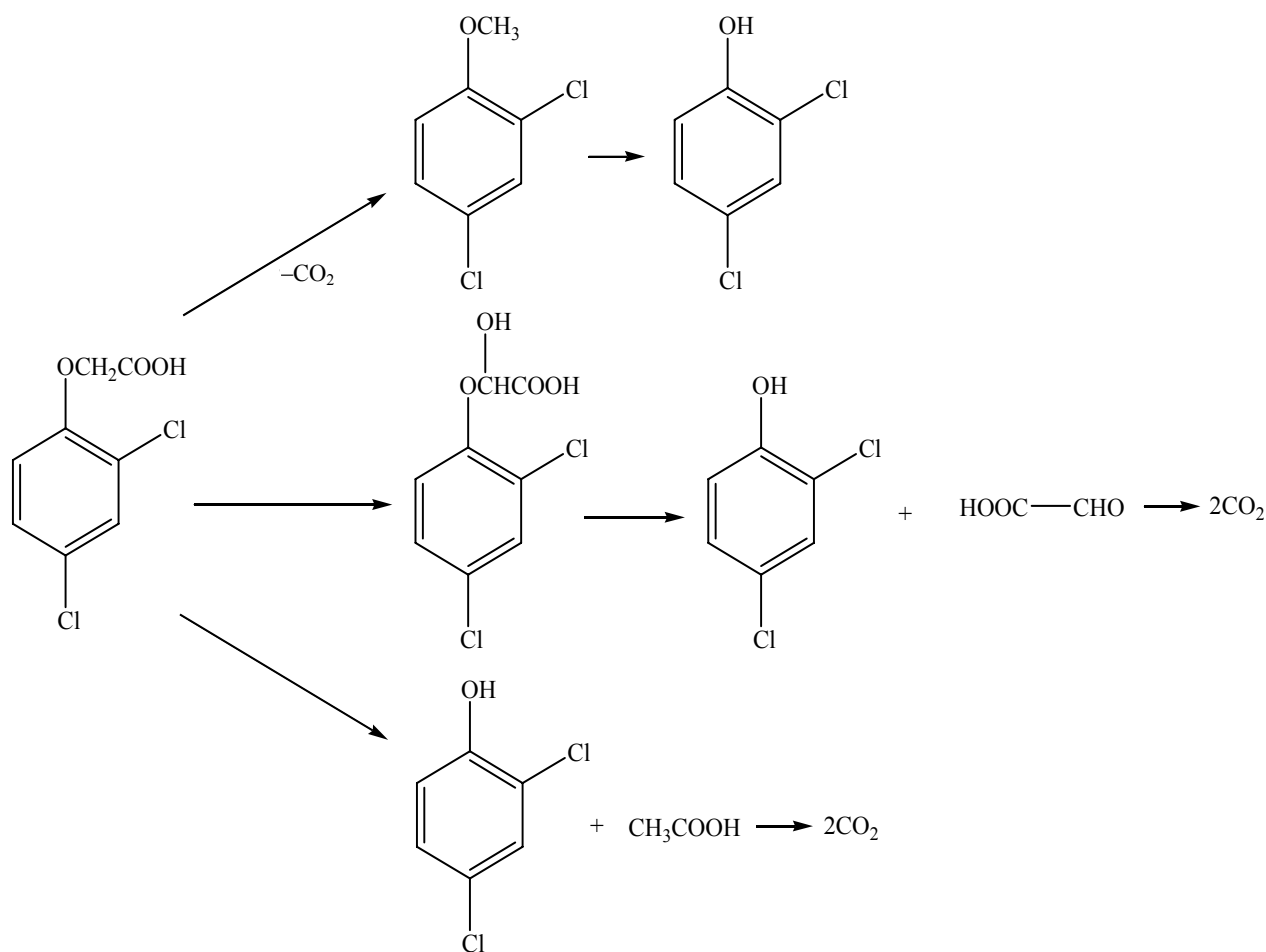


Рис. 2. Процесс окислительного декарбоксилирования 2,4-Д в растениях

Условия, повышающие количество микробных популяций в почве (т. е. теплый и влажный климат), содействуют деградации 2,4-Д. Кроме того, разложение 2,4-Д быстрее происходит в почвах, которые ранее были обработаны 2,4-Д, предположительно потому, что 2,4-Д разрушающие бактерии накопились в почве после первого применения гербицида [8, 12].

2,4-дихлорфенол является первым промежуточным продуктом в пути 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Были выделены несколько бактерий и грибов, которые используют 2,4-дихлорфенол в качестве единственного источника углерода и энергии, к ним относятся: *Achromobacter* sp., *Aeromonas* sp., *Bacillus insolitus*, *Pseudomonas* sp., *Pseudomonas* sp. DP-4, *Rhodococcus opacus* 1G, *Rhodococcus erythropolis*, *Pseudomonas* sp. NCIB9340, *Burkholderia cepacia*, *Sphingomonas paucimobilis*, *Streptomyces viridosporus*, *Flavimonas oryzae*, *Chryseomonas luteola*, *Aspergillus penicilloides*, *Mortierella isabelina*, *Chrysosporium pannorum*, *Mucor genevensis*. Бактериальная деградация 2,4-Д инициируется образованием 2,4-дихлорфенола ферментом 2,4-дихлорфеноксиацетат- α -кетоглутаратдиоксигеназа. 2,4-Дихлорфенол далее

деградирует с образованием 3,5-дихлорокатаехола с помощью 2,4-дихлорфенолгидроксилазы. На третьем этапе 3,5-дихлорокатаехол подвергается орто-расщеплению до 2,4-дихлормуконовой кислоты с помощью 3,5-дихлорокатаехолдиоксигеназы.

На следующем этапе изомераза катализирует превращение 2,4-дихлормуконовой кислоты в транс-2-хлоридинлактон путем удаления одного атома хлора, который далее превращают в цис-2-хлоридинлактон с помощью изомеразы, который затем деградирует, переходя в хлоромалеиллацетат с помощью гидроксилазы. Хлоромалеиллацетат дополнительно разлагается до малеиллацетата при удалении хлора, а затем до 3-оксидипиновой кислоты с помощью малеиллацетатредуктазы. Клетки *Cupriavidus necator* JMP222 (производные *C. necator* JMP134, утратившие плазмиду rJP4) деградирует 2,4-дихлорфенол с помощью пути периферического мета-расщепления. В этом процессе 2,4-дихлорфенол сначала окисляется до 3,5-дихлорокатаехола, который затем деградирует с помощью пути периферического мета-расщепления через формирование 2-гидрокси-3,5-дихлор-6-оксо-гекса-2,4-диеновой кислоты (рис. 3) [13–17].

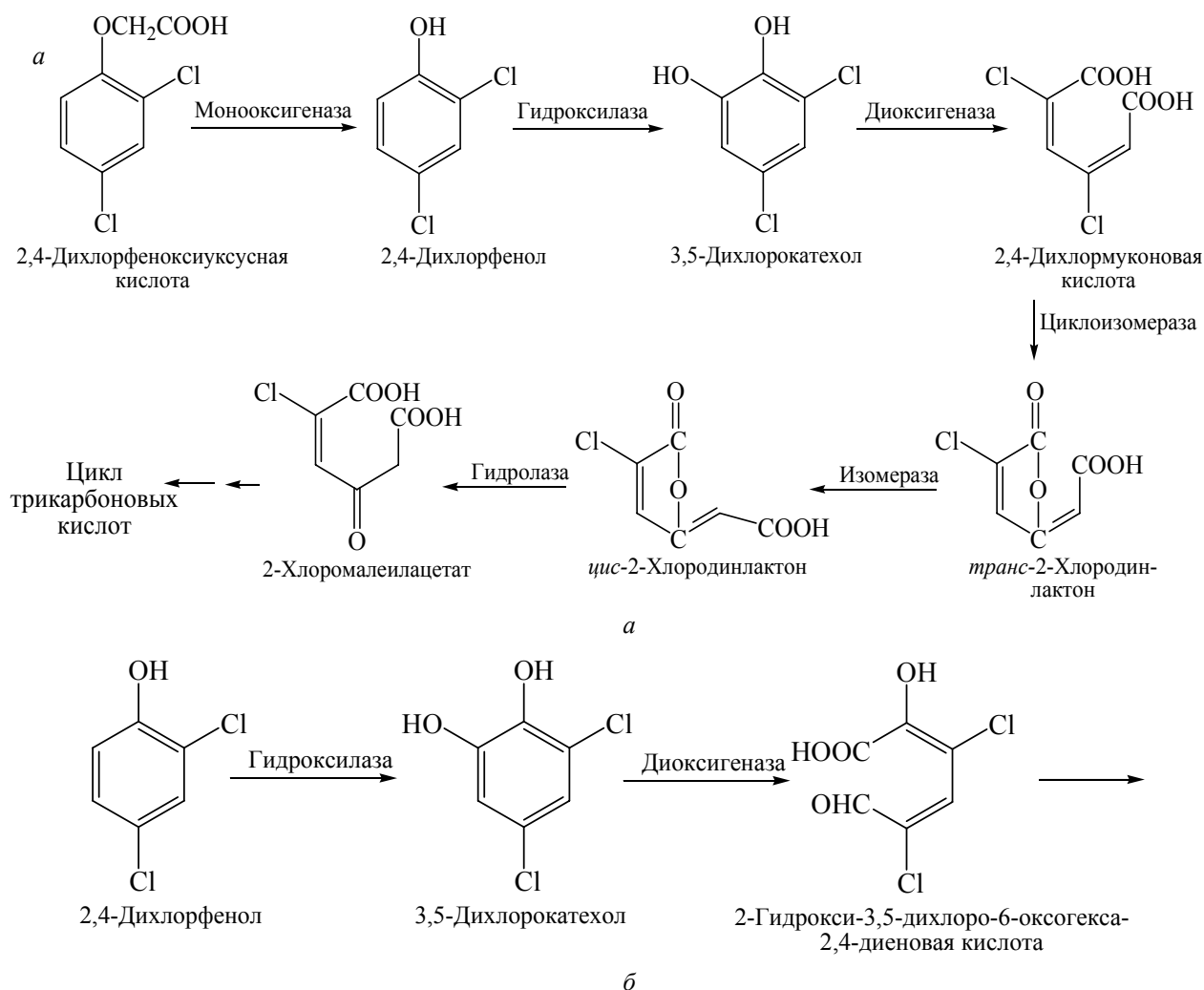


Рис. 3. Бактериальные пути деградации 2,4-дихлорфенола:
 а – орто-расщепление; б – периферическое мета-расщепление

Заключение. Таким образом, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота и ее производные при внесении в почву претерпевают трансформацию под действием химических, физических и биологических факторов. Механизмы трансформации и деградации, в первую очередь, зависят от структуры гербицида, типа почвы, влажности, количества солнечных дней. Ключевую роль в деградации указанных ксенобиотиков играет

почвенная микробиота [17]. Именно от наличия в почве микроорганизмов-деструкторов в первую очередь зависит степень негативных последствий 2,4-Д на окружающую среду и здоровье человека. Выделение чистых культур микроорганизмов, использующих 2,4-Д в качестве источников углерода и энергии, требует изучения механизмов деградации и идентификации всех промежуточных интермедиатов.

Литература

1. Халаф В. А., Турчин В. О., Зайцев В. Н. Определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в водных объектах окружающей среды // Методы и объекты химического анализа. 2009. Т. 4, № 1. С. 67–72.
2. Pankaj K., Hanhong B. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives // Microbial Cell Factories. 2014. Vol. 13, No. 1. P. 1–17.
3. 2,4-D. Chemical Watch Factsheet [Электронный ресурс] / A Beyond Pesticides Factsheet. URL: <https://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/pesticides/factsheets/2-4-D.pdf> (дата обращения: 17.02.2016).
4. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. 712 с.
5. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р. Пестициды и регуляторы роста растений. М.: Химия, 1995. 576 с.

6. Cycon M., Żmijowska A., Piotrowska-Seget Z. Biodegradation kinetics of 2,4-D by bacterial strains isolated from soil // *Central European Journal of Biology*. 2011. Vol. 6, No. 2. P. 188–198.
7. Сафаров М. Г. Гербициды: 2,4-Д // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 9. С. 57–62.
8. Каспаров В. А., Промоненков В. К. Применение пестицидов за рубежом. М.: Агропромиздат, 1990. 224 с.
9. Degradation of 2,4-D herbicide by microorganisms isolated from Brazilian contaminated soil / C. O. Martinez [et al.] // *Brazilian Journal of Microbiology*. 2007. Vol. 38, No. 3. P. 522–525.
10. Weed Control Methods Handbook: Tools & Techniques for Use in Natural Areas. URL: <http://www.invasive.org/gist/handbook.html> (дата обращения: 14.01.2016).
11. Исследование деградации фенола, хлорфенолов и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты консорциумом микроорганизмов деструкторов / Л. Х. Халимова [и др.] // Башкирский химический журнал. 2006. Т. 13, № 1. С. 71–73.
12. Мельников Н. Н. Новые средства защиты растений М.: Знание, 1969. 78 с.
13. Stoytcheva M. Pesticides in the Modern World – Pesticides Use and Management. Rijeka, Croatia: In Tech, 2011. P. 520.
14. Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Johanna Walters, Environmental Monitoring and Pest Management Department of Pesticide Regulation Sacramento, CA 95814-3510. URL: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/24-d.pdf> (дата обращения: 17.02.2016).
15. Commandeur L. C. M., Parsons J. R. Biodegradation of halogenated aromatic compounds // *Biochemistry of microbial degradation* / Edited by C. Ratledge. Springer Netherlands, 1994. P. 423–458.
16. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by haloalkaliphilic bacteria / O. Maltseva [et al.] // *Microbiology*. 1996. Vol. 142, Part 2. P. 1115–1122.
17. Деградация пестицидов ряда сульфонилмочевины / В. Н. Леонтьев [и др.] // Труды БГТУ. 2011. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 198–202.

References

1. Halaf V. A., Turchin V. O., Zaitsev V. N. Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous environmental samples. *Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza* [Chemical analysis methods and objects]. 2009, vol. 4, no. 1, pp. 67–72 (In Russian).
2. Pankaj K., Hanhong B. Bacterial Degradation Of Chlorophenols And Their Derivatives. *Microbial Cell Factories*, 2014, vol. 13, no. 1, pp. 1–17.
3. 2,4-D. Chemical Watch Factsheet. Available at: <https://www.beyondpesticides.org/assets/media/documents/pesticides/factsheets/2-4-D.pdf> (accessed 17.02.2016).
4. Melnikov N. N. *Pesticidi. Khimiya, tekhnologiya i primeneniye* [Pesticides. Chemistry, technology and applications]. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 402 p.
5. Melnikov N. N., Novozhilov K. V., Belan S. R. *Pesticidi i regulyatori rosta rastenii* [Pesticides and plant growth regulators]. Moscow, Khimiya Publ., 1995. 402 p.
6. Cycon M., Żmijowska A., Piotrowska-Seget Z. Biodegradation kinetics of 2,4-D by bacterial strains isolated from soil. *Central European Journal of Biology*, 2011, vol. 6, no. 2, pp. 188–198.
7. Safarov M. G. Herbicidy 2,4-D. *Sorosovskii obrazovatel'nyi jurnal* [Soros educational journal], 2001, vol. 7, no. 9, pp. 57–62 (In Russian).
8. Kasparov V. A., Promonnikov V. K. *Primeneniye pesticidov za rubezhom* [The use of pesticides abroad]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1990. 224 p.
9. Martinez C. O., Silva C. M. M. S., Fay E. F., Abakerli R. B., Maia A. H. N., Durrant L. R. Degradation of 2,4-D herbicide by microorganisms isolated from Brazilian contaminated. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2007, vol. 38, no. 3, pp. 522–525.
10. Weed Control Methods Handbook: Tools & Techniques for Use in Natural Areas. Available at: <http://www.invasive.org/gist/handbook.html> (accessed 14.01.2016).
11. Halimova L. H., Hasanov I. R., Petuhova N. I., Zorin V. V. The study of phenol degradation of chlorophenols and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, a consortium of microbial decomposers. *Bashkirskii khimicheskii jurnal* [Bashkir chemical journal], 2006, vol. 13, no. 1, pp. 71–73 (in Russian).
12. Melnikov N. N. *Novue sredstva zashitu rastenii* [New plant protection]. Moscow, Znanie Publ., 1969. 80 p.
13. Stoytcheva M. *Pesticides in the Modern World – Pesticides Use and Management*. Rijeka, In Tech Publ., 2011. 520 p.
14. Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. Johanna Walters, Environmental Monitoring and Pest Management Department of Pesticide Regulation Sacramento, CA 95814-3510. Available at: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/24-d.pdf> (accessed 17.02.2016).

15. Commandeur L. C. M., Parsons J. R. Biodegradation of halogenated aromatic compounds. *Biochemistry of microbial degradation*. Springer Netherlands, 1994. Pp. 423–458.
16. Maltseva O., McGowan C., Fulthorpe R., Oriel P. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by haloalkaliphilic bacteria. *Microbiology*, 1996, vol. 142, part 2, pp. 1115–1122.
17. Leontiev V. N., Achramovich T. I., Ignatovets O. S., Lazovskaya O. I. Degradation of pesticides number of sulfonylurea. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2011, no. 4, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 198–202 (in Russian).

Информация об авторах

Хмелевская Мария Сергеевна – магистрант кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v.khmelevskaja@gmail.com

Ахрамович Татьяна Игоревна – кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ahramovich@belstu.by

Игнатовец Ольга Степановна – кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatovets@belstu.by

Леонтьев Виктор Николаевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: leontiev@belstu.by

Феськова Елена Владимировна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Information about the authors

Hmelevskaya Maria Sergeevna – Master's degree student, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v.khmelevskaja@gmail.com

Akhramovich Tatiana Igorevna – PhD (Biology), Assistant Professor, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ahramovich@belstu.by

Ignatovets Olga Stepanovna – PhD (Biology), Assistant Professor, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatovets@belstu.by

Leontiev Viktor Nikolaevich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Head of the Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leontiev@belstu.by

Feskova Alena – PhD (Engineering), Senior Researcher, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lena.feskova@mail.ru

Поступила 20.02.2016

УДК 544.352.2:637.133

И. В. Подорожня¹, С. С. Ветохин²¹Центр испытаний и сертификации ТООТ²Белорусский государственный технологический университет**АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
ПИТЬЕВОГО МОЛОКА ПОСЛЕ ВВЕДЕНИЯ НОВЫХ ТРЕБОВАНИЙ
К ЕГО КИСЛОТНОСТИ**

Рассмотрены некоторые последствия изменений требований к уровню кислотности питьевого коровьего молока различной термической обработки. Анализировались средние значения температуры заморозания, активной и титруемой кислотности, удельной электропроводности, доли свободной влаги, плотности, влажности и СОМО молока питьевого. В качестве объектов исследования были выбраны пастеризованное, ультрапастеризованное, стерилизованное и топленое отечественное молоко, широко представленное в столичной торговой сети.

Описаны факторы, оказывающие влияние на нормируемые значения активной и титруемой кислотности питьевого молока. Показаны взаимосвязи между исследуемыми физико-химическими показателями и прослежена общая динамика их изменений в питьевом молоке за последние годы.

Продemonстрировано понижение точки заморозания, титруемой кислотности и pH молочной продукции после введения более жестких требований к ее кислотности.

Количество проводников электрического тока – ионов – в пастеризованном молоке увеличилось, что также привело к повышению массовой доли сухого обезжиренного вещества молока.

В общем, в разной степени значения температуры заморозания, титруемой и активной кислотности, удельной электропроводности, плотности, содержания влаги в ультрапастеризованном молоке понизились.

Показана стабилизация массовой доли влаги в стерилизованном молоке и повышение удельной электропроводности топленого молока.

Увеличение диапазона значений pH связано с технологическими режимами создания продукции на разных производственных предприятиях.

Ключевые слова: температура заморозания, титруемая кислотность, активная кислотность, удельная электропроводность, «активность воды», плотность, влажность, молоко.

I. V. Podorozhniaya¹, S. S. Vetokhin²¹Testing and Certification Centre TOOT²Belarusian State Technological University**ANALYSIS OF MILK SOME PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES
AFTER INTRODUCTION OF NEW REQUIREMENTS TO ITS ACIDITY**

Some consequences of recent change of the demands to cow fluid milk acidity are discussed.

The average results of freezing point, titratable and active acidities, conductivity, water activity, density, moisture, nonfat milk solids of milk were analyzed. The samples of market pasteurized milk, ultra-high-pasteurized milk, sterilized milk and baked milk were investigated.

The factors that affect the normalized titratable and active acidities value were described. The relationship between the study of physical and chemical properties is shown. The dynamics of their changes in drinking milk in recent years is traced.

Losses of the freezing point, pH and titratable acidity of dairy products following the introduction of new requirements to its acidity were demonstrated.

The amount of ions and nonfat milk solids in pasteurized milk were increased.

The water activity and nonfat milk solids in ultra-high-pasteurized milk were not changed.

The stabilization of moisture in sterilized milk and increase the conductivity of baked milk is shown.

The technological modes produces of drinking milk led to increase the pH value range.

Key words: freezing point, titratable acidity, active acidity, conductivity, water activity, density, moisture, milk.

Введение. Согласно изменению в [1], вступившему в силу 01.07.2012, кислотность питьевого молока как готового продукта должна быть не более 19,0°Т, что на 2,0°Т ниже предыдущей нормы.

Свежевыдоенному молоку соответствует кислотность от 16,0 до 18,5°Т. При очень низком содержании белка в молоке может наблюдаться снижение титруемой кислотности до 15,0°Т [2].

Поскольку в свежем сыром молоке не содержится молочная кислота, то кислотность обусловлена белками, на которые приходится 4–5°Т, кислыми солями – около 11°Т, диоксидом углерода и другими титруемыми химическими веществами – около 1–2°Т [3].

Определение данного показателя в молочной промышленности необходимо для выявления скисающего молока. Изготовление многих молочных продуктов ведется с учетом зависимости между титруемой кислотностью и свойствами сырого молока [2].

Показатели сырого молока и изменения составных частей молока при температурной обработке подробно описаны в многочисленных литературных источниках.

Общая динамика изменений температуры замерзания термообработанного молока в 2010–2013 гг., описанная для трех видов готовой продукции от разных отечественных производителей, а также наблюдаемое понижение точки замерзания молочной продукции после введения более жестких требований к кислотности сырья было описано нами в работе [4].

Данных по влиянию нормативного ужесточения требований к кислотности питьевого термообработанного молока на другие его физико-химические показатели, а также по их долгосрочной динамике, недостаточно.

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны пастеризованное, ультрапастеризованное, стерилизованное и топленое молоко.

Все молочные продукты были произведены белорусскими предприятиями. Образцы готовой продукции закупались в потребительской таре в розничной торговой сети г. Минска.

Температуру замерзания молочных продуктов определяли криоскопическим методом на миллиосмометре-криоскопе термоэлектрическом МТ-5-01 (Россия). Другие физические параметры, в частности удельную электропроводность,

измеряли настольным кондуктометром HI 2300 (HANNA Instruments, ФРГ) с автоматической температурной компенсацией (25°С). Анализ доли свободной воды вели методом точки росы на охлаждаемом зеркале путем измерения показателя «активность воды» (A_w) на приборе Roremeter RM-10 фирмы NAGY Messsysteme GmbH. Активную кислотность молочных продуктов определяли рН-метром HI 221 HANNA Instruments или рН-метром милливольтметром рН-150М (Беларусь), а титруемую кислотность – по [5]. Измерения рН проводились на указанных приборах с автоматической термокомпенсацией (25°С). Плотность молока устанавливали по [6].

Измерения влажности и содержания сухого вещества образцов проводились ускоренным методом на влагомере Radwag (Польша) с использованием высушенной фильтровальной бумаги. Профиль сушки был выбран стандартный с температурой сушки 125°С и автоматическим выключением при потере массы менее 1 мг за 120 с.

Массовую долю сухого обезжиренного вещества (СОМО рассчитанное) C_0 , % рассчитывали по следующей формуле:

$$C_0 = C - a,$$

где C – массовая доля сухого вещества, %; a – массовая доля жира, указанная на потребительской таре продукта, %.

Результаты исследований, а также разброс полученных значений физико-химических показателей питьевого молока представлены в табл. 1 и 2.

Из табл. 1 видно, что снижение титруемой кислотности пастеризованного молока на 2°Т привело к сильному понижению температуры замерзания и рН. При этом значения удельной электропроводности и показателя «активность воды» не изменились. Аналогичные результаты получены в остальных образцах, за исключением значений удельной электропроводности стерилизованного и топленого молока.

Таблица 1

Изменения средних значений некоторых физико-химических показателей пастеризованного и ультрапастеризованного молока с учетом требований стандарта к его кислотности

Показатель	Вид термической обработки молока			
	Пастеризация		Ультрапастеризация	
	До 01.07.2012	После 01.07.2012	До 01.07.2012	После 01.07.2012
Температура замерзания, °С	–0,484 ± 0,009	–0,513 ± 0,009	–0,489 ± 0,008	–0,520 ± 0,009
Титруемая кислотность, °Т	19,3 ± 0,6	17,2 ± 0,6	19,0 ± 0,5	17,0 ± 0,6
Удельная электропроводность, мСм/см	4,45 ± 0,05	4,46 ± 0,08	4,48 ± 0,05	4,43 ± 0,08
рН	6,92 ± 0,07	6,62 ± 0,07	6,82 ± 0,07	6,68 ± 0,07
A_w	0,990 ± 0,020	0,986 ± 0,020	0,986 ± 0,022	0,990 ± 0,020
Плотность*, кг/м ³	1028,0 ± 0,6		1026,2 ± 0,8	
Влажность*, %	87,92 ± 0,16		87,35 ± 0,43	
СОМО рассчитанное*, %	8,31 ± 0,13		7,96 ± 0,06	

* Измерения показателя проводились после 01.07.2012.

Таблица 2

**Изменения средних значений некоторых физико-химических показателей
стерилизованного и топленого молока с учетом требований стандарта к его кислотности**

Показатель	Вид термической обработки молока			
	Стерилизация		Топление	
	До 01.07.2012	После 01.07.2012	До 01.07.2012	После 01.07.2012
Температура замерзания, °C	$-0,498 \pm 0,009$	$-0,517 \pm 0,008$	$-0,496 \pm 0,009$	$-0,516 \pm 0,009$
Титруемая кислотность, °T	$19,8 \pm 0,6$	$17,8 \pm 0,5$	$21,0 \pm 0,5$	$18,1 \pm 0,6$
Удельная электропроводность, мСм/см	$4,45 \pm 0,10$	$4,69 \pm 0,06$	$5,01 \pm 0,05$	$4,62 \pm 0,07$
pH	$6,86 \pm 0,07$	$6,59 \pm 0,07$	$6,66 \pm 0,07$	$6,50 \pm 0,08$
A_w	$1,000 \pm 0,025$	$0,988 \pm 0,020$	$0,983 \pm 0,024$	$0,988 \pm 0,020$
Плотность*, кг/м ³	$1028,0 \pm 0,6$		$1027,4 \pm 0,6$	
Влажность*, %	$88,34 \pm 0,22$		$88,10 \pm 0,18$	
СОМО рассчитанное*, %	$8,45 \pm 0,15$		$8,24 \pm 0,09$	

* Измерения показателя проводились после 01.07.2012.

Причины таких изменений многочисленны: химический состав получаемого молока-сырья; сбор молока определенного состава и, соответственно, качества на перерабатывающем предприятии для производства конкретного вида продукции; отработка технологических режимов производства; оснащение современным высокопроизводительным оборудованием; возраст, порода животного, рацион кормления, содержание, период лактации, состояние здоровья и т. п.

По нашему мнению, максимальный вклад во все происходящие явления составляют изменения физико-химических свойств молока при термической обработке. Это денатурации белков; частичное разложение лактозы при стерилизации с последующим увеличением кислотности молока на 2–3°T; выпадение минерального осадка вследствие перехода растворимых солей кальция и фосфора в нерастворимое состояние; удаление летучих веществ и газов [3].

Значения удельной электропроводности зависят от наличия и концентрации проводящих электрический ток диссоциированных солей. Очевидно, что с уменьшением титруемой кислотности (уменьшением числа ионов) повышение значений удельной электропроводности стерилизованного молока связано с химическим составом используемого сырья и его технологией производства. Как правило, для приготовления стерилизованного молока используются лучшие сорта молока-сырья. Кроме того, стерилизация молока вызывает распад лактозы с образованием углекислого газа и кислот [3].

Вероятно, воздействие высоких температур и длительности выдержки молока привело к нарастанию токопроводящих ионов сильнее, чем их снижение при понижении титруемой кислотности.

В случае топленого молока очевидно, что во влиянии на анализируемые показатели важ-

ную роль играет особенность его производства: многочасовая выдержка при температурах от 85 до 99°С для придания характерного цвета, запаха и вкуса, а именно испарение влаги и, следовательно, увеличение концентрации токопроводящих ионов.

Из полученных результатов следует, что снижение титруемой кислотности как минимум на 2,0°T привело к существенному понижению температуры замерзания, что может свидетельствовать о повышении качества заготавливаемого и перерабатываемого молока.

Такой вывод можно сделать по представленным в табл. 3 и 4 и на рисунке данных по изменению анализируемых показателей термически обработанного молока в 2009–2015 гг.

За указанный период времени температура замерзания всех образцов питьевого молока понижалась. Причем много больше, чем предлагаемое некоторыми авторами определение температуры замерзания сырого молока при кислотности на каждый градус Тернера выше 17,5°T [7, 8].

Титруемая кислотность после введения в действие изменения в [1] снизилась до предельно допустимого уровня. С течением времени наблюдалось ее постепенная депрессия.

Если до 01.07.2012 минимально зафиксированное значение кислотности составило 18,5°T при исследовании пастеризованного молока, то после указанной даты – 15,0°T в ультрапастеризованном молоке.

Кислотность большинства продуктов не превышала 18°T и, в основном, находилась в пределах от 16 до 18°T. Разброс значений удельной электропроводности молочных продуктов составлял от 4,50 до 4,80 мСм/см. Значения активной кислотности, доли свободной влаги, плотности, влажности, СОМО питьевого молока в течение анализируемого периода не изменились.

Таблица 3

Средние значения некоторых физико-химических показателей термообработанного молока в 2009–2015 гг.

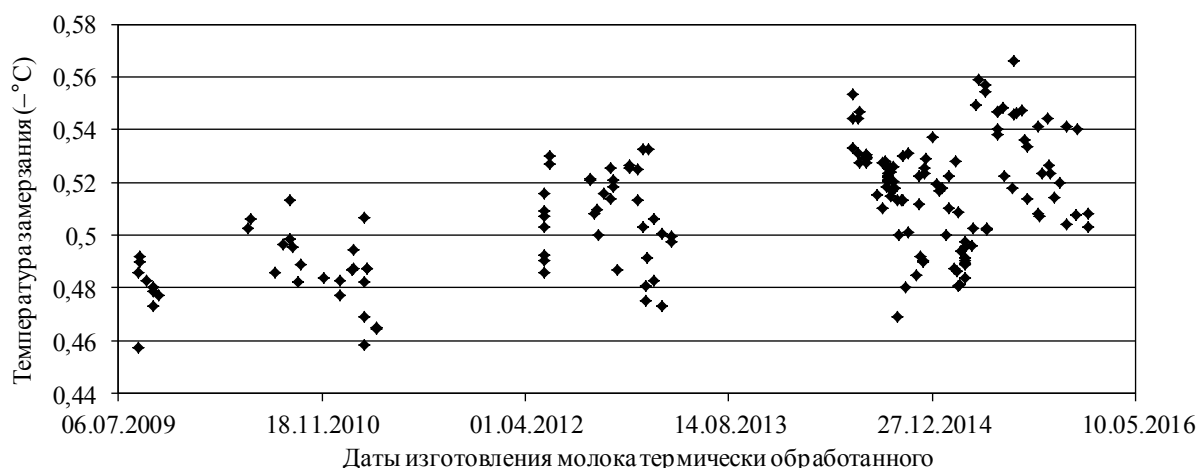
Показатель	Вид термической обработки молока			
	Пастеризация	Ультрапастеризация	Стерилизация	Топление
Температура замерзания, °C	$-0,499 \pm 0,009$	$-0,516 \pm 0,009$	$-0,513 \pm 0,008$	$-0,513 \pm 0,009$
Титруемая кислотность, °T	$17,5 \pm 0,6$	$17,2 \pm 0,6$	$18 \pm 0,5$	$18,2 \pm 0,6$
Удельная электропроводность, мСм/см	$4,46 \pm 0,07$	$4,44 \pm 0,07$	$4,67 \pm 0,06$	$4,64 \pm 0,07$
pH	$6,65 \pm 0,07$	$6,70 \pm 0,07$	$6,62 \pm 0,07$	$6,51 \pm 0,08$
A_w	$0,988 \pm 0,020$	$0,990 \pm 0,020$	$0,987 \pm 0,020$	$0,987 \pm 0,020$
Плотность*, кг/м ³	$1028,0 \pm 0,6$	$1026,2 \pm 0,8$	$1028,0 \pm 0,6$	$1027,4 \pm 0,6$
Влажность*, %	$87,92 \pm 0,16$	$87,35 \pm 0,43$	$88,34 \pm 0,22$	$88,10 \pm 0,18$
СОМО рассчитанное*, %	$8,31 \pm 0,13$	$7,96 \pm 0,06$	$8,45 \pm 0,15$	$8,24 \pm 0,09$

* Измерения показателя проводились после 01.07.2012.

Таблица 4

Диапазон средних значений некоторых физико-химических показателей термообработанного молока в 2009–2015 гг.

Показатель	Вид термической обработки молока			
	Пастеризация	Ультрапастеризация	Стерилизация	Топление
Температура замерзания, °C	$-0,552...-0,430$	$-0,563...-0,467$	$-0,558...-0,474$	$-0,567...-0,479$
Титруемая кислотность, °T	$16,0...20,0$	$15,0...19,5$	$16,5...21,0$	$16,5...21,0$
Удельная электропроводность, мСм/см	$3,84...5,41$	$3,78...5,02$	$3,82...5,18$	$4,04...5,04$
pH	$6,26...6,95$	$6,44...6,86$	$6,30...6,88$	$6,14...6,79$
A_w	$0,956...1,000$	$0,957...1,000$	$0,950...1,000$	$0,937...1,000$
Плотность, кг/м ³	$1026,5...1029,4$	$1022,7...1029,4$	$1024,8...1030,6$	$1026,3...1028,8$
Влажность, %	$87,10...89,34$	$85,68...90,95$	$85,69...90,90$	$87,38...90,04$
СОМО рассчитанное, %	$6,96...9,21$	$7,45...8,41$	$7,18...11,54$	$7,46...8,82$



Зависимость температуры замерзания термически обработанного молока от даты его производства

Однако по отдельным продуктам одного вида термической обработки произошли изменения значений некоторых показателей. Содержание воды в пастеризованном питьевом молоке снизилось с одновременным пропорциональным увеличением рассчитанного СОМО.

С сентября 2014 г. влажность продуктов находится в диапазоне 87–88%, а удельная

электропроводность постоянно возрастала и к концу 2015 г. составляла менее 4,80 мСм/см.

За анализируемый период значения температуры замерзания, титруемой и активной кислотности, удельной электропроводности, плотности, содержания влаги ультрапастеризованного молока в разной степени понизились, а изменений значений доли свободной влаги и рассчитанного СОМО не наблюдалось.

По результатам экспериментальных данных измерений температуры замерзания, титруемой кислотности и pH стерилизованного молока происходило снижение средних значений исследуемых показателей. Значения плотности и рассчитанного СОМО продуктов немного повысились, удельной электропроводности, показателя «активность воды», влажности остались без изменений. Разброс средних значений содержания влаги в питьевом стерилизованном молоке значительно уменьшился и составил 88–89%.

Кроме общей тенденции к понижению криоскопической температуры, pH и титруемой кислотности топленого молока противоположная ситуация наблюдалась при измерении удельной электропроводности. Остальные показатели продукта значительно не изменились за анализируемый период.

Полученные результаты измерений физико-химических показателей в продуктах разных производителей отличались, иногда существенно.

Стоит отметить, что некоторое понижение pH во всех исследованных продуктах наблюдалось за счет увеличения разброса значений данного показателя.

Обычно pH сырого молока находится в пределах 6,6–6,8, а значение pH ниже 6,5 свидетельствует о начале скисания молока [2]. Однако нами были получены результаты измерений pH питьевого молока вплоть до 6,15 при титруемой кислотности не выше 19°Т. Очевидно, это связано с происходящими изменениями химического состава молока при нагревании до 100°С – снижением растворимости гидрофосфата кальция и образованием коллоидного фосфата кальция, в результате чего связываются ионы водорода, что приводит к понижению pH. При таком режиме нагревания происходит

улетучивание CO₂, ведущее к некоторому повышению pH [2]. Вероятно, степень влияния дегазации много меньше, чем процесс образования коллоидного фосфата кальция.

Зависимости между анализируемыми физико-химическими показателями не наблюдалось ни для продуктов одного вида термической обработки, ни для всего питьевого молока.

Заключение. Изменение уровня кислотности молока положительно сказалось на значениях некоторых физико-химических показателей питьевого молока. Так, значения титруемой кислотности продуктов понизились в среднем на 2,0–3,5°Т, что даже превышает разность между нормируемыми величинами кислотности.

В общем, ужесточение требований к уровню кислотности готового продукта в неодинаковой степени (для продукции одной термической обработки) привело:

- к понижению температуры замерзания, титруемой кислотности и pH питьевого молока;
- к увеличению удельной электропроводности и СОМО пастеризованного молока;
- к понижению анализируемых показателей, за исключением «активности воды» и СОМО, в ультрапастеризованном молоке;
- к стабилизации влажности стерилизованного молока;
- к повышению удельной электропроводности топленого молока.

Большой разброс значений pH, очевидно, связан с технологическими режимами создания продукции на разных производственных предприятиях.

Полученные результаты могут быть использованы предприятиями молочной промышленности при разработке мероприятий по повышению качества производимой продукции.

Литература

1. Молоко питьевое. Общие технические условия: СТБ 1746-2007. Введ. 01.10.07. Минск: Госстандарт, 2012. 11 с.
2. Тёпел А. Химия и физика молока / пер. с нем. под ред. С. А. Фильчаковой. СПб.: Профессия, 2012. 832 с.
3. Твердохлеб Г. В., Раманаускас Р. И. Химия и физика молока и молочных продуктов. М.: ДеЛи принт, 2006. 360 с.
4. Подорожная И. В., Ветохин С. С. Изменение температуры замерзания питьевого молока после введения новых требований к его кислотности // Труды БГТУ. 2014. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 216–220.
5. Молоко и молочные продукты. Титриметрические методы определения кислотности: ГОСТ 3624–92. Введ. 01.01.94. М.: Изд-во стандартов, 2004. С. 22–29.
6. Молоко и молочные продукты. Методы определения плотности: ГОСТ 3625–84. Введ. 01.07.85. М.: Изд-во стандартов, 2004. С. 30–42.
7. Строкач Д. А. Исследование и разработка технологий молочных продуктов с регулируемым углеводным составом: дис. ... канд. техн. наук: 05.18.04. Санкт-Петербург, 2004. 113 с.
8. Арсеньев Т. П. Развитие теоретических основ и разработка технологий низколактозных молочных продуктов с регулируемым жирнокислотным составом: дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.04. Санкт-Петербург, 2008. 456 с.

References

1. GOST 1746-2007. Drinking milk. General specifications. Minsk, Gosstandart Publ., 2012. 11 p.
2. Töpel A. *Chemie und Physik der Milch*. Hamburg, Behr's Verlag, 2007. 756 p. (Russ. ed.: Tepel A. *Khimiya i fizika moloka*. St. Petersburg, Professiya Publ., 2012. 832 p.).
3. Tverdokheb G. V., Ramanauskas R. I. *Khimiya i fizika moloka i molochnykh produktov* [Chemistry and physics of milk and milk products]. Moscow, DeLi print Publ., 2006. 360 p.
4. Podorozhniaya I. V., Vetokhin S. S. Changing of milk freezing temperature after introduction of new requirements to its acidity. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 216–220 (In Russian).
5. GOST 3624–92. Milk and milk products. Titrimetric method of acidity determination. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2004, pp. 22–29 (In Russian).
6. GOST 3625–84. Milk and milk products. Methods for the determination of density. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 2004, pp. 30–42 (In Russian).
7. Strokach D. A. *Issledovanie i razrabotka tekhnologiy molochnykh produktov s reguliruemym uglevodnym sostavom: Dis. kand. tekhn. nauk* [Research and development of technologies of dairy products with controlled carbohydrate composition. Cand. Dis.]. St. Petersburg, 2004. 113 p.
8. Arsen'eva T. P. *Razvitie teoreticheskikh osnov i razrabotka tekhnologiy nizkolaktoznykh molochnykh produktov s reguliruemym zhirnokislotnym sostavom: Dis. doct. tekhn. nauk* [Development of theoretical foundations and development of technologies for low-lactose milk products with controlled fatty acid composition. Doct. Dis.]. St. Petersburg, 2008. 456 p.

Информация об авторах

Подорожная Ирина Викторовна – магистр технических наук, инженер. Центр испытаний и сертификации ТООТ (220113, г. Минск, ул. Мележа, 1, Республика Беларусь). E-mail: iaya@tut.by

Ветохин Сергей Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: veto@belstu.by

Information about the authors

Podorozhniaya Irina Viktorovna – Master of Engineering, engineer. Testing and Certification Centre TOOT (1, Melezha str., 220113, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: iaya@tut.by

Vetokhin Sjarhei Sergeevich – PhD (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: veto@belstu.by

Поступила 22.02.2016

УДК 664.346

К. П. Колногоров, С. А. Ламоткин, А. О. Башарова, Г. Н. Ильина

Белорусский государственный технологический университет

**НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПИЩЕВЫЕ МАСЛОЖИРОВЫЕ ПРОДУКТЫ
СО СБАЛАНСИРОВАННЫМ ЖИРНОКИСЛОТНЫМ СОСТАВОМ**

Разработаны новые функциональные майонезы со сбалансированным составом ω -3 и ω -6 жирных кислот.

На первом этапе были выбраны исходные растительные масла (подсолнечное, льняное, рапсовое и кукурузное) и исследованы их составы с применением газожидкостной хроматографии. Исследование жирнокислотного состава природных масел показало, что ни одно из них не может обеспечить поступление в организм человека необходимых жирных кислот в нужном количестве и правильном соотношении.

Поэтому на втором этапе были рассчитаны купажи растительных масел со сбалансированным составом полиненасыщенных жирных кислот. Определены основные физико-химические показатели полученных образцов купажей растительных масел.

На третьем этапе были разработаны рецептуры функциональных майонезов с использованием рассчитанных купажей растительных масел. В лабораторных условиях ОАО «Минский маргариновый завод» выпущены опытные образцы майонезов и определены их физико-химические и органолептические характеристики. Установлено, что по физико-химическим и органолептическим показателям качества полученные майонезы в полной степени соответствуют предъявляемым к ним требованиям.

На четвертом этапе был исследован жирнокислотный состав полученных майонезов. Установлено, что в процессе производства и хранения майонезы прекрасно сохранили свой жирнокислотный состав, а следовательно, и свои функциональные свойства.

Результаты проведенных исследований подтвердили возможность выпуска майонезов на всех предложенных купажих, поскольку они полностью соответствуют по физико-химическим показателям установленным требованиям по СТБ 2286 «Майонезы и соусы майонезные. Общие технические условия».

Ключевые слова: майонез, функциональный продукт, полиненасыщенные жирные кислоты, купажи растительных масел, жирнокислотный состав, газожидкостная хроматография.

K. P. Kalnahorau, S. A. Lamotkin, A. O. Basharova, G. N. Il'yina

Belarusian State Technological University

**NEW FUNCTIONAL FOOD FAT AND OIL PRODUCTS
WITH A BALANCED FATTY ACID COMPOSITION**

New functional mayonnaises with a balanced composition ω -3 and ω -6 fatty acids were developed.

Raw vegetable oils (sunflower, linseed, rape seed and corn) were selected and their compositions are investigated by using gas-liquid chromatography at the first stage. The investigation, fatty acid composition of natural oils showed that none of them can't to provide introduction of essential fatty acids into the human organism in the required quantity and right proportion.

The blends of vegetable oils with a balanced composition of polyunsaturated fatty acids was calculated in the second stage. Basic physico-chemical properties of the obtained samples of blends of vegetable oils were established.

In the third step, the functional mayonnaise recipes using obtained blends of vegetable oils have been developed. development types of mayonnaise were produced in the laboratory of JSC "Minsk Margarine Plant", it was defined their physico-chemical and organoleptic characteristics. It was found that the physico-chemical and organoleptic quality ratings, obtained mayonnaises meet requirements imposed on them in the fullest extent.

In the fourth stage, the fatty acid composition of the obtained mayonnaises was investigated. It is found that the mayonnaise retained their fatty acid composition during manufacture and storage, and consequently their functional properties.

The results of the research confirmed the possibility of the release of mayonnaise on the base of proposed blends, because they are fully meet by the physico-chemical and organoleptic quality ratings are established in the requirements of the standard STB 2286 "Mayonnaise and mayonnaise sauces. General specifications".

Key words: mayonnaise, functional food, polyunsaturated fatty acids, blends of vegetable oils, fatty acid compositions, gas-liquid chromatography.

Введение. Неблагоприятная экологическая обстановка, отсутствие свободного времени для отдыха, неправильное питание впоследствии приводит к снижению функциональной активности пищеварительной системы организма и его постепенному истощению, развитию ряда заболеваний с нарушением липидного обмена.

С целью поддержания организма в надлежащем состоянии рацион людей стал включать различные биологически активные добавки, которые в большинстве случаев относятся к классу естественных компонентов пищи и обладают выраженными физиологическими и фармакологическими влияниями на основные регуляторные и метаболические процессы человеческого организма [1].

По производственному признаку биологические активные добавки подразделяют на фармацевтические продукты и пищевые продукты питания (функциональные продукты питания), используемые для повседневного питания и дополнительно обогащенные в процессе производства активными веществами (компонентами), ранее не присутствующими в этих продуктах.

К биологически активным компонентам растительных масел, нормализующим липидный обмен, в первую очередь относятся полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) – линолевая (семейства ω -6) и линоленовая (семейства ω -3) [1, 2].

ПНЖК участвуют в работе организма в качестве структурных элементов биомембран клеток. Они содействуют регулированию обмена веществ в клетках, нормализации кровяного давления, агрегации тромбоцитов; влияют на обмен холестерина, стимулируя его окисление и выделение из организма; оказывают нормализующее действие на стенки кровеносных сосудов; участвуют в обмене витаминов группы В; стимулируют защитные механизмы организма, повышая устойчивость к инфекционным заболеваниям, действию радиации и других повреждающих факторов; из ПНЖК синтезируются клеточные гормоны простагландины.

Одним из основных продуктов масложировой промышленности, крепко закрепившимся в ежедневном рационе человека, является майонез.

Многокомпонентный состав майонезов предоставляет широкие возможности для конструирования продуктов, предотвращающих дефицитные состояния по эссенциальным жирным кислотам, витаминам и другим физиологически функциональным ингредиентам.

Целью данной работы является разработка нового вида майонеза, при производстве которого используются купажи растительных масел, имеющие жирнокислотный состав, сбалансированный по соотношению эссенциальных жирных кислот ω -3 и ω -6.

Основная часть. Одним из основных компонентов майонезных эмульсий является рафинированное дезодорированное масло. С целью создания майонезов функционального назначения исследовали ряд растительных масел как наиболее распространенных в Республике Беларусь, так и мало изученных, которые могут быть использованы в качестве добавок к купажам растительных масел, обеспечивая необходимый баланс ПНЖК с целью дальнейшего использования их в составе композиционной смеси, обладающей лечебно-профилактическими свойствами.

При выборе композиций растительных масел руководствовались следующим – соотношение ω -6 : ω -3 ЖК в триглицеридах должно быть близким к оптимальному, обеспечивающему лечебно-профилактические свойства продукта.

С учетом себестоимости и возможности импортозамещения дорогого сырья отечественным, для создания купажей были выбраны следующие масла:

- подсолнечное рафинированное дезодорированное;
- кукурузное рафинированное дезодорированное;
- рапсовое рафинированное дезодорированное;
- льняное пищевое.

На первом этапе был исследован жирнокислотный состав (ЖКС) исследуемых масел методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Для проведения хроматографических исследований первоначально осуществлялось получение метиловых эфиров жирных кислот.

Приготовление метиловых эфиров жирных кислот осуществляли в соответствии с ГОСТ 31665 [3].

Условия проведения ГЖХ анализа: кварцевая капиллярная колонка: длина – 100 м, диаметр – 0,25 мм, нанесенная фаза – цианопропилфенилполисилоксан. ПИД детектор, газ-носитель – азот, объем вводимой пробы – 1 мкл. Начальная температура термостата колонок – 140°C в течение 4 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 3 °C/мин до 180°C – изотермический режим в течение 40 мин. Программированный подъем температуры со скоростью 3 °C/мин до 240°C – изотермический режим в течение 25 мин.

Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных смесей метиловых эфиров жирных кислот Restek 35077 и Restek 35079, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания.

Количественное содержание жирных кислот в исследуемых образцах определяли методом внутренней нормализации с помощью пакета Unichrome®.

ЖКС растительных масел достаточно сложный, включает в себя основные кислоты, такие как олеиновая, пальмитиновая, миристиновая, стеариновая, лауриновая, эруковая, линолевая, γ-линоленовая, α-линоленовая, арахидоновая и др. Однако поскольку целью данной работы являлась оптимизация ЖКС по ω-3 (линолевая) и ω-6 (α-линоленовая), то основное внимание при изучении жирнокислотного состава было отведено содержанию именно этих кислот (табл. 1).

Таблица 1

Жирнокислотный состав растительных масел

Наименование образца (масла)	Линолевая, мас. %	α-Линоленовая, мас. %
Подсолнечное	60	1
Кукурузное	54	1
Рапсовое	29	6
Льняное	16	55

Исследование жирнокислотного состава природных масел показало, что ни одно из них не обладает сбалансированным составом полиненасыщенных жирных кислот, а следовательно, не может обеспечить поступление в организм человека необходимых жирных кислот в нужном количестве и правильном соотношении.

Установлено, что больше всего ПНЖК семейства ω-3 содержится в льняном и рапсовом масле, а семейства ω-6 – в подсолнечном и кукурузном.

Растительные масла с заданным сбалансированным составом жирных кислот можно получить методом смешения (купажирования).

В соответствии с рекомендациями Института питания соотношение ω-6 : ω-3 в рационе здорового человека должно быть 10 : 1, а для лечебного питания – от 3 : 1 до 5 : 1.

Для расчета составов многокомпонентных купажей масел специалистами МГУПП была предложена методика, учитывающая требуемое соотношение линолевой и линоленовой кислот, а также исходное содержание данных кислот в маслах. Расчет проводится по формулам (1) и (2):

$$\frac{m_a \cdot c_a^1 + m_b \cdot c_b^1}{m_a \cdot c_a^2 + m_b \cdot c_b^2} = 10; \quad (1)$$

$$m_a + m_b = 1, \quad (2)$$

где m_a , m_b – масса растительного масла, кг; c_a^1 , c_b^1 – концентрация линолевой кислоты в растительном масле, мас. %; c_a^2 , c_b^2 – концентрация линоленовой кислоты в растительном масле, мас. %.

На основании проведенных расчетов были предложены купажи масел, представленные в табл. 2.

Таблица 2

Составы купажей растительных масел

Купаж	Компоненты (масла)	Состав купажа, мас. %	ω-6 : ω-3
1	Рапсовое + подсолнечное	92 : 8	5,6 : 1
2	Рапсовое + кукурузное	92 : 8	5,5 : 1
3	Подсолнечное + льняное	91 : 9	9,6 : 1
4	Кукурузное + льняное	91 : 9	8,5 : 1
5	Подсолнечное + рапсовое + льняное	15 : 80 : 5	4,3 : 1

Далее определяли основные физико-химические показатели (кислотное (КЧ) и перекисное число (ПЧ)) полученных образцов купажей растительных масел (табл. 3) [4, 5].

Таблица 3

Физико-химические показатели купажей растительных масел

Купаж	Кислотное число, мг КОН/кг	Перекисное число, ½ O₂ моль/кг
1	0,2	2,3
2	0,2	3,0
3	0,4	2,3
4	0,4	2,5
5	0,4	2,9
Требования ТНПА, не более	0,6	10,0

Как видно из табл. 3, полученные результаты соответствуют требованиям, предъявляемым к смесям пищевых масел. Результаты проведенных исследований подтверждают возможность выпуска всех предложенных смесей растительных масел, поскольку они полностью соответствуют требованиям ТУ ВУ 190239501.136 «Масла растительные – смеси».

На основе полученных купажей в лабораторных условиях ОАО «Минский маргариновый завод» приготовлены майонезы 50%-ной жирности в количестве 200 г. Для этого была разработана рецептура, в которую входили купажи растительных масел (49%), яичный желток, молоко сухое, сахар (песок), соль поваренная пищевая, стабилизатор, уксусная кислота, ароматизатор натуральный «Масло эфирное горчичное», вода.

С целью изучения влияния изменения жировой фазы в разработанных майонезах, отличной от стандартной – масло подсолнечное рафинированное дезодорированное, на вкусовые качества проводилась органолептическая оценка качества майонезов. Для ее проведения использовался дескрипторно-профильный метод дегустационного анализа с учетом требований СТБ ИСО 6564 [6] и СТБ ИСО 11036 [7].

Объектами дегустации были 5 разработанных образцов, а в качестве контрольного образца – майонез из торговой сети, изготовленный на основе подсолнечного масла. В дегустации приняли участие 40 респондентов.

Дегустация проводилась в соответствии с нижеперечисленными этапами:

- составление панели дескрипторов для таких показателей качества майонеза, как внешний вид и консистенция, запах и вкус, цвет;
- построение «идеальных» профилей внешнего вида и консистенции, запаха и вкуса, цвета майонеза, приобретенного в торговой сети;
- оценка органолептических характеристик опытных образцов майонеза.

Чтобы составить панель дескрипторов для внешнего вида и консистенции, запаха и вкуса, цвета, была проведена идентификация характерных ощущаемых органолептических показателей качества на основании опыта ведущих специалистов ОАО «Минский маргариновый завод».

Из идентифицированных характерных ощущаемых органолептических показателей качества майонеза экспертным методом были выбраны наиболее значимые, которые вошли в панель дескрипторов (табл. 4).

Таблица 4

Панель дескрипторов для показателей качества майонеза

Показатели	Дескрипторы
Внешний вид и консистенция	Однородная
	Сметанообразная
	Плотная
	Жидкая
	Подвижная
Запах и вкус	Отсутствие вкраплений
	Острый
	Кислый
	Соленый
	Сладкий
	Пряный
	Горький
	Молочный
Цвет	Посторонний привкус
	Светло-желтый
	Желтый
	Кремовый
	Светло-кремовый
	Желтовато-кремовый
	Однородный

Органолептические показатели определяют в следующей последовательности: консистенция, внешний вид, цвет, запах, вкус.

При определении внешнего вида и цвета пробу майонеза массой не менее 30 г помеща-

ют в стеклянный стакан. Стакан устанавливают на листе белой бумаги и рассматривают при рассеянном дневном свете, определяя внешний вид, цвет и отмечая отсутствие или наличие посторонних включений.

При определении запаха и вкуса майонез в стеклянных банках предварительно перемешивают шпателем. Определение запаха майонеза проводят органолептически. При определении вкуса количество продукта должно быть достаточным для распределения по всей полости рта (3–10 г). Майонез держат во рту 5–10 с, не проглатывая, затем удаляют.

В соответствии с предпочтениями респондентов были созданы «идеальные» профили внешнего вида и консистенции, запаха и вкуса, цвета майонеза.

Интенсивность каждого дескриптора определяли с помощью 5-балльной шкалы, представленной в табл. 5.

Таблица 5

Балльная шкала определения интенсивности дескрипторов

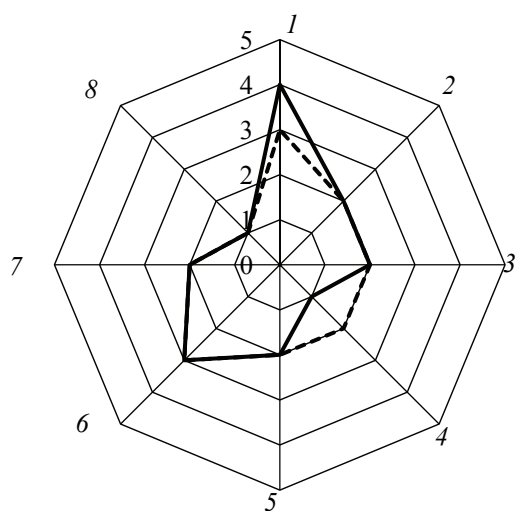
Балл	Описание
1	Признак отсутствует
2	Слабая интенсивность
3	Умеренная интенсивность
4	Сильная
5	Очень сильная интенсивность

Балльную оценку интенсивности дескрипторов рассчитывали как среднее значение из оценок дегустаторов.

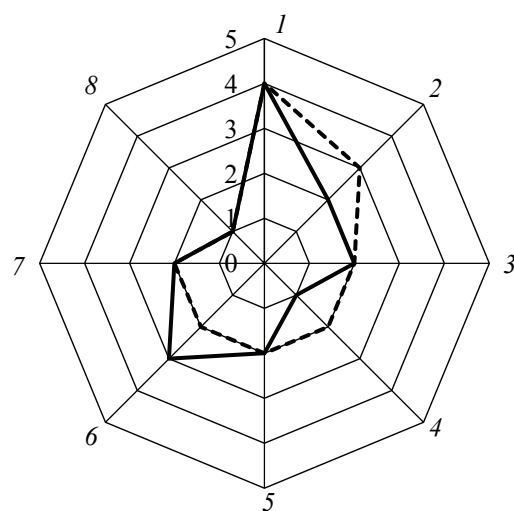
На основании результатов определения интенсивности дескрипторов строили профили запаха и вкуса. Профили внешнего вида и консистенции и цвета не были построены, так как все образцы имели значения, близкие к «идеальному». Путем сравнения построенных профилей с «идеальными» выбирали наиболее оптимальные майонезы и на основании этого делали вывод о возможности применения разработанных купажей в качестве сырья для производства функциональных продуктов.

На рисунке представлены профилограммы запаха и вкуса «идеального» и опытных образцов майонеза.

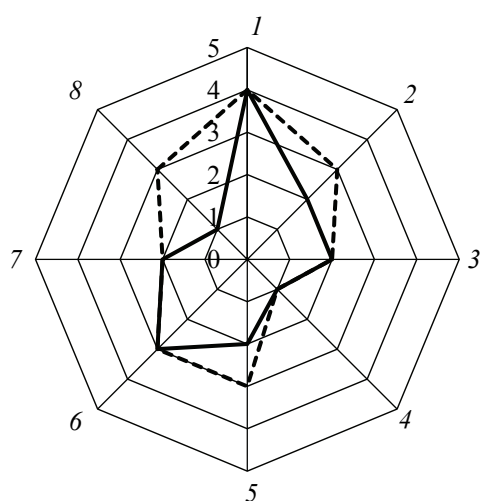
Как видно из рисунка, представленные образцы получили достаточно высокие оценки, коррелируемые с контрольным образцом. Наиболее близкие результаты к профилю идеального образца получили майонезы 1 и 5. Следует отметить, что образцы 3 и 4, по мнению дегустаторов, имели более выраженную горечь, что обуславливается содержанием 9% льняного масла.



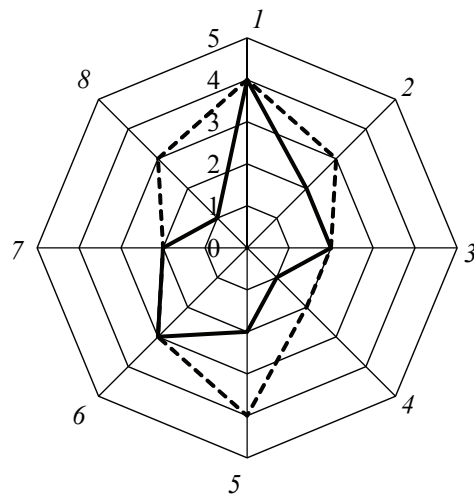
Образец 1



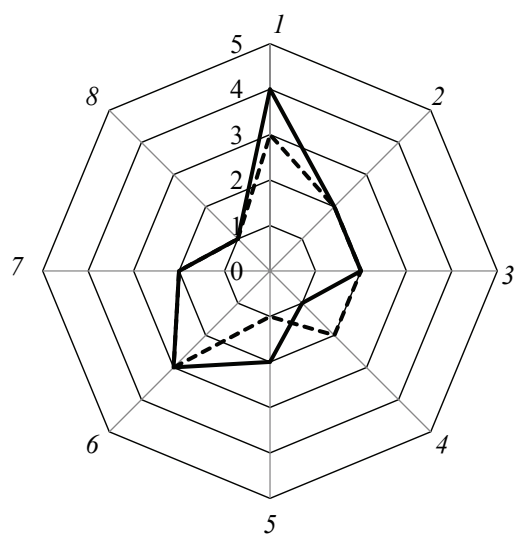
Образец 2



Образец 3



Образец 4



Образец 5

Профилограммы запаха и вкуса «идеального» (—) и опытных (---) майонезов:
 1 – кислый; 2 – острый; 3 – солёный; 4 – сладкий; 5 – горький; 6 – пряный;
 7 – молочный; 8 – посторонний привкус

Таблица 6

Физико-химические показатели майонезов

Номер образца майонеза	Массовая доля влаги, %, не более	Массовая доля жира, %, не менее	Кислотность в пересчете на уксусную кислоту, %, не более	Стойкость эмульсии, % неразрушенной эмульсии, не менее
1	36,86	50,1	0,27	99,5
2	37,38	50,2	0,27	99,0
3	37,13	50,2	0,30	98,5
4	35,21	50,2	0,27	99,0
5	36,54	50,1	0,27	99,0
Требования СТБ 2286	45,00	50,0	1,00	98,0

Таблица 7

Жирно-кислотный состав жировой фазы майонезов

Номер образца	Линолевая, мас. %	α -Линоленовая, мас. %	ω -6 : ω -3 фактическое	ω -6 : ω -3 ожидаемое
1	34	6	5,7 : 1	5,6 : 1
2	26	4,5	5,8 : 1	5,5 : 1
3	42	6,7	6,3 : 1	9,6 : 1
4	36	6	6 : 1	8,5 : 1
5	32	8	4 : 1	4,3 : 1

Значения физико-химических показателей майонезов представлены в табл. 6.

Полученные результаты соответствуют требованиям, предъявляемым к майонезам. Результаты проведенных исследований подтверждают возможность выпуска майонезов на всех предложенных купажках, поскольку они полностью соответствуют по физико-химическим показателям, установленным требованиям по СТБ 2286 [8].

Для определения ЖК состава майонезной продукции необходимо провести ее разделение на жировую и водную фазы. Для расслоения майонезной эмульсии использовали центрифугу с частотой вращения 7000 мин⁻¹.

Жирнокислотный состав жировой фазы майонезов определяли методом газожидкостной хроматографии (табл. 7).

Закключение. Таким образом, в результате работы разработаны новые функциональные майонезы со сбалансированным жирнокислотным составом. Полученные майонезы полностью соответствуют предъявляемым к ним физико-химическим показателям. Однако следует отметить некоторые органолептические особенности образцов майонезов 3 и 4 – горечь, обусловленная введением льняного масла, а также изменение их жирнокислотного состава. Майонезы 1 и 2 соответственно из рапсово-подсолнечного и рапсово-кукурузного масел, а также 5-й майонез на основе подсолнечного, рапсового и льняного масел имели органолептические показатели, схожие с контрольным образцом, а также прекрасно сохранили свой жирнокислотный состав, т. е. в процессе производства и хранения их функциональные свойства не утрачиваются.

Литература

1. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л. Г. Ипатова [и др.]. Москва, ДеЛи принт, 2009. 396 с.
2. Chapkin R. S., McMurray D. N., Davidson L. A. Bioactive dietary long-chain fatty acids: Emerging mechanisms of action // British Journal of Nutrition. 2008. Vol. 100. P. 1152–1157.
3. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот: ГОСТ 31665–2012. Введ. 01.01.2014. М.: Стандартинформ, 2012. 12 с.
4. Масла растительные. Методы определения кислотного числа: ГОСТ Р 52110–2003. Введ. 01.06.2004. М.: Изд-во стандартов, 2003. 11 с.
5. Масла растительные. Методы измерения перекисного числа: ГОСТ 26593–85. Введ. 01.01.86. М.: Изд-во стандартов, 1986. 5 с.
6. Органолептический анализ. Методология. Методы профильного анализа флейвора: СТБ ИСО 6564–2007. Введ. 01.07.2007. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: БелГИСС, 2007. 12 с.

7. Органолептический анализ. Методология. Профиль текстуры: СТБ ИСО 11036–2007. Введ. 01.07.2007. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: БелГИСС, 2007. 24 с.

8. Майонезы и соусы майонезные. Общие технические условия: СТБ 2286–2012. Введ. 01.07.2013. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: БелГИСС, 2012. 20 с.

References

1. Ipatova L. G., Kochetkova A. A., Nechaev A. P., Tutel'yan V. A., Yegorova E. Yu., Zhukova E. E., Saratikov A. S. *Zhirovyye produkty dlya zdorovogo pitaniya. Sovremennyy vzglyad* [Fat products for a healthy diet. The modern view]. Moscow, DeLi print Publ., 2009. 396 p.

2. Chapkin R. S., McMurray D. N., Davidson L. A. Bioactive dietary long-chain fatty acids: Emerging mechanisms of action. *British Journal of Nutrition*, 2008, vol. 100, pp. 1152–1157.

3. GOST 31665–2012. Vegetable oils and animal fats. Preparation of methyl esters of fatty acids. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 12 p. (In Russian).

4. GOST 26593–85. Vegetable oils. Method for determination of acid value. Moscow, Standartinform Publ., 2003. 11 p. (In Russian).

5. GOST 26593–85. Vegetable oils. Method for determination of peroxide value. Moscow, Standartinform Publ., 1986. 5 p. (In Russian).

6. STB ISO 6564–2007. Sensory analysis. Methodology. Methods of analysis of flavor profile. Minsk, The State Committee for Standardization of Belarus, BelGISS Publ., 2007. 12 p. (In Russian)

7. STB ISO 11036–2007. Sensory analysis. Methodology. Profile textures. Minsk, The State Committee for Standardization of Belarus, BelGISS Publ., 2007. 24 p. (In Russian).

8. STB 2286–2012. Mayonnaises and mayonnaise sauces. General specifications. Minsk, The State Committee for Standardization of Belarus, BelGISS Publ., 2012. 20 p. (In Russian).

Информация об авторах

Колногоров Кирилл Петрович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kolnogorov@belstu.by

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

Башарова Александра Олеговна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Ильина Галина Николаевна – аспирант кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Kalnahorau Kirill Petrovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kolnogorov@belstu.by

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

Basharova Aleksandra Olegovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Il'yina Galina Nikolaevna – PhD student, Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 22.02.2016

УДК 637.072

А. Н. Никитенко¹, Н. В. Карницкая², В. А. Клапкова²¹Белорусский государственный технологический университет²Институт мясо-молочной промышленности**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
БЕТА-АДРЕНОСТИМУЛЯТОРОВ В МЯСНОЙ И МОЛОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ
МЕТОДОМ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА**

В статье представлены результаты разработки методики определения содержания бета-адреностимуляторов в продукции животноводства. В ней проанализирован вопрос использования гормональных препаратов в кормах сельскохозяйственных животных, существующие угрозы и опасности для здоровья человека. Определены максимально допустимые уровни содержания остатков кленбутерола и рактопamina в пищевых продуктах животного происхождения. Охарактеризованы существующие способы определения содержания бета-адреностимуляторов физико-химическими и химико-биологическими методами. Объектами исследования являлись говядина мороженая кусковая, печень говяжья и молоко. В исследуемых образцах определено содержание кленбутерола и рактопamina методом иммуноферментного анализа. На основе полученных данных установлены основные метрологические характеристики определения содержания в продукции животноводства кленбутерола – диапазон определяемых концентраций от 0,02 до 2000,00 нг/кг, относительное стандартное отклонение повторяемости 0,8% (мясо), 0,7% (молоко), относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности 1,0% (мясо), 0,9% (молоко); рактопamina – диапазон определяемых концентраций от 0,02 до 8100,00 нг/кг, относительное стандартное отклонение повторяемости 0,3% (мясо), 0,4% (печень говяжья), относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности 0,8% (мясо) и 0,9% (печень говяжья). Расширенная стандартная неопределенность измерений содержания кленбутерола и рактопamina не превысила 1%. Полученные результаты будут использованы для разработки методики определения содержания бета-адреностимуляторов иммуноферментным методом при контроле качества и безопасности продукции животноводства, предназначенной для питания людей.

Ключевые слова: рактопамин, кленбутерол, бета-адреностимулятор, иммуноферментный метод, повторяемость, прецизионность.

A. N. Nikitenko¹, N. V. Karnickaya², V. A. Klapkova²¹Belarusian State Technological University²Institute of Meat and Dairy Industry**DEVELOPMENT OF METHOD FOR DETERMINATION
OF BETA-AGONISTS CONTENT IN MEAT AND DAIRY PRODUCTS
BY ENZYME IMMUNOASSAY**

The article presents the results of the development of methods for determining the content of beta-agonists in livestock products. The paper analyzes the issue of the use of hormones in the feed for farm animals, existing threats and risks to human health, determines the maximum allowable levels of clenbuterol residues and ractopamine in the animal products, describes the existing methods for determining the content of beta-agonists physical-chemical and chemical-biological methods. The objects of investigation were frozen beef slabs, beef liver, milk. The content of ractopamine and clenbuterol in the samples was determined by ELISA method. Based on the data basic the metrological characteristics of the determination of clenbuterol in animal products were established – the detectable concentration range from 0.04 to 2000 ng/kg, the relative standard deviation of repeatability 0.8% (meat), 0.7% (milk), the relative standard deviation of intermediate precision of 1.0% (meat), 0.9% (milk), and ractopamine – detectable concentration range from 0.02 to 8100 ng/kg, the relative standard deviation of repeatability 0.3% (meat), 0.4% (beef liver), the relative standard deviation of the intermediate precision of 0.8% (meat) and 0.9% (beef liver). Extended standard uncertainty measurements of clenbuterol and ractopamine did not exceed 1%. The results will be used to develop the methods for determining the content of beta-agonists by ELISA quality control and safety of animal products for human consumption.

Key words: ractopamine, clenbuterol, beta-agonists, enzyme immunoassay method, repeatability, precision.

Введение. Одним из международных широко обсуждаемых вопросов обеспечения безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов является применение в животноводстве гормональных препаратов, в том числе бета-адреномиметиков. Данная группа препаратов стимулирует рост, вызывает снижение массы жировой ткани и гипертрофию мышечных волокон, что в конечном итоге приводит к получению постного мясного сырья. Особое внимание уделяется применению рактопамина и кленбутерола, обладающих избирательным действием к бета-адренорецепторам [1, 2].

Рактопамин с 1999 г. утвержден Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов США, с 2003 г. Агенством по инспекции пищевых продуктов Канады в качестве кормовой добавки для промышленного животноводства крупного рогатого скота, а в 2005 г. — для промышленного свиноводства, поскольку увеличивает прирост массы тела на 10% и снижает потребность в кормах на 6%. Использование стимуляторов роста разрешено в 24 странах, включая США, Канаду, Австралию, Новую Зеландию, Бразилию, но запрещено в 160 странах, среди которых Евросоюз, Китай, Россия. Директива Евросоюза 96/22/ЕС содержит общий запрет на использование агонистов бета-адреномиметиков [3]. В Китае за последние 10 лет зарегистрировано 17 случаев отравления продуктами, содержащими бета-адреностимуляторы, в результате которых пострадало более 1000 человек [4]. В Россию с 7 декабря 2012 г. запрещен импорт мясных продуктов, содержащих остаточные количества бета-адреномиметиков, а лекарственные препараты на их основе не включены в «Реестр лекарственных средств и кормовых добавок, зарегистрированных к применению на территории Российской Федерации» [1]. В Республике Беларусь действует постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия от 16 декабря 2005 г. № 78, согласно которому продукты, поставляемые в другие страны, должны быть полностью свободны от остатков бета-адреностимуляторов [5].

Побочными эффектами применения бета-адреномиметиков для человека являются: тахикардия, мышечный тремор, гипокалемия, тахифилаксия, чувство беспокойства, головные боли, повышение артериального давления и т. д. Все это делает особенно опасным потребление мяса, содержащего остатки бета-адреностимуляторов людьми, страдающими сердечно-сосудистыми заболеваниями [6].

Объединенная программа ФАО/ВОЗ установила максимально допустимый уровень рактопамина 0,1 мкг/кг для мяса свиней и крупно-

го рогатого скота; 0,04 мг/кг для печени свиней и крупного рогатого скота и 0,09 мг/кг для почек свиней и крупного рогатого скота [7].

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что для определения бета-адреностимуляторов в продуктах применяют: ионно-обменную, газовую, иммунно-аффинную, высокоэффективную жидкостную хроматографии [5, 8–9]. Однако высокая стоимость проведения исследований и обслуживания оборудования, трудоемкость и длительность пробоподготовки ограничивает широкое применение данных методов. Кроме того, известный радиоиммунологический метод определения гормонов имеет недостатки: ограниченный срок жизни радиоактивной метки, высокая вероятность загрязнения окружающей среды [8]. Согласно имеющимся в научной литературе сведениям, иммуноферментный метод обладает высокой скоростью постановки анализа и простотой регистрации данных [9], поэтому наиболее перспективным является применение данного метода.

Основная часть. Цель данной работы — разработка методики измерения содержания бета-адреностимуляторов (кленбутерола и рактопамина) в мясной и молочной продукции методом иммуноферментного анализа. Объекты исследования — говядина мороженая кусковая, печень говяжья, молоко.

Для испытаний использовали фотометр микропланшетный EL×800. Схема измерения содержания бета-адреностимуляторов представлена на рисунке. Для оценки характеристик методики определяли повторяемость и промежуточную прецизионность. Близость между результатами исследований, полученных в условиях повторяемости (одна и та же лаборатория, один испытатель, одно и то же оборудование и реагенты, испытания в течение короткого промежутка времени) оценивали по СТБ ИСО 5725-2 п. 7, СТБ ИСО 5725-3 п. 8.2, СТБ ИСО 5725-4 п. 5 [10–12]. Оценка показателей промежуточной прецизионности проводилась в соответствии с СТБ ИСО 5725-6-2002 [13].

Результаты оценки характеристик методики и исследований содержания кленбутерола и рактопамина иммуноферментным методом представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Содержание бета-адреностимуляторов

Гормон	Продукция	Содержание, нг/кг	МДУ, мкг/кг
Кленбутерол	Мясо	0,5	0,1
	Молоко	0,2	—
Рактопамин	Мясо	0,4	0,1
	Печень	0,5	0,04

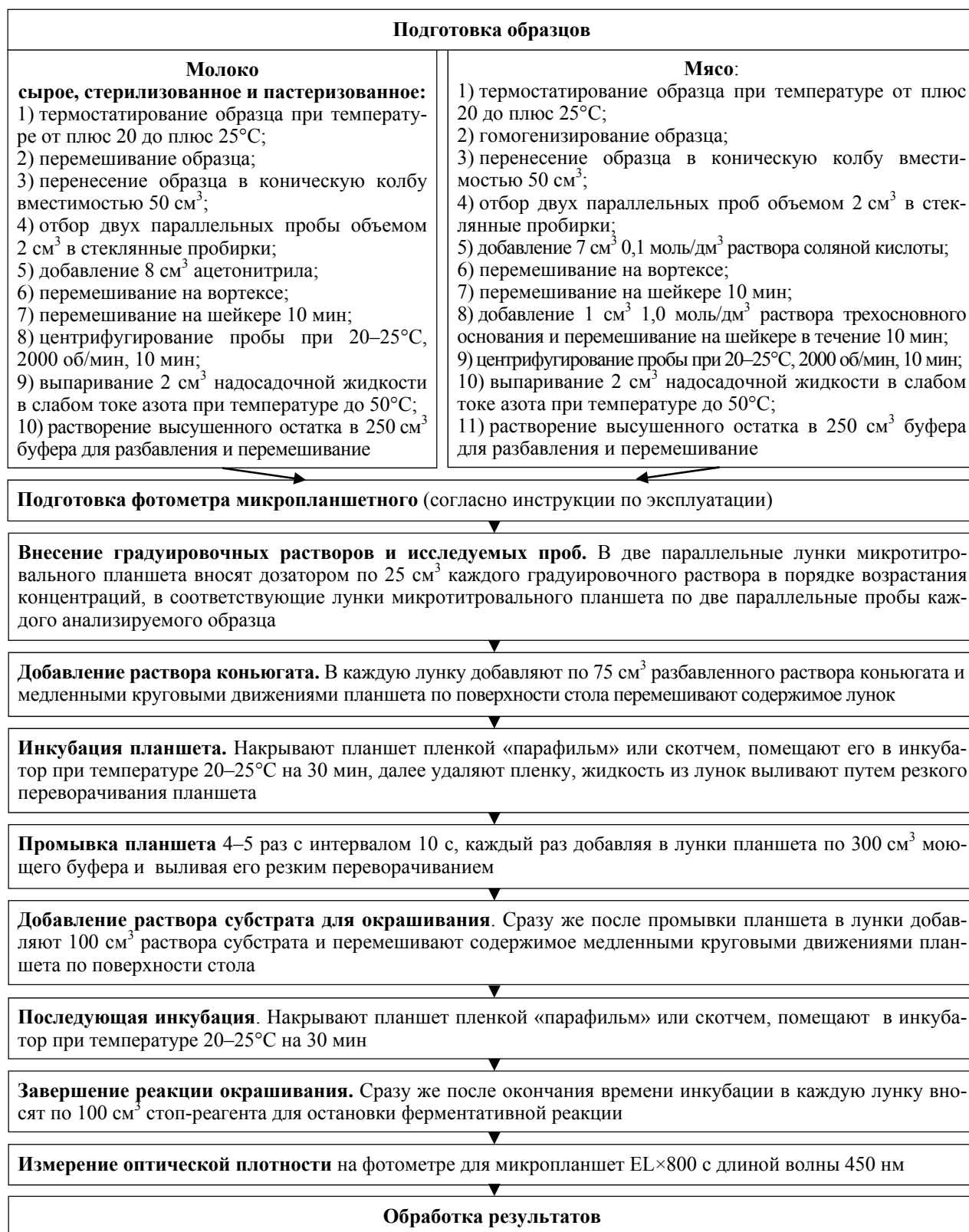


Схема измерения остатков бета-адреностимуляторов

Как видно из представленных данных в табл. 1, содержание гормонов в продуктах не превысило допустимые уровни. Согласно данным, приведенным в табл. 2, при определении содержания кленбутерола СКО повторяемости образцов го-

вядины S_r составило 0,8%, молока – 0,7%, а СКО промежуточной прецизионности говядины S_R – 1,0%, молока – 0,9%. Предел промежуточной прецизионности определения кленбутерола для говядины был 2,9%, молока – 2,6%.

Таблица 2

Основные характеристики методики определения содержания бета-адреностимуляторов

Гормон	Продукция	Диапазон измерений, нг/кг	Относительное стандартное отклонение		Стандартная неопределенность u , нг/кг	Расширенная стандартная неопределенность U , нг/кг, $K = 2$, $P = 95\%$
			повторяемости S_r , %	промежуточной прецизионности S_R , %		
Кленбутерол	Мясо	От 0,02 до	0,8	1,0	0,5	0,1
	Молоко	2000,00 включ.	0,7	0,9	0,5	0,1
Рактопамин	Мясо	От 0,02 до	0,3	0,8	0,2	0,6
	Печень	8100,00 включ.	0,4	0,9	0,4	1,6

Расширенная стандартная неопределенность измерений кленбутерола, рассчитанная по альтернативному методу, как для говядины, так и для молока составила 0,1 нг/кг при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Результаты определения содержания рактопамина показали, что СКО повторяемости образцов говядины кусковой S_r – 0,3%, печени – 0,4%, а СКО промежуточной прецизионности говядины S_R – 0,8%, молока – 0,9%. Расширенная стандартная неопределенность измерений рактопамина при доверительной вероятности $P = 0,95$ для говядины кусковой – 0,6 нг/кг, для молока – 1,6 нг/кг.

Заключение. Проведенные экспериментальные исследования позволили установить основ-

ные метрологические характеристики (повторяемость и промежуточную прецизионность, расширенную стандартную неопределенность) измерения бета-адреностимуляторов иммуноферментным методом. Данные статистической обработки полученных результатов легли в основу разработки методики определения содержания бета-адреномиметиков в мясной и молочной продукции методом иммуноферментного анализа с использованием фотометра микропланшетного EL×800. Эта методика может быть широко использована для контроля качества и безопасности продукции животноводства в сельском хозяйстве, в пищевой промышленности и медицине, а также в научно-исследовательских целях.

Литература

1. Данилевская Н., Дельцов А., Субботин В. К вопросу об использовании рактопамина в промышленном животноводстве // Ветеринария сельскохозяйственных животных. 2014. № 5. С. 12–17.
2. Smith D. J., Shappell N. W. Technical note: epimerization of ergopeptine alkaloids in organic and aqueous solvents // J. Anim. Sci. 2002. No. 80. P. 1616–1622.
3. Commission of the European Communities. 1996. Commission decision 1996/23/EC // Off. J. Eur. Commun. L125. No. 10. P. 3–15.
4. Wang P., Yang L., Wang R. Determination of β_2 -agonists in porcine urine by molecularly imprinted solid phase extraction followed ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection // Analytical Letters. 2013. No. 46. P. 734–744.
5. Об утверждении Правил осуществления контроля за содержанием вредных веществ и их остатков в живых животных и продукции животного происхождения при экспорте их в страны Европейского Союза: постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь от 16 декабря 2005 г. № 78. Минск, 2005. 35 с.
6. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Издательство Новая Волна, 2010. 1216 с.
7. Codex Alimentarius Commission. Maximum Residue Limits for Veterinary Drugs in Foods Updated as at the 35th Session of the Codex Alimentarius Commission / ФАО; ВОЗ. July, 2012. P. 1–40.
8. Резников А. Г. Методы определения гормонов: справ. пособие. Киев, 1980. 400 с.
9. Галкин А. В., Комаров В. И., Иванова Е. А. Иммуноферментный метод экспресс-контроля продовольственного сырья и пищевых продуктов на содержание потенциально опасных химических соединений // Хранение и переработка сельхозсырья. 1998. № 5. С. 21–24.
10. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений: СТБ ИСО 5725-2-2002. Введ. 01.03.2007. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: БелГИСС, 2002. 56 с.
11. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений: СТБ ИСО 5725-3-2002. Введ. 01.03.2007. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: БелГИСС, 2002. 30 с.
12. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений: СТБ ИСО 5725-4-2002. Введ. 01.03.2007. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: БелГИСС, 2002. 37 с.

13. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике: СТБ ИСО 5725-6-2002. Введ. 01.03.2007. Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: БелГИСС, 2002. 48 с.

References

1. Danilevskaya N., Deltsov A., Subbotin V. To a question about the use of ractopamine in animal industry. *Veterinariya sel'skokhozyaystvennykh zhivotnykh* [Veterinary farm animals], 2014, no. 5, pp. 12–17 (in Russian).
2. Smith D. J., Shappell. N. W. Technical note: epimerization of ergopeptine alkaloids in organic and aqueous solvents. *J. Anim. Sci.*, 2002, no. 80, pp. 1616–1622.
3. Commission of the European Communities. 1996. Commission decision 1996/23/EC. *Off. J. Eur. Commun*, L125, no. 10, pp. 3–15.
4. Wang P., Yang L., Wang R. Determination of β_2 -agonists in porcine urine by molecularly imprinted solid phase extraction followed ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *Analytical Letters*, 2013, no. 46, pp. 734–744.
5. Decree of the Ministry of Agriculture and Food of the Republic of Belarus of December 16, 2005 no. 78 “On approval of rules to monitor the content of harmful substances and their residues in live animals and animal products while exporting them to the European Union”. Minsk, 2005. 35 p. (in Russian).
6. Mashkovskiy M. D. *Lekarstvennye sredstva* [Drugs]. Moscow, New Wave Publ., 2010. 1216 p.
7. Codex Alimentarius Commission. Maximum Residue Limits for Veterinary Drugs in Foods Updated as at the 35th Session of the Codex Alimentarius Commission. July, 2012, pp. 1–40.
8. Reznikov A. G. *Metody opredeleniya gormonov: spravochnoe posobie* [Methods for determination of hormones. Reference manual]. Kiev, 1980. 400 p.
9. Galkin A. V., Komarov V. I., Ivanova E. A. ELISA express control of food raw materials and food products for the maintenance of potentially hazardous chemicals. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya* [Storage and processing of agricultural raw materials], 1998, no. 5, pp. 21–24 (in Russian).
10. STB ISO 5725-2-2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. Minsk, The State Committee for Standardization of Belarus, BelGISS Publ., 2002. 56 p. (in Russian).
11. STB ISO 5725-3-2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method. Minsk, The State Committee for Standardization of Belarus, BelGISS Publ., 2002. 30 p. (in Russian).
12. STB ISO 5725-4-2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 4: Basic methods for determining the correctness of a standard measurement method. Minsk, The State Committee for Standardization of Belarus, BelGISS Publ., 2002. 37 p. (in Russian).
13. STB ISO 5725-5-2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6: Use in practice of accuracy values. Minsk, The State Committee for Standardization of Belarus, BelGISS Publ., 2002. 48 p. (in Russian).

Информация об авторах

Никитенко Анастасия Николаевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры физико-химических методов сертификации продукции. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dennast9@mail.ru

Карницкая Наталья Валентиновна – младший научный сотрудник. Институт мясо-молочной промышленности (220075, г. Минск, пр. Партизанский, 172, Республика Беларусь). E-mail: karnn@mail.ru

Клапкова Виктория Александровна – младший научный сотрудник. Институт мясо-молочной промышленности (220075, г. Минск, пр. Партизанский, 172, Республика Беларусь). E-mail: klapk@mail.ru

Information about the authors

Nikitenko Anastasia Nikolaevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Physical-Chemical Methods of Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dennast9@mail.ru

Karnickaya Natalia Valentinovna – Junior Researcher. Institute of Meat and Dairy Industry (172, Partizansky Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karnn@mail.ru

Klapkova Victoria Alexandrovna – Junior Researcher. Institute of Meat and Dairy Industry (172, Partizansky Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: klapk@mail.ru

Поступила 23.02.2016

УДК 637.344:664.66

О. В. Кочубей-Литвиненко, Е. А. Билык

Национальный университет пищевых технологий

**ХРАНИМОСПОСОБНОСТЬ СУХОЙ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ,
ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ ОБРАБОТКИ,
И ЕЕ ПРИМЕНЕНИИ В ХЛЕБОПЕЧЕНИИ**

Статья посвящена исследованию функционально-технологических свойств и стабильности качества при хранении сухой молочной сыворотки, полученной с использованием электроискровой обработки сырья, а также использованию ее в технологии хлебобулочных изделий. Результаты исследований представлены в сравнительном аспекте с показателями сухой сыворотки, изготовленной с применением различных методов обработки сырья. Установлено, что проведение электроискровой обработки способствует обогащению сыворотки магнием и марганцем. Отмечено, что физико-химические показатели нового продукта отвечали требованиям нормативной документации. Прогнозирование стабильности качества и изучение поведения сухой сыворотки при хранении проводили с учетом разницы температур хранения (T) и стеклования (T_g). Наибольшее значение T_g ($T_g = +18,5^\circ\text{C}$) и, соответственно, наименьшая разность температур $[T - T_g]$ были отмечены у сухой сыворотки, обогащенной магнием и марганцем, что свидетельствует в пользу ее стабильности при хранении. Доказано положительное влияние использования 5% к массе муки обогащенной сыворотки на физико-химические и органолептические показатели качества хлеба пшеничного, а именно: увеличивается удельный объем и удлиняется срок сохранения изделиями свежести. Актуальность представленных исследований заключается в расширении ассортимента сухой молочной сыворотки и улучшителей для хлебобулочных изделий.

Ключевые слова: сухая молочная сыворотка, пшеничный хлеб, электроискровая обработка, стабильность при хранении.

O. V. Kochubei-Lytvynenko, E. A. Bilyk

National University of Food Technologies

**STORABILITY OF THE WHEY POWDER, OBTAINED USING
ELECTRO SPARK PROCESSING, AND ITS USE IN BAKERY**

The article investigates the functional and technological properties and quality of the storage stability of whey powder prepared using electro spark processing of raw materials, as well as its use in bakery technology. The research results are presented in a comparative perspective with indicators of whey powder manufactured using various materials processing methods. It has been established that the conduct of electro spark processing contributes to the enrichment of whey magnesium and manganese. It is noted that the physico-chemical characteristics of the new product meet the requirements of regulatory documents. Prediction of the quality and stability study of the behavior of whey powder was carried out during storage taking into account differences storage temperatures (T) and glass transition (T_g). The greatest value of T_g ($T_g = +18,5^\circ\text{C}$) and, respectively, the lowest temperature difference $[T - T_g]$ were observed in whey powder enriched in magnesium and manganese, which favors its storage stability. The positive impact of the use of 5% by weight of flour enriched with whey on the physico-chemical and organoleptic parameters of quality of wheat bread, namely: increasing the specific volume and longer term preservation of fresh products. The relevance of submitted research is to expand the range of whey powder and improvers for bakery products.

Key words: whey powder, wheat bread, electro spark processing, storage stability.

Введение. Нехватка сырьевых ресурсов, вопросы экологии вынуждают производителей молочной продукции к рациональному использованию ценного вторичного молочного сырья. Поэтому на протяжении последних лет интерес предприятий молочной промышленности к переработке молочной сыворотки имеет стойкую положительную динамику.

В странах с высокоразвитой молочной промышленностью переработка сыворотки направлена, в первую очередь, на производство продуктов питания. В последние годы неизменно высокими остаются объемы производства сухой

деминерализованной сыворотки, которая отличается от обычной более низким содержанием золы, титруемой кислотностью и приятным сладковатым привкусом. Потребность в сухой деминерализованной сыворотке существенно возросла у предприятий, которые изготавливают мороженое, молочные, мясные, хлебобулочные, кондитерские и другие виды пищевых продуктов.

Молочная сыворотка при производстве хлебобулочных изделий играет роль активатора микрофлоры и интенсификатора процесса тестоприготовления, к тому же ее внесение повышает пищевую ценность готовых изделий,

способствует экономии сырьевых ресурсов и продлению свежести хлебобулочных изделий [1].

В зависимости от способа производства степень деминерализации сыворотки составляет от 25 до 90%. Известно, что при обессоливании наиболее интенсивно удаляются одновалентные ионы (K^+ , Na^+ , Cl^-), обуславливающие вкусовые свойства сыворотки. С повышением уровня обессоливания удаляются анионы фосфорной и лимонной кислот, что, в свою очередь, приводит к диссоциации комплексов и удалению двухвалентных катионов кальция и магния [2–4]. При электродиализе также не сколько снижается содержание марганца [2, 4].

Известно, что магний и марганец являются ценными минеральными элементами, необходимыми для функционирования организма человека. Они входят в состав многих ферментов, которые подключаются к обменным процессам [5]. Кроме того, они не только наделяют пищевые продукты функциональными свойствами, но и играют существенную технологическую роль. Например, способны активизировать и стабилизировать действие ферментов дрожжевой клетки [6], способствуют росту молочнокислой микрофлоры [7].

Исходя из вышеизложенного, сухая молочная сыворотка, обогащенная частицами магния и марганца в биодоступной форме, имеет хорошие перспективы как ценный компонент хлебобулочных изделий, способный улучшить их качество. Поэтому наравне с удалением нежелательных, с технологической точки зрения, одновалентных ионов (K^+ , Na^+ , Cl^-) интерес представляет целевое обогащение сыворотки магнием и марганцем.

Предварительными исследованиями установлено, что пополнить содержание Mg и Mn и обогатить молочную сыворотку ценными минеральными элементами можно в процессе объемного электроискрового диспергирования токопроводящих гранул металлов в ее среде [8]. Образование органических соединений металлов с компонентами молочной сыворотки будет способствовать повышению их биологической доступности, так как именно в такой химической форме магний и марганец функционируют в организме человека.

Эффективность использования сухой сыворотки в хлебопечении определяется ее составом, свойствами и хранимостью, поэтому важным этапом научных исследований является определение функционально-технологических свойств и стабильности качества в процессе хранения сухой сыворотки и хлебобулочных изделий, изготовленных с ее использованием.

Целью данной работы было исследование функционально-технологических свойств и стабильности качества сухой сыворотки, вырабо-

танной с использованием электроискровой обработки (ЭИО); изучение влияния данной сухой сыворотки на качество хлебобулочных изделий.

Для достижения поставленной цели решали такие задачи:

- определение свойств сухой сыворотки, обогащенной магнием и марганцем вследствие электроискровой обработки;
- проведение сравнительного анализа полученных результатов со свойствами сухой сыворотки, выработанной из деминерализованного и недеминерализованного сырья;
- изучение стабильности качества сухого продукта при хранении;
- исследование влияния разных видов сухой сыворотки на технологический процесс и качество хлебобулочных изделий.

Исследовали такие виды сухой молочной сыворотки: сухую подсырную сыворотку; сухую деминерализованную сыворотку; сухую сыворотку, обогащенную частицами магния и марганца в процессе электроискровой обработки.

Сухую подсырную сыворотку (далее – СМС) изготавливали по традиционной технологии распылительной сушкой.

Сухую деминерализованную сыворотку получали путем обессоливания подсырной сыворотки на нанофильтрационной (НФ) («GEA», Дания) или электродиализной (ЭД) («MEGA», Чехия) установках с последующей распылительной сушкой. Степень деминерализации сыворотки составляла 40%.

Особенностью получения сухой молочной сыворотки, обогащенной частицами магния и марганца, было проведение электроискровой обработки (ЭИО) деминерализованной сыворотки. Обработку осуществляли на экспериментальном технологическом комплексе [8] при таких параметрах: напряжение зарядки конденсатора – (75 ± 5) В; емкость конденсатора – 100 мкФ; промежуток между гранулами соответствующих металлов – до 0,1 мм; частота импульсов – 0,2–2,0 кГц; экспозиция – 60 с для магниевой электродной системы и 30 с для марганцевой.

В работе применялись стандартные и специальные методы оценки органолептических, физико-химических, физико-механических и функционально-технологических свойств сухой молочной сыворотки и хлеба пшеничного. Для определения различных характеристик объектов исследования использовали действующую нормативную документацию, методы математической и статистической обработки данных.

Основная часть. Под функционально-технологическими свойствами сухих продуктов подразумевали широкий комплекс свойств, обуславливающих их поведение при переработке, транспортировке и хранении.

Содержание металлических элементов определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAS-1N (Carl-Zeiss Jena, Германия). Средний размер частиц сухих продуктов определяли на анализаторе дисперсности частиц Malvern Instruments (Великобритания).

Показатель активности воды (A_w) измеряли на приборе Hygrolab-2 (Rotronic, Швейцария) при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Степень слеживания определяли методом, описанным J. Pisecky [9].

Сравнительный анализ основных показателей сухой молочной сыворотки, изготовленной с использованием различных способов обработки сырья, представлен в табл. 1.

Результаты исследований свидетельствуют об отсутствии негативного влияния электроискрового процесса на качественные показатели сухой сыворотки. Напротив, наравне с увеличением содержания магния и марганца наблюдалось снижение индекса растворимости, уменьшение степени слеживания.

Установлено, что сухая молочная сыворотка, обогащенная магнием и марганцем вследствие электроискровой обработки, по физико-химическим показателям соответствовала требованиям действующих нормативных документов.

Следует отметить, что кроме стабильности к слеживанию частиц образцы сухой молочной сыворотки, изготовленной с использованием электроискровой обработки, положительно отличались от других объектов исследования отсутствием признаков неферментативного потемнения. Они характеризовались наивысшей степенью белизны, которая практически не снижалась при хранении в течение 8 месяцев при температуре $(18 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности не более 80%. Остальным образцам было присуще снижение показателя белизны на 10,5–13,7 усл. ед. в зависимости от вида продукта. Потеря белизны говорит о протекании реакции Майяра, кото-

рая, как известно, не замедляется даже при низком содержании влаги в отличие от других биохимических процессов.

Для продуктов длительного хранения, к которым относятся сухие концентраты из молочной сыворотки, важно объективно и достоверно прогнозировать скорость изменения качественных показателей в процессе хранения. Порча сухих продуктов обусловлена химическими, биохимическими и/или физическими изменениями, в том числе миграцией или потерей влаги, способной привести к слеживанию продукта; ферментативным и неферментативным реакциям, проявляющимся в потемнении продукта (потере белизны) и пр.

В последнее время наравне с понятием активности воды для прогнозирования хранимособности пищевых продуктов широко используется концепция стеклования [10]. Стабильность продукта при хранении базируется на предположении, что он поддерживается в стеклообразном состоянии.

При температурах выше температуры стеклования (T_g) вследствие увеличения молекулярной подвижности и уменьшения вязкости продукта могут проходить процессы окисления, кристаллизации и рекристаллизации, повышение адгезивных свойств, приводящее к изменениям в химическом и физическом состоянии, налипанию частиц на твердую поверхность и слеживанию продукта. Скорость этих изменений определяется разностью между температурой хранения продукта (T) и стеклования (T_g) [10–12]. Известно, что чем меньше разность $[T - T_g]$, тем лучше сохраняется продукт [12]. Температуру стеклования (T_g) определяли в Институте технической теплофизики НАН Украины с помощью дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСК-2М (Россия), оснащенного компьютерной программой сбора и обработки информации ThermCap, написанной на языке программирования Delphi.

Таблица 1

Показатели качества сухой молочной сыворотки, полученной с использованием различных способов обработки

Показатели	СМС	СМС, полученная с использованием		
		ЭД	НФ	НФ и ЭИО
Массовая доля влаги, %	5,0	3,6	3,0	2,2
Содержание Mg, г/кг	0,94	0,90	0,93	2,9
Содержание Mn, мг/кг	1,4	0,91	1,1	12,9
Титруемая кислотность, °Т	20,0	11,0	12,0	10,0
Индекс раст-воримости, см ³	0,8	0,2	0,3	0,1
Показатель активности воды (A_w), усл. ед.	0,312	0,245	0,196	0,130
Насыпная плотность, г/см ³	$0,544 \pm 0,02$	$0,611 \pm 0,01$	$0,429 \pm 0,02$	$0,376 \pm 0,01$
Насыпная плотность с уплотнением, г/см ³	$0,715 \pm 0,03$	$0,731 \pm 0,01$	$0,533 \pm 0,02$	$0,499 \pm 0,02$
Средний размер частиц, мкм	74,0	79,7	60,3	63,6
Степень слеживания, %	24,6	17,3	16,4	2,2
Белизна, усл. ед.	72,8	87,8	90,6	97,4

Образцы сначала охлаждали до -50°C со скоростью 16 К/мин. По ДСК-кривым, полученным при нагревании образцов со скоростью 16 К/мин с -50 до $+35^{\circ}\text{C}$, определяли температуру стеклования как среднее значение температурного интервала стеклоперехода.

Учитывая вышеизложенное, в данной работе прогнозирование стабильности качественных показателей и изучение поведения сухой сыворотки при хранении проводили с учетом разницы температур $[T - T_g]$.

Для объектов исследования были получены ДСК-кривые нагревания, по которым определяли температуру стеклования (табл. 2).

Таблица 2

Влагосодержание и температура стеклования образцов сухой молочной сыворотки

Показатели	СМС	СМС, полученная с использованием		
		ЭД	НФ	НФ и ЭИО
Влагосодержание, г/г сух. в.	0,055	0,042	0,044	0,031
T_g , $^{\circ}\text{C}$	+13,0	+6,5	-3,0	+18,5
$[T - T_g]$, $^{\circ}\text{C}$	+7,0	+13,5	+23,0	+1,5

Полученные результаты свидетельствовали об отличии температур стеклования исследуемых образцов. Отмечено, что при нормированных в Украине режимах хранения (от 0 до 20°C) все образцы сухой сыворотки за исключением продукта, изготовленного с использованием ЭИО, находятся преимущественно в резиноподобном состоянии, что может негативно отразиться на стабильности продукта при хранении. Данное предположение подтверждено результатами определения степени слеживания продукта и показателями белизны (табл. 1).

Дальнейшие исследования были посвящены изучению целесообразности использования сухой сыворотки, выработанной с использованием различных методов обработки сырья, в технологии хлебобулочных изделий, в частности хлеба пшеничного. СМС дозировали в количестве 5% от массы муки согласно рекомендациям [1].

Количество и качество клейковины является главной предпосылкой производства хлебоу-

лочных изделий высокого качества. В связи с этим целесообразно исследовать влияние различных видов СМС на данные показатели (табл. 3).

Установлено, что в случае использования СМС уменьшается количество клейковины, за исключением СМС, обогащенной магнием и марганцем, при добавлении которой это значение почти не меняется.

Внесение СМС всех видов положительно влияет на цвет клейковины и не влияет на эластичность. Наблюдается повышение гидратационной способности, положительное влияние на упругость клейковины независимо от вида сыворотки, что подтверждается растяжимостью клейковины. Полученные результаты исследований позволяют сделать вывод: если мука содержит удовлетворительно крепкую клейковину, то использование СМС способствует уменьшению ее упругости, увеличению растяжимости и улучшению эластичности, а также гидратационной способности, что, в свою очередь, приведет к увеличению удельного объема хлебобулочных изделий и увеличению связанной влаги в изделиях.

Для подтверждения выдвинутых предположений необходимо исследовать водопоглотительную способность муки и смеси муки с опытными образцами СМС на приборе Farinograf (Brabender, Германия). Установлено, что внесение всех рассмотренных видов СМС увеличивает водопоглотительную способность на 1,2–3,5% и, как следствие, возрастает выход хлебобулочных изделий.

Положительное влияние обработанной сыворотки на хлеб пшеничный наглядно продемонстрировано на рисунке.



1 2 3 4 5

Влияние сухой сыворотки, выработанной с использованием разных методов обработки сырья, на качество хлеба:

1 – без сыворотки (контроль); 2 – с СМС;
3, 4, 5 – с СМС, выработанной с использованием ЭД, НФ и ЭИО соответственно

Таблица 3

Количество и качество клейковины с внесением сухой молочной сыворотки

Показатели	Мука без добавок	СМС	СМС, полученная с использованием		
			ЭД	НФ	НФ и ЭИО
Цвет	светлый	светло-кремовый			
Эластичность	хорошая				
Количество клейковины, %	32,2	28,5	29,4	29,4	31,8
Количество сухой клейковины, %	10,8	8,9	9,2	9,5	10,4
Упругость на приборе ИДК, усл. ед.	68,3	74,2	72,4	70,2	73,1
Растяжимость, см	12,0	14,5	14,0	13,0	14,0
Гидратационная способность. %	218.6	242.2	235.6	222.3	241.7

Таблица 4

Влияние сухой молочной сыворотки на качество теста и хлеба

Показатель качества хлеба	Хлеб				
	контроль (без добавок)	СМС	СМС, полученная с использованием		
			ЭД	НФ	НФ и ЭИО
<i>Тесто</i>					
Массовая доля влаги, %	45,0				
Титруемая кислотность, град:					
начальная	1,6	1,8	1,8	1,8	1,8
конечная	2,0	2,4	2,4	2,4	2,4
Продолжительность брожения, мин	60				
Продолжительность расстойки, мин	45	42	42	42	38
Расплавимость шарика теста, мм	98	126	112	115	124
Газообразование при брожении и расстойке, см ³ /100 г	296	312	306	310	326
<i>Хлеб</i>					
Пористость, %	72	73	73	73	74
Кислотность, град	1,4	1,8	1,6	1,6	1,6
Удельный объем, см ³ /100 г	320	336	332	334	348
Формостокость	0,39	0,37			0,38
Степень свежести, %	36	59	62	61	64
Комплексный показатель качества	89,2	92,1	91,4	91,8	95,3

Показатели качества теста и хлеба с опытными образцами сыворотки представлены в табл. 4.

Установлено, что в случае внесения СМС повышалась кислотность теста по сравнению с контролем. Это наблюдалось в течение всего времени брожения. Отмечено, что использование всех исследуемых образцов сыворотки интенсифицирует брожение, о чем свидетельствует большее накопление диоксида углерода как на стадии брожения, так и во время его расстойки. Это связано с обогащением теста питательными веществами, необходимыми для жизнедеятельности дрожжей. Активизация дрожжей в тесте с СМС приводит к сокращению продолжительности расстойки. Внесение СМС увеличивает расплывание шарика теста, подтвержденное увеличением растяжимости клейковины, очевидно, за счет влияния лактозы на белково-протеиновый комплекс.

Расчет комплексного показателя качества засвидетельствовал высокие результаты для всех образцов хлеба с СМС, при этом наивысшее значение было отмечено в продукте с СМС, обогащенной магнием и марганцем.

О степени черствения делали заключение по изменению структурно-механических свойств мякиша. Определяли общую деформацию мякиша через 72 ч хранения. Как свидетельствуют полученные данные, в хлебе с СМС всех видов почти вдвое улучшалась общая деформация мякиша, вследствие чего увеличивалась длительность свежести хлебобулочных изделий.

Закключение. Проведенная работа дает основание утверждать, что использование электроискровой обработки в технологии сухой молочной сыворотки позволяет получить продукт, обогащенный ценными минеральными элементами и характеризующийся высокими функционально-технологическими свойствами и их стабильностью при хранении.

Введение в рецептуру хлеба 5% к массе муки СМС и СМС, обогащенной магнием и марганцем, улучшает качество теста и хлеба из пшеничной муки, а именно: увеличивает удельный объем, удлиняет срок сохранения свежести, что подтверждается наибольшим значением комплексного показателя качества.

Литература

1. Дробот В. І. Технологія хлібопекарського виробництва. Київ: Логос, 2002. 365 с.
2. Храмцов А. Г. Феномен молочной сыворотки. СПб.: Профессия, 2011. 804 с.
3. Обработка молочного сырья мембранными методами / И. А. Евдокимов [и др.] // Молочная промышленность. 2012. № 2. С. 34–37.
4. Гондар О. П., Романчук І. О. Зміна мінерального складу сухої молочної сироватки за різних методів оброблення // Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. 2015. № 1 (89), т. 1. С. 94–99.
5. Спиричев В. Б., Шатнюк Л. Н., Позняковский В. М. Обогащение пищевых продуктов витаминами и минеральными веществами. Наука и технология. Новосибирск: Сиб. универ. изд-во, 2005. 548 с.
6. Чурилина Н. В., Матвеева И. В., Юдина Т. А. О влиянии добавок минеральных солей и фосфолипидов на качество хлеба // Хлебопечение России. 2004. № 3. С. 24–26.

7. Кантере В. М. Теоретические основы технологии микробиологических производств: учеб. пособие. М.: Агропромиздат, 1990. 271 с.
8. Способ обогащения молочной сыворотки коллоидными частицами биогенных металлов Mg и Mn, перспективы ее использования / О. В. Кочубей-Литвиненко [и др.] // Пищевая промышленность: наука и технологии. 2015. № 3 (29). С. 36–42.
9. Pisecky J. Handbook of milk powder manufacture. Copenhagen: Niro A/S, 1997. 261 p.
10. Schwartzberg H. G., Hartel R. W. Physical chemistry of foods. NY: Marcel Dekker, 1992. 747 p.
11. Roos Y. H. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders // Lait. 2002. No. 82. P. 478–484.
12. Kalichevsky-Dong M. T. The glass transition and microbial stability. Cambridge: Woodhead Publishing, 2000. 53 p.

References

1. Drobot V. I. *Tehnologija hlibopekars'kogo virobniictva* [The technology of bakery production]. Kiev, Logos Publ., 2002. 365 p.
2. Hramtsov A. G. *Fenomen molochnoy syivorotki* [The phenomenon of whey]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2011. 804 p.
3. Evdokimov I. A., Volodin D. N., Golovkina M. V., Zolotaryova M. S., Topalov V. K. Processing raw milk membrane methods. *Molochnaya promyishlennost* [Dairy industry], 2012, no. 2, pp. 34–37 (In Russian).
4. Gondar O. P., Romanchuk I. O. Change of mineral composition of dry whey by different methods of treatment. *Zbirnik naukovih prats Vinnitskogo natsionalnogo agrarnogo universitetu* [Scientific works of Vinnytsia National Agrarian University], 2015, no. 1 (89), vol. 1, pp. 94–99 (In Ukrainian).
5. Spirichev V. B., Shatnyuk L. N., Poznyakovsky V. M. *Obogaschenie pischevyih produktov vitaminami i mineralnymi veshchestvami. Nauka i tehnologiya* [Food fortification with vitamins and minerals. Science and technology]. Novosibirsk, Sib. Univer. Publishing House, 2005. 548 p. (In Russian).
6. Churilina N. V., Matveeva I. V., Yudina T. A. The effect of addition of mineral salts and phospholipase on the quality of bread. *Hlebopechenie Rossii* [Bakery in Russia], 2004, no. 3, pp. 24–26 (In Russian).
7. Cantere V. M. *Teoreticheskie osnovy tehnologii mikrobiologicheskikh proizvodstv* [Theoretical foundations of microbiological production technologies]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1990. 271 p.
8. Kochubey-Litvinenko O. V. [et al.]. Method of enrichment of whey by colloidal particles of magnesium and manganese, prospects of its use. *Pischevaya promyishlennost: nauka i tehnologii* [Food industry: science and technologies], 2015, no. 3 (29), pp. 36–42 (In Russian).
9. Pisecky J. Handbook of milk powder manufacture. Copenhagen, Niro A/S, 1997. 261 p.
10. Schwartzberg H. G., Hartel R. W. Physical chemistry of foods. New York, Marcel Dekker, 1992. 747 p.
11. Roos Y. H. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Lait*, 2002, no. 82, pp. 478–484.
12. Kalichevsky-Dong M. T. The glass transition and microbial stability. Cambridge, Woodhead Publishing, 2000. Pp. 25–53.

Информация об авторах

Кочубей-Литвиненко Оксана Валерьяновна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии молока и молочных продуктов. Национальный университет пищевых технологий (01601, г. Киев, ул. Владимирская, 68, Украина). E-mail: okolit@email.ua

Билык Елена Анатольевна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры технологии хлебопекарных и кондитерских изделий. Национальный университет пищевых технологий (01601, г. Киев, ул. Владимирская, 68, Украина). E-mail: bilyklana@gmail.com

Information about the authors

Kochubei-Lytvynenko Oksana Valer'yanivna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Milk and Dairy Products Technology. National University of Food Technology (68, Volodymyrska str., 01601, Kyiv, Ukraine). E-mail: okolit@email.ua

Bilyk Elena Anatolyevna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Bakery and Confectionary Goods Technology. National University of Food Technology (68, Volodymyrska str., 01601, Kyiv, Ukraine). E-mail: bilyklana@gmail.com

Поступила 15.03.2015

УДК 678.024

Е. З. Хрол, А. Ф. Петрушеня, М. М. Ревяко, Е. П. Пучинская
Белорусский государственный технологический университет

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ОАО «БЕЛЦВЕТМЕТ»

В статье описываются состав, структура, эксплуатационные и технологические характеристики полимерсодержащих отходов, образующихся в результате разделки аккумуляторных батарей в ОАО «Белцветмет». Такие отходы можно разделить на два типа, которые в работе предлагается использовать, соответственно, в качестве полимерной матрицы и наполнителя при получении полимерных композиций. Было выявлено, что образцы композиционных материалов на основе отходов по сравнению с первичным сырьем имеют достаточно высокие эксплуатационные характеристики (прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, прочность при изгибе, модуль упругости при растяжении и изгибе, ударная вязкость, плотность, усадка, водопоглощение). Такие композиты могут использоваться для изготовления изделий технического назначения, к которым не предъявляется жестких требований. Предложенные материалы могут перерабатываться с применением стандартных методов на обычном оборудовании. В работе также подобран режим получения изделий из предложенных полимерных композитов методом литья под давлением и указаны возможные варианты изделий, которые могут получаться из исследуемых материалов. Изготовление композиций из полимерсодержащих отходов позволяет предприятию получать дополнительную прибыль и снижать степень воздействия на окружающую среду.

Ключевые слова: полимерсодержащие отходы, эксплуатационные и технологические характеристики, полимерные композиты, параметры переработки.

E. Z. Khrol, A. F. Petrushenia, M. M. Revyako, E. P. Puchinskaya
Belarusian State Technological University

DEVELOPMENT OF PROCESSING TECHNOLOGY FOR POLYMER WASTE OF JSC “BELTSVETMET”

The article describes the composition, structure, performance and technological characteristics of polymer wastes resulting from cutting of batteries on JSC “Beltsvetmet”. Such wastes can be divided into two types that are encouraged to use as a polymer matrix and a filler, respectively, during polymer composites production. It was revealed that the samples of composite materials based on wastes compared to primary raw materials have a high enough performance (tensile strength, elongation at break, bending strength, tensile and bending module of elasticity, impact strength, density, shrinkage, water absorption). Such composites can be used for the manufacture of products for technical purposes which do not impose stringent requirements. Offered materials can be processed by standard methods on an ordinary equipment. The mode of obtaining products from polymeric composites by injection molding method is also matched in the paper. The products that can come from the materials are proposed. Making of composite materials from polymer wastes allows to the enterprise to get an additional profit and reduce the degree of influence on environment.

Key words: polymer wastes, performance and technological properties, polymeric composites, processing parameters.

Введение. С каждым годом в Республике Беларусь все актуальнее становится проблема вторичного использования различных отходов производства и потребления. Подобные отходы могут применяться в качестве вторичного сырья, что снижает потребность страны в первичных природных ресурсах. Ситуация усугубляется еще

и тем, что во многих случаях такие отходы в Республике Беларусь утилизируются путем захоронения на полигонах, что негативным образом сказывается на состоянии окружающей среды. Используя вторично такие отходы, можно не только достичь экономического эффекта, но и улучшить экологическую ситуацию в стране.

Одним из видов отходов, которые в настоящее время в стране используются неэффективно, являются полимерсодержащие отходы, получаемые в результате разделки аккумуляторных батарей в ОАО «Белцветмет». Часть этих изделий используется в качестве вторичного сырья для формования изделий, в то время как вторая часть чаще всего утилизируется путем захоронения на полигоне. В связи с этим возникает вопрос о возможности более полного использования таких отходов для нужд производства, что позволило бы снизить нагрузку со стороны перерабатывающего предприятия на окружающую среду [1].

Основная часть. В настоящей работе описываются результаты исследования, направленного на разработку эффективной технологии утилизации полимерсодержащих отходов, образующихся в ОАО «Белцветмет» в результате разделки аккумуляторных батарей. На первой стадии работы был определен состав и структура подобных отходов [2]. Полимерсодержащие отходы, образующиеся в ОАО «Белцветмет», можно разделить на два типа:

1) отходы, образующиеся в результате разделки корпусов аккумуляторных батарей (КАБ);

2) отходы, образующиеся в результате разделки внутренней части аккумуляторных батарей (ПОАБ).

Отходы двух указанных типов существенно отличаются по составу и свойствам – КАБ состоят, в основном, из термопластичного полипропилена, в то время как ПОАБ содержат большое количество сшитого, неплавкого ма-

териала. Был сделан вывод о том, что отходы первого типа можно использовать в качестве полимерной матрицы, в то время как отходы второго типа – в качестве наполнителя [2]. В работе были исследованы композиции, сформированные на базе этих компонентов.

В результате проведения исследований было выяснено, что композиции на основе КАБ, содержащие в качестве наполнителя ПОАБ, имеют вполне приемлемые физико-механические характеристики (табл. 1). Подобные композиции потенциально могут использоваться для формования изделий технического назначения, к которым не предъявляется жестких требований [3].

Однако актуальным являлся также вопрос проверки технологических характеристик предлагаемых композиций. В связи с этим в работе были проведены исследования показателей, характеризующих возможность получения из этих материалов изделий методом литья под давлением. Так, в частности, было выявлено, что значение показателя текучести расплава (ПТР) для КАБ составляет $(2,4 \pm 0,08)$ г/10 мин, что соответствует нижней границе для переработки его литьем под давлением. Был сделан вывод о том, что данный материал и композиции на его основе можно перерабатывать методом литья под давлением. В то же время за счет введения в композиции на основе КАБ измельченных отходов ПОАБ вязкость расплава полимера в некоторой степени повышается, в результате чего его становится сложнее переработать указанным методом.

Таблица 1

**Эксплуатационные и технологические свойства композиций,
полученных из полимерсодержащих отходов аккумуляторных батарей**

Показатель	Материал					Полипропилен*
	КАБ	КАБ + 5% ПОАБ	КАБ + 10% ПОАБ	КАБ + 15% ПОАБ	КАБ + 20% ПОАБ	
Насыпная плотность, г/см ³	0,33	–	–	–	–	0,4–0,5
Естественный угол откоса, град.	31,5	–	–	–	–	–
Линейная усадка, %	1,0	–	1,46	–	1,13	1,0–2,5
ПТР, г/10 мин	$2,40 \pm 0,08$	–	–	–	–	–
Плотность, г/см ³	0,92	0,93	0,95	0,98	1,02	0,90–0,91
Предел текучести при растяжении, МПа	24,2	20,3	18,4	18,2	17,1	25–35
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	17,3	18,4	16,0	15,7	15,7	30–32
Модуль упругости, МПа:						
– при растяжении	807	679	670	645	643	1220
– при изгибе	1136	1193	1165	1117	1099	1860
Изгибающее напряжение при изгибе при максимальной нагрузке, МПа	32,7	33,4	31,6	30,2	28,7	50
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²	39,3	46,7	38,0	28,7	27,3	20–40
Коэффициент водопоглощения, %	0,06	–	–	–	0,15	0,09

* Для справки [4].

Экспериментально было выявлено, что методом литья под давлением можно перерабатывать композиции на основе КАБ, содержащие до 20% ПОАБ. При дальнейшем увеличении содержания ПОАБ в полимерной композиции текучесть расплава материала снижается в такой степени, что он теряет способность полностью заполнять формирующую полость.

Широко известно, что технологические параметры процесса формования изделия оказывают существенное влияние на их эксплуатационные характеристики. В связи с этим в работе был проведен анализ оптимальных параметров литья под давлением полимерных композиций, при котором достигаются максимальные деформационно-прочностные характеристики формируемых изделий. Образцы получались из композиций на основе КАБ и ПОАБ (содержание 10 и 20%) на литьевой машине Kuasu 60/20 при различных значениях температуры литья, после чего оценивались физико-механические характеристики этих образцов. Испытания образцов проводились по ГОСТ 11262–80 на тензомере Instron 2020. Результаты таких исследований представлены на рис. 1 и 2.

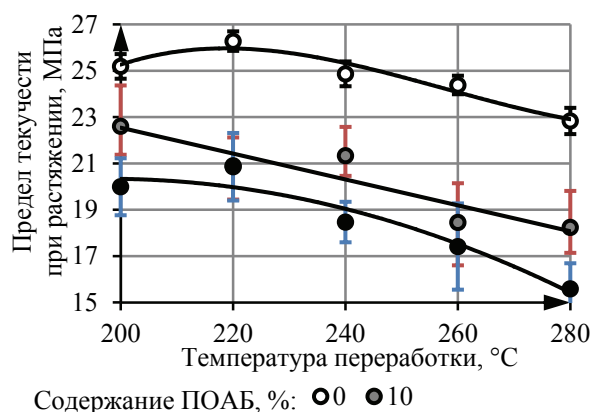


Рис. 1. Зависимость предела текучести при растяжении полимерных композиций от температуры их переработки и содержания в них ПОАБ

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что перерабатывать КАБ и композиции на его основе целесообразно в диапазоне температур от 220 до 240°C, поскольку при таких условиях достигаются максимальные эксплуатационные характеристики получаемых образцов. Такой результат хорошо согласуется с информацией об оптимальном режиме переработки полипропилена, который составляет большую часть КАБ. Кроме того, в работе были проанализированы и другие параметры процесса переработки композиций на основе КАБ и ПОАБ. В табл. 2 приведен полный перечень оптимальных параметров получения изделий из подобных материалов.

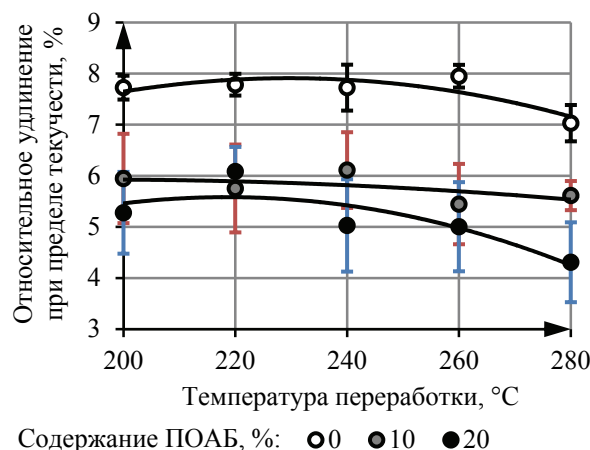


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при пределе текучести при растяжении полимерных композиций от температуры их переработки и содержания в них ПОАБ

Таблица 2

Оптимальные параметры переработки композиций на основе КАБ и ПОАБ методом литья под давлением

Параметр процесса литья под давлением	Значение параметра
Температура литья, °C	220–240
Температура формы, °C	40–60
Давление литья, не менее, МПа	120
Время охлаждения (в зависимости от толщины изделия), с	30–60
Время выдержки под давлением (в зависимости от толщины изделия), с	4–12

Заключение. В ходе работы были выявлены оптимальные режимы изготовления изделий из композиций на основе полимерсодержащих отходов, образующихся в ОАО «Белцветмет» в результате разделки аккумуляторных батарей. Подобные материалы имеют достаточно высокие эксплуатационные и технологические характеристики (прочность при растяжении композиций меньше прочности исходного полипропилена на 5–20%), что позволяет изготавливать из них изделия технического назначения, к которым не предъявляется жестких требований. При необходимости, предложенные композиции могут модифицироваться с целью придания получаемым изделиям каких-то специфических свойств.

Кроме того, за счет целевого использования всех образующихся полимерсодержащих отходов предприятие имеет возможность уменьшать количество отходов, утилизируемых путем захоронения на полигоне, уменьшая тем самым воздействие на окружающую среду и, одновременно, уменьшая затраты на такую утилизацию, достигая дополнительного экономического эффекта.

Данные, полученные в результате проведения исследования, могут использоваться на практике при разработке конструкции и техно-

логических режимов промышленных процессов производства конкретных изделий из полимерных композиционных материалов.

Литература

1. Перспективы использования смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей для формования изделий / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2012. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 3–6.
2. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 74–77.
3. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов, образующихся в ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 78–82.
4. Технические свойства полимерных материалов: учеб.-справ. пособие / В. К. Крыжановский [и др.]. СПб.: Профессия, 2003. 240 с.

References

1. Karpovich O. I., Kalinka A. N., Spiglazov A. V., Melyuh E. P. Perspectives of using mixed polymer waste from accumulators for parts molding. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2012, no. 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 3–6 (In Russian).
2. Karpovich O. I., Revyako M. M., Khrol E. Z., Dubina A. V. Composition and structure of polymer waste at JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 74–77 (In Russian).
3. Karpovich O. I., Narkevich A. L., Khrol E. Z., Petrushenya A. F., Pozhen'ko Ya. I. Physical and mechanical properties of composite materials polymer waste at JSC “Beltsvetmet”. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 4, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 78–82 (In Russian).
4. Kryzhanovskiy V. K., Burlov V. V., Panimatchenko A. D., Kryzhanovskaya Yu. V. *Tekhnicheskiye svoystva polimernykh materialov: uchebno-spravochnoye posobiye* [Technical properties of polymeric materials: training and reference manual]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2003. 240 p.

Сведения об авторах

Хрол Евгений Зенонович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: khrolez@belstu.by

Петрушеня Александр Федорович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: petraf@belstu.by

Ревяко Михаил Михайлович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: revjako@mail.ru

Пучинская Екатерина Петровна – студентка. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Information about the authors

Khrol Evgeniy Zenonovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khrolez@belstu.by

Petrushenia Aliaksandr Fedorovich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: petraf@belstu.by

Revyako Mihail Mihaylovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: revjako@mail.ru

Puchinskaya Ekaterina Petrovna – student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Поступила 09.02.2016

УДК 628.356+574.64

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

ДЕКОНТАМИНАЦИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД И МЕТОДЫ ЕЕ КОНТРОЛЯ

В статье рассмотрена проблема обеззараживания осадков городских сточных вод (ОСВ) и контроля их безопасности. Проведена оценка эффективности обеззараживания ОСВ при их CaO и СВЧ обработке с помощью методов определения общего количества колиформных бактерий, термотолерантных колиформных бактерий, мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (МАФАНМ), яиц гельминтов. Показано, что СВЧ обработка ОСВ при удельных энергетических затратах $0,1 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ снижает содержание санитарно-показательных микроорганизмов, яиц гельминтов до нормируемых значений и позволяет использовать нетоксичные осадки в качестве удобрений. В работе предложен биокалориметрический экспресс-метод оценки обеззараживания осадков сточных вод и определения их безопасности, сокращающий трудоемкость и длительность анализов. Сравнительная оценка эффективности деконтаминации ОСВ при химической и физической обработке показала, что показатель МАФАНМ и тепловыделение клеток хорошо коррелируют между собой. Это позволяет сократить трудоемкость и длительность анализов безопасности осадков сточных вод городских очистных сооружений с 3 сут до 20 мин.

Ключевые слова: осадки сточных вод, деконтаминация, химическая обработка CaO, СВЧ обработка, общее содержание микроорганизмов, колиформные бактерии, яйца гельминтов, биокалориметрия.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

SEWAGE SLUDGE DECONTAMINATION AND METHODS OF ITS CONTROL

In the article it was considered a problem of urban sewage sludge decontamination and methods of its control. It was estimated the efficiency of sludge decontamination under CaO and microwave treatment on the base of determination a total quantity of coliform, thermotolerant coliform bacteria, mesophilic aerobes and facultative anaerobes, helminth eggs. It was shown that the level of sewage sludge decontamination under microwave treatment at specific energy consumption $0.1 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ decreased the amount of sanitary indicative microorganisms, helminth eggs till nominative meanings allowing using non-toxic sewage sludge as fertilizers. It was proposed a biocalorimetric express-method for estimation of sewage sludge decontamination that makes it possible to decrease the labor treatment and time of their safety analysis. Comparative estimation of sludge decontamination efficiency showed that MAFANM index and cell's heat production are well correlate between each other. It decreases time of sewage sludge safety analysis from 3 days to 20 min.

Key words: wastewater sewage sludge, decontamination, chemical treatment by CaO, microwave treatment, total quantity of microorganisms, coli forms, helminth eggs, biocalorimetry.

Введение. Использование осадков сточных вод (ОСВ) является актуальной эколого-биотехнологической задачей. Количество образующихся и накопленных ОСВ постоянно увеличивается. Это ведет к обострению проблем, связанных с их экономически эффективной и экологически безопасной утилизацией.

Существует три основных способа обработки осадков: обезвоживание, стабилизация, обеззараживание. Одним из ключевых процессов обработки ОСВ является обеззараживание, позволяющее обеспечить их безопасность по санитарно-микробиологическим, паразитологическим показателям и возможность дальнейшего использования в качестве удобрений [1].

Эффект обеззараживания ОСВ может быть получен биологическими, химическими и физическими способами, а также их комбинацией. Выбор того или иного способа обеззаражива-

ния ОСВ определяется рядом условий, главными из которых являются вид осадков, их количество, эффективность обеззараживания, возможность дальнейшего применения [1].

Немаловажное значение имеет также контроль биологической безопасности сточных вод и ОСВ. Существующие методы микробиологического и паразитологического анализа [2–4] отличаются высокой длительностью и трудоемкостью, что вызывает необходимость их совершенствования.

Основная часть. Цель работы – разработка биокалориметрического экспресс-метода контроля безопасности ОСВ и анализ эффективности их химического и СВЧ обеззараживания.

В работе использовали ОСВ очистных сооружений РУП ЖКХ г. Сморгони.

Санитарно-микробиологические и паразитологические исследования осуществляли в соот-

ветствии с МУК 4.2.1884-04 и МУК 4.2.796-99, определяя количество и жизнеспособность яиц гельминтов (ЯГ) по методу Н. А. Романенко, общее содержание колиформных бактерий (КБ), термотолерантных колиформных бактерий (ТКБ), МАФАНМ методами посева и культивирования микроорганизмов [2, 3].

Для санитарно-микробиологических исследований готовили десятикратные разведения образцов в физиологическом растворе. При анализе КБ и ТКБ полученные разведения засеивали в среду Кесслера с поплавками и инкубировали посевы в термостате при $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Из образцов, где было отмечено помутнение, образование кислоты и газа или только помутнение, производили высев петлей на сектора среды Эндо. Посевы инкубировали при $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 18 ч и подсчитывали число лактозоположительных колоний.

Для идентификации микроорганизмов готовили фиксированные мазки и проводили их микроскопирование, окраску по Граму, оксидазный тест. При его положительном результате проводили посев уколом изолированных колоний с секторов среды Эндо в пробирки со средой Гисса с лактозой при (37 ± 1) и $(44 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Просмотр посевов осуществляли через 6 ч.

После идентификации колиформных бактерий вычисляли наиболее вероятное число микроорганизмов КБ и ТКБ [2].

Содержание МАФАНМ в ОСВ определяли высеком разведений на 2%-ный питательный агар с последующим культивированием микроорганизмов в термостате в течение 3 сут при 30°C , а также биокалориметрическим методом [5].

Обеззараживание ОСВ проводили при их СВЧ и химической обработке СаО.

Для химической обработки к ОСВ влажностью 95% добавляли СаО в концентрации 10–20%, выдерживали образцы в закрытой емкости, регистрируя кинетику их нагревания и охлаждения. После седиментации взвешенных частиц и мембранной фильтрации надосадочной жидкости на фильтрах с диаметром пор 0,45 мкм, промывки их физиологическим раствором определяли содержание микроорганизмов на мембранных фильтрах [2].

СВЧ деконтаминацию ОСВ проводили в закрытой емкости в СВЧ-печи Samsung CE935GR при $f = 2450$ МГц, мощности 300–900 Вт, $t = 0$ –1 мин, контролируя температуру ОСВ после СВЧ обработки.

Для измерения тепловых потоков образцов использовали микрокалориметр МКМ-Ц. Подготовку прибора к работе и его градуировку для определения физиологической активности клеток в ОСВ проводили в соответствии с [5]. В качестве контроля служили ОСВ с подавлен-

ным метаболизмом микроорганизмов при термообработке 100°C , 20 мин.

Образцы ОСВ ($m = 1$ г) до и после обеззараживания заправляли в рабочие ячейки микрокалориметра и измеряли мощность тепловыделения (q , мкВт/г) и общее количество выделенного тепла (Q , мДж/г) при 30°C в течение 20 мин.

Эффективность обеззараживания ОСВ определяли методом посева микроорганизмов, а также методом биокалориметрии по формуле

$$\Xi_1 = (1 - P_t / P_o) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где P_o , P_t – показатели содержания микроорганизмов или средней мощности их тепловыделения до и после обеззараживания соответственно. Константу деконтаминации (k_d) находили из зависимости $\ln(P_t / P_o)$ от дозы обработки (D).

Эффективность гибели ЯГ определяли процентным содержанием живых ($N_{\text{ж}}$) и погибших ($N_{\text{п}}$) яиц:

$$\Xi_2 = N_{\text{п}} / (N_{\text{п}} + N_{\text{ж}}) \cdot 100\%. \quad (2)$$

Полученные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Негашеная известь широко используется для обеззараживания и обезвоживания осадков [1].

В соответствии с уравнением



при гашении 1 моля СаО связывается 1 моль H_2O и выделяется $Q = 65$ кДж тепла, что позволяет рассчитать необходимое количество СаО.

На рис. 1 приведена кинетика разогрева и остывания ОСВ при обработке СаО. Максимальная температура нагрева образцов изменялась от 51 до 82°C при изменении содержания СаО от 10 до 20%.

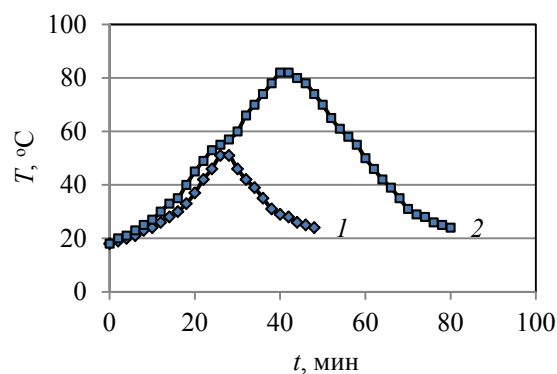


Рис. 1. Кинетика разогрева и остывания ОСВ при обработке СаО: 1 – 10%; 2 – 20%

Основная задача санитарно-микробиологических и паразитологических исследований на городских водоочистных сооружениях – проверка

эффективности очистки и безопасности сточных вод и осадков перед их спуском в водоемы и утилизацией.

В соответствии с НТД для анализа безопасности ОСВ определяли МАФАНМ, КБ, ТКБ и ЯГ [2–4]. Данные показатели характеризуют степень фекального загрязнения ОСВ и являются индикаторами присутствия в них патогенных микроорганизмов, возбудителей бактериальных кишечных инфекций и паразитов.

Основными критериями оценки эффективности деkontаминации ОСВ является содержание КБ, ТКБ и гибель ЯГ, достигаемая при 70°C и выше [4].

Результаты анализа показателей безопасности ОСВ до и после обработки СаО приведены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты анализа показателей безопасности ОСВ после обработки СаО

Показатели	СаО			$\Xi_{1,2}$	
	0	15%	20%	15%	20%
КБ, КОЕ/г	7000 ± 900	1500 ± 300	100 ± 20	78,5	98,5
ТКБ, КОЕ/г	2400 ± 600	550 ± 100	85 ± 20	77,1	96,4
МАФАНМ, КОЕ/г	(2,2 ± 0,3) · 10 ⁷	(4,2 ± 0,7) · 10 ⁶	(1,5 ± 0,3) · 10 ⁶	80,2	93,8
ЯГ, экз./кг	12 ± 3	3 ± 1	0	75,0	100

Как следует из табл. 1, обработка СаО (15%) не обеспечивает полного обеззараживания ОСВ как по показателям ЯГ, так и КБ, ТКБ. Обработка 20% СаО уничтожает ЯГ, а также снижает показатели колиформных бактерий до нормируемых значений [4].

Одним из перспективных способов деkontаминации ОСВ является СВЧ обработка. В табл. 2 приведена оценка эффективности обеззараживания ОСВ по показателю МАФАНМ.

Таблица 2
Эффективность СВЧ обеззараживания ОСВ по данным определения МАФАНМ

СВЧ обработка			МАФАНМ, КОЕ/г · 10 ⁵	Ξ_1 , %
P , кВт/кг	t , с	T_{max} , °C		
0	0	20	220 ± 30	—
3	60	60	60 ± 7	72,7
6	60	72	18 ± 3	91,8
9	60	82	5 ± 1	97,7

Как видно из табл. 2, для эффективного СВЧ обеззараживания ОСВ необходимы удельные энергозатраты 0,1 кВт · ч/кг и выше.

Контроль безопасности ОСВ с помощью методов микробиологического анализа отличается значительной длительностью, трудоемкостью, требует дополнительного оборудования и расхода вспомогательных материалов. Для оценки безопас-

ности ОСВ по показателю ЯГ необходимо 6 ч, а по микробиологическим показателям – 3 сут. В этой связи актуален поиск более простых, быстрых и эффективных методов контроля микробиологических и паразитологических показателей ОСВ.

Одним из перспективных методов анализа безопасности ОСВ является биокалориметрия. С энергетической точки зрения мерой жизнеспособности организмов может являться средняя мощность их тепловыделения, которая отражает интенсивность протекающих метаболических процессов в клетках [5].

Для проверки возможности использования биокалориметрии для контроля обеззараживания ОСВ была изучена кинетика тепловыделения образцов от времени их СВЧ обработки (рис. 2).

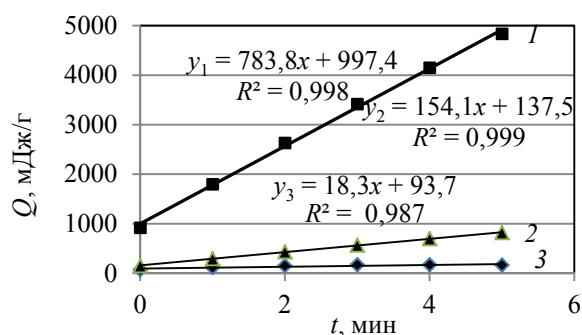


Рис. 2. Кинетика тепловыделения микроорганизмов в ОСВ: 1 – без обработки; 2, 3 – после СВЧ обработки, $P = 9$ кВт/кг, $t = 30$ и 60 с

Наблюдается снижение уровня тепловыделения ОСВ после их СВЧ обработки, связанное с гибелью микроорганизмов.

На рис. 3 приведен сравнительный анализ кинетики тепловыделения микроорганизмов в ОСВ после их СВЧ и СаО обработки.

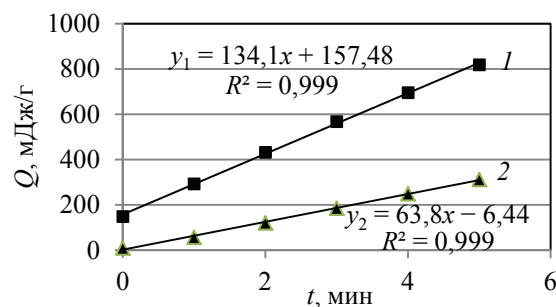


Рис. 3. Кинетика тепловыделения микроорганизмов в ОСВ: 1 – обеззараживание СаО (15%); 2 – СВЧ обеззараживание (6 кВт/кг, 1 мин)

Как видно из рис. 3, уровень тепловыделения клеток в ОСВ после обработки СаО выше, чем после СВЧ воздействия. Эффективность обеззараживания ОСВ 15% СаО по данным биокалориметрии составила $(82,8 \pm 3,0)\%$, а СВЧ (6 кВт/кг, 1 мин) – $(91,8 \pm 2,4)\%$.

Таблица 3
Показатели СВЧ обеззараживания ОСВ

Показатели	Средние значения показателей			
	Контроль	После СВЧ обработки, Вт · ч/кг		k_d , отн. ед.
		0,05	0,1	
q , мкВт/г	783 ± 14	232 ± 19	64 ± 2	1,02
МАФАНМ, КОЕ · 10 ⁵ /г	220 ± 30	60 ± 7	18 ± 3	1,00
КБ, КОЕ · 10 ³ /г	7,0 ± 0,9	1,8 ± 0,3	0,09 ± 0,03	1,78
ТКБ, ОЕ · 10 ³ /г	2,4 ± 0,6	0,7 ± 0,2	0,04 ± 0,02	1,66
ЯГ, экз./кг	12 ± 3	4 ± 1	0	0,88

Между показателями q и МАФАНМ наблюдается сильная корреляционная связь. Если величину k_d для показателя МАФАНМ принять за 1,0, то можно отметить, что наибольшую устойчивость к СВЧ обработке проявил показатель ЯГ, наименьшую – КБ (табл. 3).

Полученные результаты указывают на то, что биокалориметрия является быстрым, точ-

ным методом анализа безопасности ОСВ и оценки эффективности их обеззараживания.

Заключение. В работе проведен анализ эффективности деcontаминации ОСВ при СВЧ и CaO обработке с помощью методов определения МАФАНМ, КБ, ТКБ и ЯГ. Установлено, что СВЧ обеззараживание ОСВ при удельных энергозатратах 0,1 кВт · ч/кг соответствует химической обработке ОСВ 20% CaO. СВЧ обработка снижает уровень загрязнения ОСВ до нормируемых значений, что позволяет использовать нетоксичные ОСВ в качестве удобрений.

В работе предложен биокалориметрический экспресс-метод оценки степени обеззараживания ОСВ. Сравнительный анализ эффективности деcontаминации ОСВ показал, что показатели МАФАНМ и биокалориметрии хорошо коррелируют между собой. Это позволяет сократить трудоемкость и длительность анализов безопасности ОСВ с 3 сут до 20 мин.

Литература

1. Пахненко Е. П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения: учеб. пособие. М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2013. 311 с.
2. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов: МУК 4.2.1884-04: утв. Гл. гос. санит. врачом РФ 03.03.2004. М.: Стандартиформ, 2010. 41 с.
3. Методы санитарно-паразитологических исследований: МУК 4.2.796-99: утв. Гл. гос. санит. врачом РФ 22.12.1999. М.: Стандартиформ, 2000. 36 с.
4. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений: ГОСТ Р 17.4.3.07–2001. Введ. 01.10.2001. М.: Стандартиформ, 2008. 5 с.
5. Игнатенко А. В., Гриц Н. В. Микробиологические, органолептические и визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия: лабораторный практикум. Минск: БГТУ, 2003. 114 с.

References

1. Pakhnenko E. P. *Osadki stochnykh vod i drugie netraditsionnye organicheskie udobreniya* [Sewage sludge and other nontraditional organic fertilizers]. Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy Publ., 2013. 311 p.
2. MUK 4.2.1884-04. Method of measurement biological and microbiological factors. Sanitary-microbiological and sanitary-parazitological analyses of ground water objects. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 41 p. (In Russian).
3. MUK 4.2.796-99. Methods of sanitary-parazitological research. Moscow, Standartinform Publ., 1999. 36 p. (In Russian).
4. GOST R 17.4.3.07-2001. Nature protection. Soils. Requirements for sewage sludge use for fertilization. Moscow, Standartinform Publ., 2008. 5 p. (In Russian).
5. Ignatenko A. V., Grits N. V. *Microbiologicheskie, organolepticheskie i vizualnye metody kontrolya kachestva pishlevykh tovarov. Mikrokalorimetriya: laboratorny praktikum* [Microbiological, organoleptic and visual methods of foodstuffs quality control. Microcalorimetry. Laboratory manual]. Minsk, BG TU Publ., 2003. 114 p.

Информация об авторе

Игнатенко Аркадий Васильевич – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Ignatenko_av@tut.by.

Information about the author

Ignatenko Arkadiy Vasilevich – PhD (Biology), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Ignatenko_av@tut.by.

Поступила 18.02.2016

УДК 628.112.24+631.427

М. В. Рымовская, В. И. Романовский

Белорусский государственный технологический университет

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ДЕЗИНФЕКЦИИ
СООРУЖЕНИЙ ВОДОСНАБЖЕНИЯ НА ПОЧВУ**

Использование активного хлора в составе хлорной извести, гипохлоритов кальция и натрия при дезинфекции сооружений водоснабжения связано с необходимостью утилизации отработанных растворов, любой вариант которой приводит к попаданию их в окружающую среду.

Изучено воздействие растворов для дезинфекции сооружений водоснабжения с использованием активного хлора и озона на почву по показателям актуальной и потенциальной дегидрогеназной и каталазной активностей, а также по биомассе растений. Показано изменение компонентного состава почвы и снижение дыхательной активности ее микробиоты при использовании хлорной извести и гипохлорита натрия для дезинфекции сооружений водоснабжения, тогда как остаточный озон приводит к активизации процессов окисления органических веществ при менее значительной трансформации органических веществ в почве.

Почва, систематически загрязнявшаяся отработанными растворами с активным хлором, подлежит ремедиации, предпочтительно использование активных почвенных бактерий либо специализированных штаммов, способных к деградации хлорорганических веществ.

Использование озона для дезинфекции сооружений питьевого водоснабжения позволит снизить экологическую нагрузку на почву прилегающих территорий.

Ключевые слова: дезинфекция, сооружение водоснабжения, активный хлор, озон, почва, дегидрогеназная активность, каталазная активность, биоремедиация.

M. V. Rymovskaia, V. I. Ramanouski

Belarusian State Technological University

**EFFECT OF USED SOLUTIONS FOR DRINKING WATER
SUPPLY FACILITIES DISINFECTION TO SOIL**

Use of a composition of active chlorine bleach, calcium and sodium hypochlorite for disinfection of water supply facilities connected with disposal of waste solutions, any variant causes their transfer into the environment.

The effect of solution for disinfection of drinking water supply facilities using active chlorine and ozone to the ground has been studied in terms of actual and potential dehydrogenase and catalase activity, and biomass plants. The change of the component composition of the soil and the reduction of the respiratory activity of its microbiota using bleach and sodium hypochlorite for disinfection of water supply facilities is studied, while the residual ozone leads to the activation of organic compounds oxidation processes and to less significant transformation of organic matter in the soil.

Systematically polluted by waste solution with active chlorine soils must be subjected to remediation, preferably by active soil bacteria or specialized bacterial strains, which are capable to degradation of organochlorine substances.

The use of ozone for the disinfection of drinking water supply facilities will reduce the environmental burden to surrounding area soils.

Key words: disinfection, water treatment facility, active chlorine, ozone, soil, dehydrogenase activity, catalase activity, bioremediation

Введение. Подземные воды являются основным источником водоснабжения в Республике Беларусь. В республике имеется около 32 тыс. скважин, большинство которых находятся в неудовлетворительном состоянии и более трети не работает [1]. По данным, представленным в [2], из 44 816 источников нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения (как правило, шахтные колодцы), на начало 2012 г. находящихся на учете госнадзора, 8,1% не отвечают санитарным требованиям

по обустройству, а 26,0% проб воды из них не соответствуют санитарным нормам по санитарно-химическому составу; 10,3% проб – по микробиологическим показателям.

Главной, а часто и единственной причиной ухудшения качества подземных вод является санитарно-техническое состояние самих водозаборов и прилегающих к ним территорий, обусловленное внесением органических и минеральных удобрений в возделываемые пашни, отсутствием необходимого благоустройства

прилегающей территории, близким расположением выгребов и сараев для скота, свалок всякого рода отходов и мусора.

Действующим СНИП «Санитарно-эпидемиологические требования к системам централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения» [3] предусматривается дезинфекция внутренней поверхности сооружений водоснабжения путем обработки растворами хлорсодержащих реагентов с концентрацией активного хлора 50–100 мг/л в течение 6–24 ч. При этом возникает необходимость утилизации отработанных растворов реагентов активного хлора. Однако СНИП [3] четких указаний по этому вопросу не дает, рекомендуя сброс хлорной и промывной воды в соответствии с проектом водоснабжения объекта. Такой сброс может осуществляться в ливневую и бытовую канализационные сети, что приведет к попаданию таких вод в водоемы либо к нарушению работы биологических очистных сооружений населенного пункта соответственно. Откачивание таких вод на прилегающую территорию приводит к взаимодействию активного хлора с органическими компонентами почвы, в результате образуются хлорированные органические вещества различного строения, определяемого компонентным составом почвы, которые загрязняют поверхностные и грунтовые воды.

Наряду с хлорсодержащими дезинфицирующими средствами широкое распространение в процессах водоподготовки в последние годы за рубежом получил озон [4]. При дезинфекции сооружений озоновоздушной смесью остаточная концентрация озона в воде быстро уменьшается и при выдерживании в течение часа после обработки составляет менее 0,005 мг/л, что позволяет предположить значительно меньшее воздействие таких вод на окружающую среду. При оценке жизненного цикла процесса дезинфекции сооружений водоснабжения хлорсодержащими реагентами и озоном на основании данных инвентаризационного анализа проводилась оценка значимости потенциальных воздействий исследуемой системы на окружающую среду [5]. Результаты воздействия на окружающую среду и человека (канцерогенные эффекты, респираторные эффекты, истощение озонового слоя, экотоксичность для водных и земельных ресурсов и др.) с учетом оценки значимости каждой категории воздействия для объединения значений категорий в единый экоиндикатор показали, что наименьшее значение экоиндикатора соответствует варианту применения раствора озона в воде. Кроме того, из вариантов применения хлорсодержащих веществ наилучшей характеристикой обладает гипохлорит натрия [6].

По результатам расчета технико-экономических показателей без учета фактора времени технология дезинфекции с использованием озона является более экономически эффективной, чем при использовании хлорсодержащих дезинфицирующих растворов; с учетом фактора времени – является сопоставимой по совокупности затрат. При этом наибольшую долю текущих затрат при использовании хлорсодержащих реагентов составляют затраты на сырье и материалы, а при использовании озона – амортизационные отчисления [6].

Целью работы являлось изучение воздействия растворов для дезинфекции сооружений водоснабжения с использованием активного хлора и озона на почву.

Задачи исследования: изучение воздействия растворов для дезинфекции сооружений водоснабжения на почву; моделирование разных способов биоремедиации; изучение восстановления характеристик почвы; предложение технологии ремедиации почвы.

Объектом исследования являлась типичная для Республики Беларусь дерново-подзолистая слабоозоленная супесчаная почва на рыхлой супеси, обработанная растворами для дезинфекции сооружений водоснабжения.

Материалы, реактивы, оборудование. Процесс загрязнения почвы моделировался путем обработки ее растворами хлорной извести и гипохлорита натрия с исходной дозой активного хлора 100 мг/л, а также озонированной водой с начальной концентрацией озона 2 мг/л в количестве 10 мл на 40 г абсолютно сухой почвы. Выбор концентраций обусловлен рекомендуемыми для обработки сооружений водоснабжения дозами реагентов. Контролем служила почва, обработанная тем же объемом отстоянной водопроводной воды. Влияние такой обработки на биохимические процессы в почве оценивалось по показателям актуальной и потенциальной дегидрогеназной, а также каталазной активности по [7].

Количество хлорорганических веществ в почве оценивали путем хроматографического анализа гексанового экстракта почвы по [8] с детектором по ионизации в пламени.

Влияние обработки почвы на рост растений оценивался с использованием семян редьки масличной *Raphanussativus* var. *oleiferus* (фермерское хозяйство «Новоберезовское», д. Березовка, Минская обл., Беларусь), определялись усредненные сухая и влажная массы растений на 20-е сутки.

Для моделирования процесса биоремедиации обработанной почвы использовали три способа: внесение органоминерального удобрения для активизации собственной микробиоты

почвы, внесение почвенных микроорганизмов в составе коммерческого препарата для увеличения концентрации бактерий, способных к активной минерализации органических компонентов почвы, а также выращивание растений, улучшающих структуру почвы и содержание органических и минеральных веществ после заделывания их в почву. В качестве органо-минерального удобрения использовался оксидат торфа «Газон» (ЗАО «Юнатэкс», г. Минск, Беларусь) в рекомендуемой производителем дозе внесения – 1 мл/кг. В качестве источника микроорганизмов использовался коммерческий препарат «Биониксэкокомпост» («BIONETIX», г. Квебек, Канада) в дозировке производителя – 0,5 г/кг. В качестве растения, положительно влияющего на структуру и состав почвы, использовалась редька масличная *Raphanussativus var. oleiferus*, количество семян на 40 г почвы составило 20 штук. Контролем являлась обработанная почва без внесения факторов ремедиации. Длительность эксперимента составила 20 суток, в течение этого периода производился полив почвы отстоянной водопроводной водой до полной влагоемкости каждые двое суток.

Для проведения исследований использовался экспериментальный озонатор фирмы ООО «РовалантСпецСервис» [9] с выходной концентрацией озона в газовой смеси 2,6 г/м³.

Результаты работы и их обсуждение. Результаты исследования воздействия растворов, содержащих активные окислители, для дезинфекции сооружений водоснабжения представлены в табл. 1.

Таблица 1
Абсолютные значения ферментативных активностей почвы после двукратной обработки растворами для дезинфекции сооружений водоснабжения

Действующее вещество при обработке пробы	Каталазная активность, мл О ₂ /мин	Дегидрогеназная активность, мкл Н/г	
		актуальная	потенциальная
CaOCl	3,7	24,5	92,2
NaOCl	2,5	23,2	101,1
O ₃	3,2	30,3	87,4
Без обработки	3,7	29,0	78,9

Поскольку значения ферментативных активностей имеют различную размерность и смысл, для удобства сравнения рассчитывали изменение опытной величины ферментативной активности по сравнению с контролем (почвой без обработки), выраженной в долях единицы. Однократная обработка почвы растворами для

дезинфекции сооружений водоснабжения демонстрирует повышение потенциальной дегидрогеназной активности для раствора хлорной извести на 6–10%, а для гипохлорита натрия и озона – на 20–40%, что может быть связано с изменением структуры органических веществ почвы, делающей их более доступными для бактерий в качестве субстрата.

Двукратная обработка не приводит к заметному увеличению потенциальной дегидрогеназной активности по сравнению с однократной кроме обработки хлорной известью (17%), что, видимо, связано с ограниченным количеством органических легкоокисляющихся веществ в почве. В то же время потенциальная активность все еще больше на 10–30% по сравнению с контролем, тогда как актуальная дегидрогеназная активность снижается по сравнению с контролем для хлорсодержащих реагентов и немного повышается для озона (на 15, 20 и 5% соответственно). Это может свидетельствовать о подавлении дыхательной деятельности в случае хлорсодержащих реагентов в результате образования хлорорганических соединений и небольшом положительном воздействии активного кислорода. Снижение каталазной активности по сравнению с контролем незначительно, что может свидетельствовать как о снижении количества активных окислителей в системе, так и о подавлении деятельности самой системы дыхания в клетке.

Хроматографирование подготовленных гексановых экстрактов почвы, обработанной хлорной известью, и необработанного образца почвы (рисунок) на газожидкостном хроматографе с детектором по ионизации в пламени, который неселективно показывает все органические соединения почвенной вытяжки, показало различие в отмеченных местах, что прямо говорит о наличии новых органических соединений, вероятно, содержащих хлор.

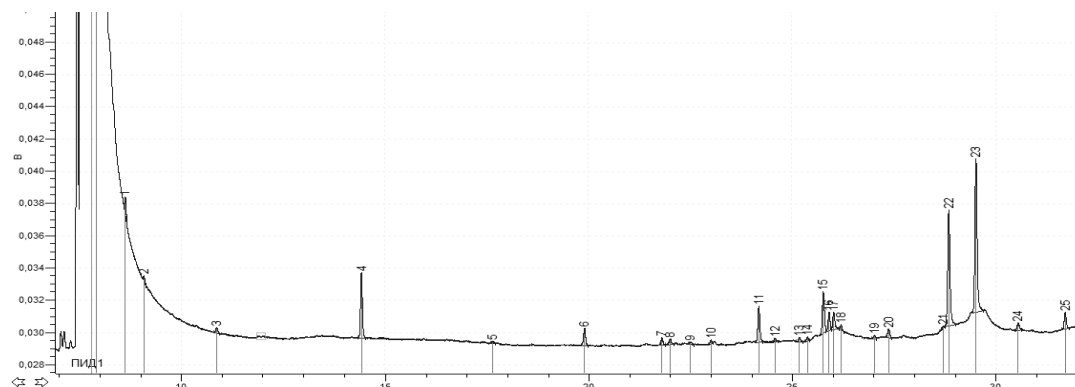
Результаты эксперимента по изучению влияния растворов дезинфицирующих агентов на рост растений приведены в табл. 2.

Анализ полученных данных показал, что различия в подавляющем большинстве случаев статистически недостоверны. Однако заметна тенденция к ускоренному росту растений в присутствии соединений хлора и озона по сухой массе, а дополнительная обработка почвы факторами ремедиации в большинстве случаев снижает сухую массу растений.

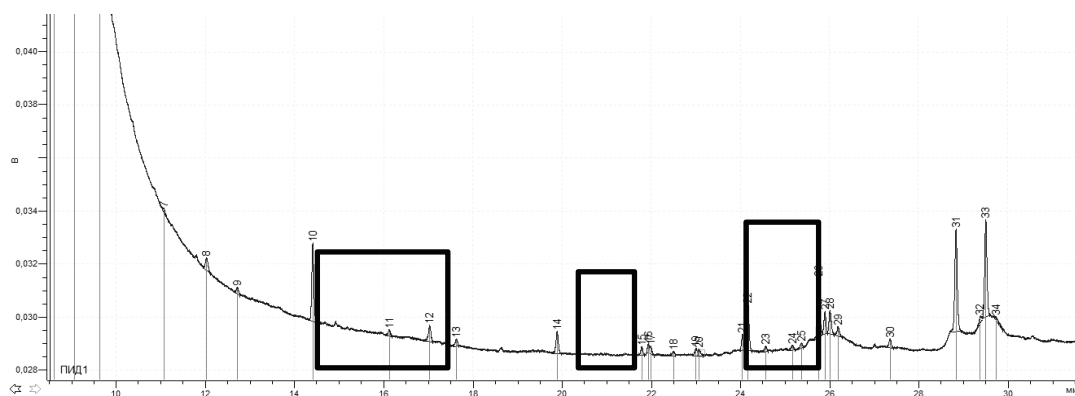
Анализ процентного содержания сухого вещества в массе растения показал, что обработка почвы активным хлором и озоном приводит к повышению содержания сухого вещества в биомассе растений (3,9–4,8% в сопоставлении с 2,7% для необработанной почвы),

что указывает на более интенсивные метаболические процессы. Это может быть связано с окислением активными окислителями части

органических соединений почвы, что делает более доступными для растений биогенные элементы.



а



б

Хроматограммы подготовленных гексановых экстрактов
необработанной (а) и обработанной (б) почвы

Таблица 2

Результаты изучения влияния активных дезинфицирующих агентов на растения

Наименование пробы	Усредненная масса одного растения, г	Усредненная масса одного растения по абсолютно сухому веществу, г	Содержание сухого вещества в массе растения, %
Без обработки факторами ремедиации			
CaOCl	$0,254 \pm 0,035$	$0,012 \pm 0,002$	4,8
NaOCl	$0,255 \pm 0,037$	$0,011 \pm 0,002$	4,2
O ₃	$0,310 \pm 0,032$	$0,012 \pm 0,002$	3,9
Внесение органоминерального удобрения			
CaOCl	$0,288 \pm 0,057$	$0,011 \pm 0,001$	3,6
NaOCl	$0,395 \pm 0,083$	$0,009 \pm 0,002$	2,2
O ₃	$0,244 \pm 0,060$	$0,010 \pm 0,001$	4,0
Выращивание растений			
CaOCl	$0,173 \pm 0,026$	$0,014 \pm 0,002$	4,9
NaOCl	$0,242 \pm 0,042$	$0,010 \pm 0,001$	4,2
O ₃	$0,190 \pm 0,041$	$0,007 \pm 0,002$	3,6
Внесение препарата почвенных бактерий			
CaOCl	$0,257 \pm 0,041$	$0,008 \pm 0,002$	3,0
NaOCl	$0,284 \pm 0,046$	$0,007 \pm 0,001$	2,4
O ₃	$0,180 \pm 0,025$	$0,008 \pm 0,001$	4,7
Без обработки растворами для дезинфекции			
Контроль	$0,260 \pm 0,058$	$0,008 \pm 0,001$	2,9

В случае обработки озонированной водой ни один из факторов ремедиации не оказал видимого эффекта, тогда как при хлорировании использование удобрений и бактерий способствовало уменьшению содержания сухих веществ в биомассе растений. Вероятно, увеличение количества обработок препаратами активного хлора и озона показало бы более четкую картину.

Ферментативные активности загрязненной почвы, подвергнутой биоремедиации, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Значения изменения ферментативных активностей почвы после двукратной обработки растворами для дезинфекции сооружений водоснабжения по сравнению с контролем (почвой без обработки) до и после обработки факторами ремедиации

Наименование дезинфицирующего агента	Каталазная активность	Дегидрогеназная активность	
		актуальная	потенциальная
Почва без обработки факторами ремедиации			
CaOCl	0,0	−15,3	16,9
NaOCl	−0,3	−20,0	28,2
O ₃	−0,1	4,7	10,8
Внесение органоминерального удобрения			
CaOCl	−0,2	64,2	38,9
NaOCl	0,0	−20,8	5,9
O ₃	0,2	76,3	32,7
Выращивание растений			
CaOCl	−0,1	49,3	122,6
NaOCl	−0,2	109,0	51,0
O ₃	0,2	190,0	5,6
Внесение препарата почвенных бактерий			
CaOCl	0,0	109,7	172,7
NaOCl	−0,1	29,0	50,0
O ₃	0,2	−1,6	0,0

Практически для всех случаев увеличивает актуальная активность почвы, что говорит

о положительном воздействии всех трех факторов ремедиации почвы. Более выражено увеличение потенциальной активности в случае внесения активных микроорганизмов-деструкторов органических веществ, что указывает на предпочтительность этого метода.

Для каждого из вариантов обработки факторами ремедиации каталазная активность изменяется в пределах ошибки эксперимента, что позволяет предположить незначительное влияние ремедиации на эту ферментную систему.

Сочетание изученных методов ремедиации позолит использовать преимущества их всех. Из изученных факторов ремедиации почвы более выраженным эффектом обладало внесение микроорганизмов – активных деструкторов органических веществ. Дополнительное внесение органических и минеральных удобрений (фактически – биогенных элементов) в почву также окажет положительное влияние из-за активизации деятельности микроорганизмов. Дополнительное усиление эффекта ремедиации возможно при отсутствии ограничений роста растений на обрабатываемой территории.

Заключение. Хлорная известь и гипохлорит натрия в составе отработанных растворов для дезинфекции скважин приводят к изменению компонентного состава почвы и снижению дыхательной активности ее микробиоты, тогда как остаточный озон приводит к активизации процессов окисления органических веществ при менее значительной трансформации органических веществ в почве. Почва, в которую систематически попадали растворы, содержащие активный хлор, подлежит ремедиации, предпочтительно в направлении использования активных почвенных бактерий в составе биопрепарата либо специализированных штаммов, способных к деградации хлорорганических веществ. Использование озона для дезинфекции сооружений питьевого водоснабжения позволит снизить экологическую нагрузку на почву прилегающих территорий.

Литература

1. Государственный водный кадастр. Водные ресурсы, их использование и качество вод / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь [и др.]. Минск: Центральный научно-исследовательский институт комплексного использования водных ресурсов, 2012. 144 с.
2. Состояние природной среды Беларуси: экол. бюл. 2012 г. / под общ. ред. В. Ф. Логинова. Минск: РУП «Минсктиппроект», 2013. 378 с.
3. Санитарные нормы и правила «Санитарно-эпидемиологические требования к системам централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения»: утв. постановлением Мин-ва здравоохранения Республики Беларусь № 69 от 16.09.2014. Введ. 08.10.2014. Минск: Министерство здравоохранения Респ. Беларусь, 2014. 20 с.
4. Schulz C. R., Lohman S. R. Method and apparatus for ozone disinfection of water supply pipelines. Patent US, no. 20050249631, 2005.
5. Управление окружающей средой. Оценка жизненного цикла. Применение СТБ ISO 14041–2001 для инвентаризационного анализа жизненного цикла: СТБ ISO/TO 14049–2007. Введ. 01.10.2007. Минск: Государственный комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2007. 44 с.

6. Романовский В. И., Бессонова Ю. Н. Сравнительный анализ способов дезинфекции водозаборных скважин и сооружений водоснабжения // Перспективы развития и организационно-экономические проблемы управления производством: мат. Междунар. науч.-техн. конф.: в 2 т. Т. 1. / Белорус. нац. техн. ун-т. Минск: Право и экономика, 2015. С. 211–226.

7. Хазиев Ф. Х. Методы почвенной энзимологии. М.: Наука, 1990. 189 с.

8. Качество почвы. Определение содержания хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов. Газохроматографический метод с электронозахватным детектором: ГОСТ Р 53217–2008. Введ. 25.12.2008. М.: СтандартИнформ, 2009. 20 с.

9. Генератор озона: пат. 20040577 Респ. Беларусь / С. М. Дмитриев, М. П. Кондратьев. № 2003040115, заявл. 09.12.2004; опубл. 30.06.2005; Афицыйны бюл., № 2. С. 54.

References

1. *Gosudarstvennyy vodnyy kadastr. Vodnye resursy, ikh ispol'zovanie i kachestvo vod* [State water cadastre. Water resources, their use and water quality]. Minsk, 2012. 144 p.

2. *Sostoyaniye prirodnoy sredy Belarusi: ekologicheskiy byulleten 2012* [State of the environment of Belarus: ecological bulletin 2012]. Ed. by V. F. Loginov. Minsk, RUE “Minsktippiroekt”, 2013. 378 p.

3. *Sanitarnye normy i pravila “Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniya k sistemam tsentralizovannogo khozyaystvenno-pit’evogo vodosnabzheniya”* [Sanitary regulations “Sanitary-epidemiological requirements for centralized drinking water supply”]. Minsk, Ministerstvo zdravookhraneniya Respubliki Belarus’ Publ., 2014. 20 p.

4. Schulz C. R., Lohman S. R. Method and apparatus for ozone disinfection of water supply pipelines. Patent US, no. 20050249631, 2005.

5. STB ISO/TO 14049-2007. Environmental management. Life cycle assessment. Adaptation of STB ISO 14041-2001 for the life cycle inventory analysis. Minsk, Gos. komitet po standartizatsii Publ., 2007. 44 p.

6. Romanovskiy V. I., Bessonova Yu. N. Comparative analysis of water wells disinfection methods and construction of water supply. *Materialy mezhregionalnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii “Perspektivy razvitiya i organizatsionno-ekonomicheskie problemy upravleniya proizvodstvom” v 2 t. T. 1.* [Materials of the Interregional Scientific and Technical Conference “Prospects of Development and Organization and Economical Problems of Production Management” in 2 vol. Vol. 1]. Minsk, Pravo i ekonomika Publ., 2015, pp. 211–226 (In Russian).

7. Khaziev F. Kh. *Metody pochvennoy enzimologii* [Methods of soil enzymology]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 189 p.

8. GOST R 53217-2008. Soil quality. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls. Gas chromatographic method with electron capture detector. Moscow: StandartInform Publ., 2009. 20 p.

9. Dmitriev S. M., Kondrat’ev M. P. *Generator ozona* [Ozone generator]. Patent BY, no. 2003040115, 2005.

Информация об авторах

Рымовская Мария Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: rymovskaya_mv@mail.ru

Романовский Валентин Иванович – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры промышленной экологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Information about the authors

Rymovskaia Marya Vasil’evna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rymovskaya_mv@mail.ru

Ramanouski Valiantsin Ivanavich – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Industrial Ecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: V.Romanovski@yandex.ru

Поступила 20.02.2016

УДК 628.355

О. В. Нестер, Р. М. Маркевич

Белорусский государственный технологический университет

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАНУЛ АКТИВНОГО ИЛА В АЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ

В лабораторных условиях прослежена динамика формирования гранул при инкубировании активного ила в условиях аэрации на городских сточных водах и сточных водах молочного производства. Подготовленную иловую смесь инкубировали на шейкере Enviromental Shaker-Incubator ES-20 при рабочей частоте 140 об/мин. Значение pH поддерживалось в пределах 6,8–8,5, температура – 20, 25 и 30°C. Выбран отъемно-доливной режим инкубирования, обеспечивающий чередование нагрузки по загрязнению и голоданию активного ила. С целью отбора наиболее крупных и компактных хлопьев и удержания формирующихся гранул время осаждения активного ила перед очередной подпиткой составляло 7 мин.

На основании распределения микроорганизмов по основным индикаторным группам отмечен невысокий уровень развития исходного активного ила, до 80% микроорганизмов в нем составляли раковинные амёбы. Прослежены изменения в численном и видовом составе биоценоза активного ила в процессе гранулообразования. Отмечено существенное сокращение численности раковинных амёб и возрастание доли кругоресничных инфузорий (до 34% при инкубировании на городских сточных водах и до 61% – на сточных водах молочного производства). Подбран режим подпитки: 1 раз в 4 сут для городских сточных вод и 1 раз в 10 сут для сточных вод молочного производства, что обеспечило большую стабильность объема активного ила после отстаивания. Отмечена разница в седиментационных характеристиках ила, инкубируемого при разных температурах: с увеличением температуры инкубирования возрастает скорость осаждения ила и уменьшается конечный объем активного ила после 7-минутного отстаивания. В активном иле, инкубируемом на сточных водах молочного производства, гранулы были обнаружены на 70-е сут, их размер составил от 1,5 до 4,0 мм. В пробах на городских сточных водах гранулы начали формироваться на 80-е сут, их размер не превышал 1,5 мм.

Ключевые слова: активный ил, формирование гранул, сточные воды, инкубирование, режим подпитки, температура, индикаторная группа микроорганизмов, седиментация.

O. V. Nester, R. M. Markevich

Belarusian State Technological University

**THE FORMATION OF GRANULES
OF THE ACTIVATED SLUDGE IN AEROBIC CONDITIONS**

The dynamics of granules formation after incubation of activated sludge with aeration in urban wastewater and wastewater of dairy production was monitored in laboratory. The prepared sludge mixture was incubated on Enviromental Shaker-Incubator ES-20 with the operating frequency of 140 rpm. The pH value was maintained in the range of 6.8–8.5, at temperature 20, 25 and 30°C. The detachable-filling up the mode of incubation that provided alternation of load and of sludge starvation was selected. For the purpose of selecting the largest and the most compact flakes and preservation of formed granules, the sedimentation time of activated sludge between feedings was 7 min.

Based on the distribution of microorganisms by the main indicator groups, low level of development of the original activated sludge was noted. Up to 80% of microorganisms in the activated sludge were testate amoebae. Changes in number and species composition of activated sludge biocenosis in the process of granules formation were tracked. Significant decrease in the number of testate amoebae and obvious increase in proportion of peritrichous ciliates (up to 34% after incubation in municipal wastewater and up to 61% in wastewater of dairy production) was observed. The selected recharge mode was chosen: 1 time per every 4 days for municipal wastewater and 1 time per 10 days for wastewater of dairy production. This provided greater stability of the activated sludge volume after settling. The difference in sludge sedimentation characteristics, after incubation at different temperatures was marked. With the increase in temperature of incubation, the rate of silt deposition increased and the final volume of sludge after a 7-minute settling reduced. In activated sludge incubated in wastewater of dairy production the granules were found after 70 days, and their size ranged from 1.5 to 4.0 mm. In samples with urban wastewater, the granules formation started on the 80th day, and their size did not exceed 1.5 mm.

Key words: activated sludge, formation of granules, wastewater, incubation, feeding mode, temperature, indicator microorganisms, sedimentation.

Введение. Очистка сточных вод – одна из важнейших задач экологического характера. Она приобретает все большую актуальность в связи с ростом численности населения, развитием промышленности и сельского хозяйства, а также истощением пригодных к использованию водных ресурсов. Очистка была бы невозможна без участия микроорганизмов, в противном случае процесс химического превращения соединений, содержащихся в загрязненной воде, происходил бы в течение длительного времени.

Процесс очистки осуществляет сложное сообщество микроорганизмов – активный ил. Активный ил включает представителей различных систематических групп: бактерий, простейших, колловраток, червей, в меньшем количестве – грибов и водорослей. Внешне активный ил представляет собой коричневые хлопья размером до сотен микрометров; при этом он состоит примерно на 70% из живых организмов и на 30% из частиц неорганической природы. Основную долю среди живых микроорганизмов составляют флокулообразующие бактерии, массовая доля которых в биоценозе активного ила доходит до 90% [1].

В процессе биологической аэробной очистки сточных вод происходит высокий прирост биомассы и образование большого количества избыточного активного ила, что является существенным недостатком, так как обезвоживание избыточного активного ила требует высоких энергетических затрат, а его депонирование наносит ущерб окружающей среде. Одним из решений этой проблемы является применение гранулированного активного ила.

Гранулированный активный ил от обычного (флокулированного) отличается плотностью и размерами частиц, скоростью оседания. Использование гранулированного ила приводит к минимальному образованию избыточной биомассы; повышается устойчивость к нагрузкам по загрязнению и токсикантам; обеспечивается возможность использования более высоких нагрузок на единицу объема сооружения; улучшаются седиментационные свойства активного ила и его фильтрационные свойства при обезвоживании; наблюдается уменьшение вспухаемости и пенообразования в аэротенке [2].

Факторы, влияющие на образование гранул активного ила в аэробных условиях, имеют различный характер:

- биологический – одновременное присутствие в биоценозе активного ила нитчатых бактерий и флокулообразователей;
- физико-химический – гидродинамическая обстановка (гидродинамический стресс), состав сточных вод (ХПК до 7000 мг/дм³, pH в пределах 7,0–8,5), экстремально короткое

время осаждения, обязательное голодание после нагрузки.

Гидродинамический стресс, вызываемый срезающими силами потоков жидкости и воздуха при интенсивной аэрации, способствует гранулированию хлопьев активного ила, так как происходит активное продуцирование внеклеточных полимеров, играющих важную роль в гранулировании [1].

Цель работы заключалась в подборе условий и изучении факторов, влияющих на формирование гранул активного ила в аэробных условиях при использовании в качестве субстрата городских сточных вод и сточных вод молочного производства.

Основная часть. Объектами исследования являлись активный ил (рис. 1), сточные воды городских очистных сооружений и сточные воды молочного производства. Уровень загрязненности сточных вод городских очистных сооружений по ХПК составлял 450–600 мг/дм³, сточных вод молочного производства – 3500–5000 мг/дм³.

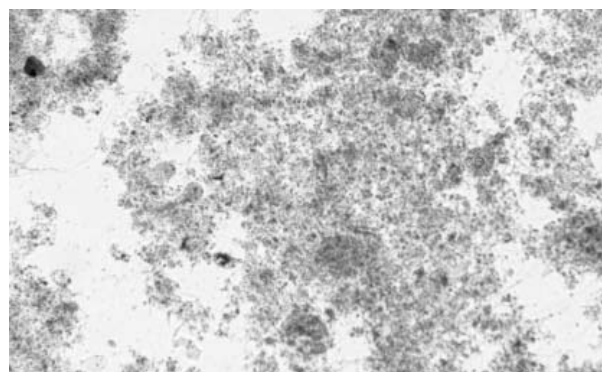


Рис. 1. Исходный активный ил (10×)

Исходную иловую смесь готовили следующим образом: активный ил переносили в мерный цилиндр, отстаивали в течение 7 мин, сливали 60–70 мл надосадочной жидкости, доводили объем смеси до рабочего объема (100 мл) порцией городских сточных вод либо сточных вод молочного производства, переносили в коническую колбу объемом 250 мл.

С целью формирования гранул аэробного активного ила иловую смесь инкубировали на шейкере Enviromental Shaker-Incubator ES-20 при рабочей частоте 140 об/мин. Значение pH поддерживалось в пределах 6,8–8,5, температура – 20, 25 и 30°C. Выбран отъемно-доливной режим инкубирования. Для каждого вида сточных вод и каждого значения температуры инкубирование проводили в 3 колбах.

После каждого этапа инкубирования отстаивание иловой смеси проводили аналогично описанному выше, активный ил подпитывали свежей порцией сточных вод, а в надосадочной

жидкости устанавливали конечное значение ХПК и pH.

В ходе эксперимента конечное значение pH городских сточных вод колебалось в пределах 6,8–7,7, величина ХПК составляла 50–100 мг/дм³. Для сточных вод молочного производства эти показатели находились в пределах 6,0–7,0 и 250–400 мг/дм³ соответственно.

С целью наблюдения за процессом гранулообразования проводили микроскопирование ила. Распределение микроорганизмов по основным индикаторным группам в исходном активном иле представлено на рис. 2. Следует отметить невысокий уровень развития данного активного ила, подавляющую долю (до 80%) микроорганизмов в нем составляли раковинные амёбы.

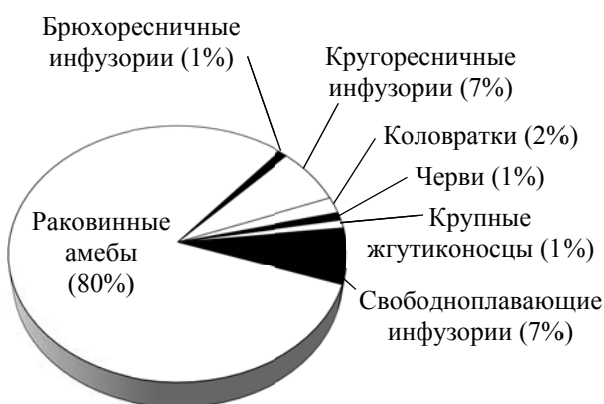


Рис. 2. Распределение микроорганизмов по индикаторным группам в исходном активном иле

В процессе гранулообразования при микроскопировании наблюдали изменения в численном и видовом составе по основным индикаторным группам микроорганизмов. Спустя 14 сут инкубирования иловой смеси существенно сократилась численность раковинных амёб, а доля кругоресничных инфузорий возросла до 34% при инкубировании на городских сточных водах и до 61% – на сточных водах молочного производства (рис. 3). Меньше стало свободноплавающих инфузорий, отмечено исчезновение малощетинковых червей, разрыхляющих формирующиеся гранулы.

Через 30 сут от начала инкубирования с определением состава биоценоза активного ила возникли затруднения, так как большинство микроорганизмов сосредоточилось на поверхности образующихся гранул, они заслонялись гранулами, и подсчет их стал не возможным.

В начале инкубирования активного ила был выбран режим питания 1 раз в 4 сут. Однако, как видно из рис. 4, объем активного ила, инкубируемого на городских сточных водах, стал резко снижаться вследствие недостатка питательных веществ. В то же время активный

ил на сточных водах молочного производства интенсивно прирастал из-за высокого содержания питательных веществ.

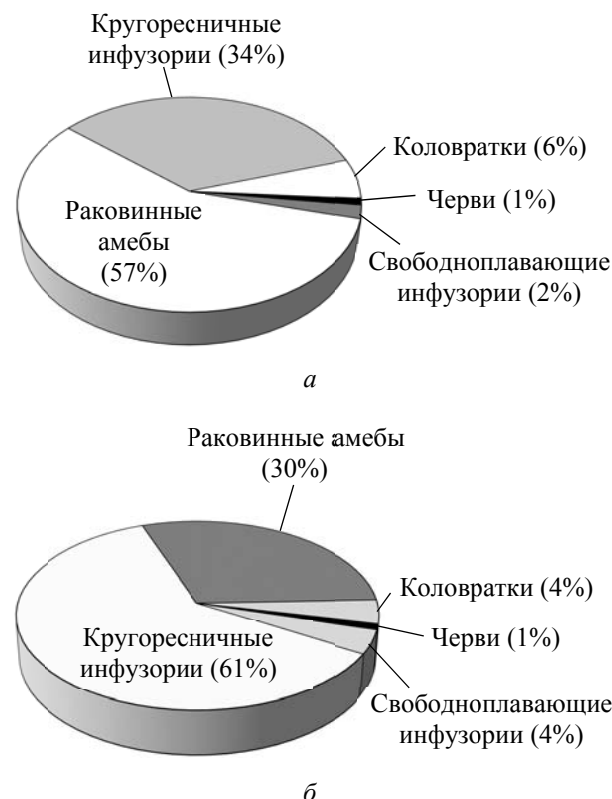


Рис. 3. Распределение микроорганизмов по индикаторным группам в активном иле через 14 сут инкубирования:

а – инкубирование на городских сточных водах;
б – инкубирование на сточных водах молочного производства

На 42 сут инкубирования был изменен режим подпитки: свежие порции городских сточных вод добавляли 1 раз в 4 сут; сточных вод молочного производства – 1 раз в 10 сут. Такой график питания позволил обеспечить большую стабильность объема активного ила (рис. 4).

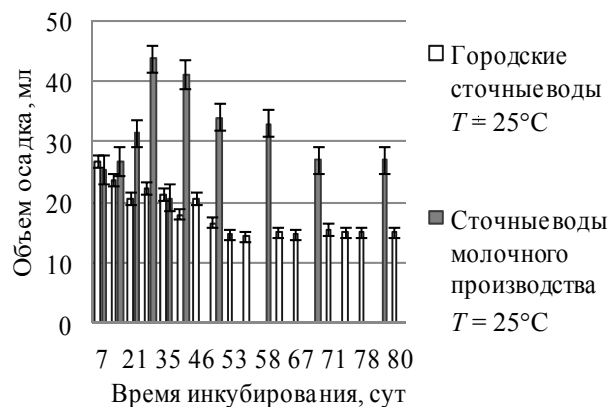
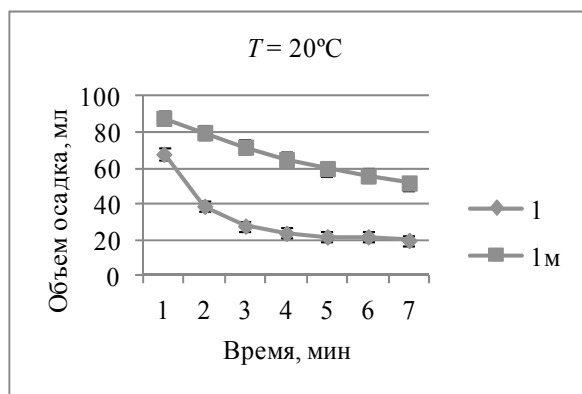
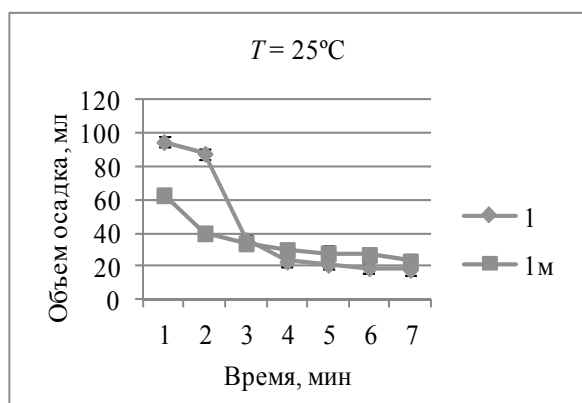


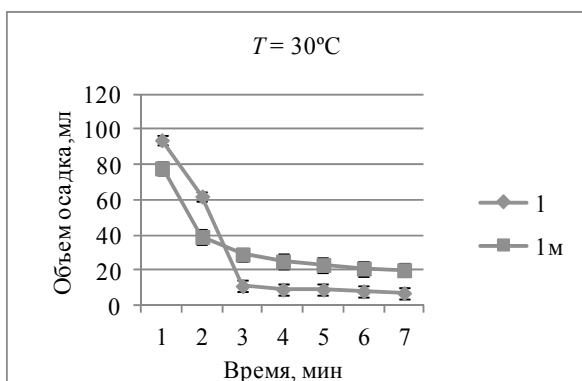
Рис. 4. Изменение объема ила в процессе инкубирования (время отстаивания 7 мин)



а



б



в

Рис. 5. Динамика оседания активного ила за 7 минут отстаивания: а – инкубирование при $T = 20^{\circ}\text{C}$; б – инкубирование при $T = 25^{\circ}\text{C}$; в – инкубирование при $T = 30^{\circ}\text{C}$; 1 – объем активного ила, инкубируемого на городских сточных водах; 1м – объем активного ила, инкубируемого на сточных водах молочного производства

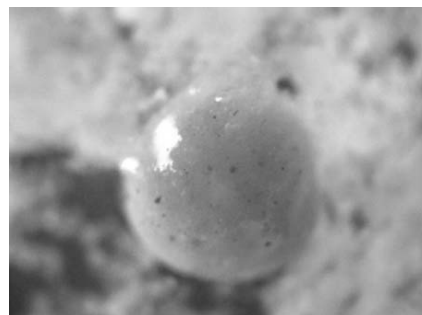
Отмечена разница в седиментационных характеристиках ила, инкубируемого при разных температурах.

Скорость осаждения ила возрастает с увеличением температуры инкубирования: изменение объема ила, инкубируемого при температурах 25 и 30°C (рис. 5, б, в) происходит в первые 3–4 мин осаждения, практически достигая

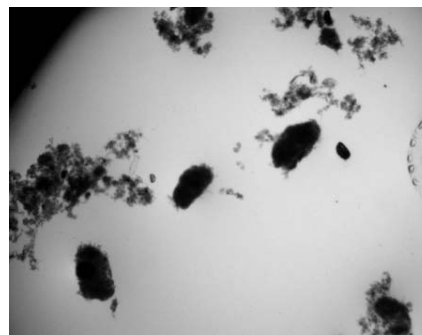
к этому времени своего конечного значения; осаждение ила, инкубируемого при температуре 20°C (рис. 5, а), происходит более плавно, с меньшей скоростью.

Аналогичная зависимость прослеживается для конечного объема активного ила: через 7 мин отстаивания активный ил, инкубируемый при температурах 25 и 30°C , занимает объем 20 мл и менее (для городских сточных вод), тогда как при температуре инкубирования 20°C конечный объем активного ила, инкубируемого на сточных водах молочного производства, после 7-минутного отстаивания значительно больше – около 50 мл.

Более благоприятными оказались температуры инкубирования 25 и 30°C и для формирования гранул. В активном иле, инкубируемом при данных температурах на сточных водах молочного производства, первые гранулы были обнаружены на 70-е сут, а в пробах на городских сточных водах гранулы начали формироваться на 80-е сут (рис. 6). В активном иле, инкубируемом при 20°C , к 30-м сут инкубирования отмечалось уплотнение флоккул, хорошее их осаждение, прозрачная надильовая вода. Однако в дальнейшем наблюдалось разрыхление флоккул, их распад на более мелкие. Типичные гранулы ни в одной из проб при 20°C не сформировались.



а



б

Рис. 6. Гранулы аэробного активного ила (10 $\times$): а – активный ил, инкубируемый на сточных водах молочного производства; б – активный ил, инкубируемый на городских сточных водах

Размер гранул, полученных на сточных водах молочного производства, составил от 1,5 до 4,0 мм. Гранулы, сформированные на городских сточных водах, мельче, их размер не превышал 1,5 мм.

Закключение. В лабораторных условиях прослежена динамика формирования гранул при инкубировании активного ила в условиях аэрации на городских сточных водах и сточных водах молочного производства.

Прослежены изменения в численном и видовом составе биоценоза активного ила в процессе гранулообразования. Отмечено существенное сокращение численности раковинных амёб, уменьшение количества свободноплавающих инфузорий, исчезновение малощетинковых червей, разрыхляющих формирующиеся гранулы. Доля кругоресничных инфузорий возросла до 34% при инкубировании активного ила на городских сточных водах и до 61% – на сточных водах молочного производства.

Установлено влияние нагрузки по загрязнению на формирование гранул. При уменьшении нагрузки ниже критического значения

вследствие эндогенного окисления резко снижается доза (и объем) ила. Высокое содержание питательных веществ способствует приросту биомассы, но не образованию гранул. Подобран оптимальный режим подпитки: 1 раз в 4 сут для городских сточных вод и 1 раз в 10 сут для сточных вод молочного производства.

Отмечена разница в седиментационных характеристиках ила, инкубируемого при разных температурах: с увеличением температуры инкубирования возрастает скорость осаждения ила и уменьшается конечный объем активного ила после 7-минутного отстаивания.

В активном иле, инкубируемом при температурах 25 и 30°C на сточных водах молочного производства, первые гранулы были обнаружены на 70-е сут, их размер составил от 1,5 до 4,0 мм. В пробах на городских сточных водах при таких же температурных режимах гранулы начали формироваться на 80-е сут, их размер не превышал 1,5 мм. В пробах, инкубируемых при 20°C, как на городских сточных водах, так и на сточных водах молочного производства типичные гранулы не сформировались.

Литература

1. Сироткин А. С., Шагинурова Г. И., Ипполитов К. Г. Агрегация микроорганизмов: флоккулы, биопленки, микробные гранулы: монография. Казань: «Фэн» АН РТ, 2007. 106 с.
2. Акментина А. В. Исследование гранулированного активного ила для очистки коммунальных сточных вод // Водные ресурсы и водопользование. 2011. № 10. С. 35–38.

References

1. Sirotkin A. S., Shaginurova G. I., Ippolitov K. G. *Agregatsia mikroorganizmov: flokuly, bioplyonki, microbnye granuly: monographiya* [Aggregation of microorganisms: floccules, biofilms, microbic granules. Monography] Kazan, "Fan" AN RT, 2007. 106 p.
2. Akmentina A. V. A study of granulated active sludge for purification of municipal wastewater. *Vodnyye resursy i vodopol'zovaniye* [Water resources and water use], 2011, no. 10, pp. 35–38 (In Russian).

Информация об авторах

Нестер Ольга Владимировна – инженер кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nester@belstu.by

Маркевич Раиса Михайловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Markevich@belstu.by

Information about the authors

Nester Olga Vladimirovna – engineer, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nester@belstu.by

Markevich Raisa Mikhaylovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Markevich@belstu.by

Поступила 20.02.2016

УДК 667.64:620.193.82

Е. Н. Сабадаха, Н. Р. Прокопчук, А. Л. Шутова

Белорусский государственный технологический университет

**ПРИНЦИПЫ СНИЖЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ
ПРИ ОКРАШИВАНИИ ДЕРЕВЯННОЙ ПОВЕРХНОСТИ БИОЗАЩИТНЫМ
ЛАКОКРАСОЧНЫМ МАТЕРИАЛОМ**

Разработан биозащитный лакокрасочный материал для окрашивания деревянной поверхности с пониженным содержанием биоцидной добавки. Исследована грибостойкость акриловой, стирол-акриловой и винил-ацетат-этиленовой пленок, полученных на основе их водных дисперсий. Показано, что пленка на основе акриловой дисперсии является наиболее стойкой по отношению к плесневым грибам с точки зрения изменения прочностных свойств и химической структуры. Изучено влияние пигментов, их объемной концентрации и окрашиваемой деревянной поверхности на грибостойкость покрытия. Отмечено, что среди цинксодержащих пигментов оксид цинка подавляет развитие микромицетов в большей степени. Сформулированы основные принципы снижения экологической нагрузки при разработке биозащитного лакокрасочного материала по деревянной поверхности: выбор биостойкого пленкообразующего вещества; использование фунгитоксичных пигментов и инертных наполнителей, их количества определяются с учетом объемной концентрации пигментов; исключение компонентов, стимулирующих рост и развитие плесневых грибов.

Ключевые слова: биостойкость, грибостойкость, плесневые грибы, пленкообразователь, пигмент, наполнитель, объемная концентрация пигмента, окрашиваемая поверхность.

E. N. Sabadaha, N. R. Prokopchuk, A. L. Shutova

Belarusian State Technological University

**THE ENVIRONMENTAL IMPACT REDUCTION PRINCIPLES
OF BIOPROTECTIVE PAINTWORK MATERIAL
DURING THE WOOD SURFACE PAINT**

A bioprotective paintwork material for wood surface with reduced content of biocide additive has been developed. The fungi inertness of acrylic, styrene-acrylic and vinyl-acetate-ethylene films on the base of its dispersions has been investigated. It has been shown that the most stable film to the mold fungi when the changing of mechanical properties and chemical structure is a film on the base of acrylic dispersion. The influence of pigments, their volume concentration and paint surface on the coating fungi inertness was studied. It was noticed that zinc oxide among zinc pigment decelerates fungi growth better than others. The main principles of environmental impact reduction of bioprotective paintwork material have been defined. They are: the choice a biostable film binder, fungitoxic pigment and inert filler use, their quantities are defined on the pigment volume concentration, except the component which can stimulate fungi growth.

Key words: biostability, fungi inertness, mold fungi, binder, pigment, filler, pigment volume concentration, surface.

Введение. Сегодня ни один строительный проект не может обойтись без использования лакокрасочных материалов различного назначения. Особое внимание уделяется требованиям к безопасности и охране окружающей среды. С одной стороны, сокращение выбросов вредных веществ в атмосферу осуществляется при изготовлении лакокрасочной продукции путем оптимизации технологического процесса, с другой, – внедрением новых лакокрасочных материалов, отвечающих современным требованиям. Перспективными материалами с экологической, технологической и экономической точек зрения являются водно-дисперсионные лакокрасочные композиции. Основное их преимущество – использование воды вместо дорогих, горючих, токсичных и без-

возвратно теряемых органических растворителей. Также они не имеют запаха, быстро высыхают, легко наносятся на поверхность, имеют хороший декоративный вид и широкий спектр цветовой гаммы. Отсутствие в составе водных материалов органических растворителей значительно снижает количество вредных выбросов в атмосферу, уменьшает пожароопасность, токсичность и создает благоприятные условия труда при проведении окрасочных работ [1].

Одним из широко применяемых материалов в строительстве является древесина. Каждая деревянная поверхность нуждается в надежной защите во избежание разрушения под действием внешних факторов. Поражение различными микроорганизмами, в частности плесневыми

грибами, остается основной проблемой при ее эксплуатации. Предотвратить возникновение биокоррозии древесины гораздо легче, чем потом бороться с ее последствиями. На практике уже давно реализована идея добавления в лакокрасочные материалы специальных биоцидных и ингибирующих добавок [2]. Лакокрасочный материал является сложной многокомпонентной системой, поэтому следует учитывать особенности каждой композиции, которые могут оказать существенное влияние на стабильность активных веществ биоцида (температура и значения pH системы; восстанавливающие и окисляющие компоненты композиции; материал подложки; температура сушки лакокрасочного материала; условия эксплуатации покрытия). Кроме того, препараты, используемые в качестве добавок для защиты от биокоррозии, должны быть не только эффективными, но и безопасными при применении, а также не оказывать вредного влияния на окружающую среду [1]. Снизить нежелательное влияние биоцидов можно путем уменьшения их количества в композиции. Однако в данном случае снижается и их эффективность против микроорганизмов. Для решения проблемы предлагается путем оптимизации рецептуры увеличить биостойкость и придать фунгитоксичные свойства лакокрасочной пленке, что позволит уменьшить количества антимикробных препаратов в составе, тем самым снизить экологическую нагрузку биозащитного лакокрасочного материала.

Таким образом, основная цель данной работы – оптимизировать базовую рецептуру, основываясь на биостойкости и фунгитоксичности ее компонентов.

Основная часть. Каждый компонент лакокрасочной композиции при воздействии на него метаболитов плесневых грибов обладает различной биостойкостью (одни быстро разрушаются, у других изменения в структуре происходят в меньшей степени либо незначительно). С другой стороны, имеет место и обратная реакция – все продукты, входящие в состав материала, могут влиять на рост и развитие плесневых грибов: стимулировать их рост в том случае, когда являются источником питания; ингибировать или оставаться инертными.

Воздействие плесневых грибов – это, прежде всего, воздействие химически активной агрессивной среды, выделяемой ими [3]. В лакокрасочном покрытии в большой степени подвергается разрушению пленкообразователь. При действии агрессивных сред на полимерные материалы макромолекулы могут претерпевать следующие превращения: уменьшение степени полимеризации в результате распада основной цепи макромолекул в полимерах; отщепление

молекулы мономера от конца цепи макромолекулы – деполимеризация; образование новых химических связей между макромолекулами, т. е. реакция сшивания [4].

Химическую стойкость полимерных материалов можно оценивать по изменению их физико-механических свойств. Следствием межмолекулярного взаимодействия является изменение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве. Для исследования изменения прочностных характеристик в пленкообразующих веществах под воздействием плесневых грибов свободные пленки, полученные на основе акриловой, стирол-акриловой и винил-ацетат-этиленовой дисперсий, подвергали воздействию плесневых грибов по экспресс-методике «агаровая сетка» с использованием грибов *Aspergillusniger*, *Penicillium Funiculosum*, *Trichodermaviride* [5]. Необходимо отметить, что полученные пленки дисперсий имели одинаковую оценку степени грибоустойчивости в соответствии с ГОСТ 9.050.

Результаты испытаний, представленные на рис. 1 и 2, показали, что спустя 7 сут прочность при растяжении акриловой пленки увеличивается с 0,24 до 0,43 МПа, стирол-акриловой – с 0,10 до 0,45 МПа, винил-ацетат-этиленовой – с 0,14 до 0,32 МПа.

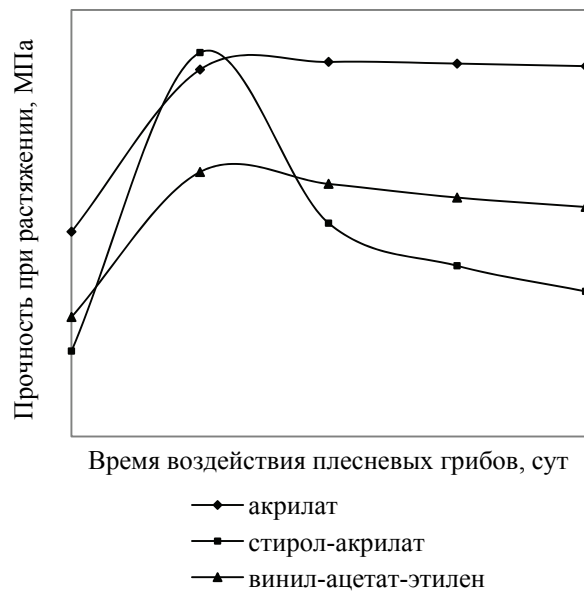


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении пленкообразователей от времени воздействия плесневых грибов

Относительное удлинение снижается соответственно с 140 до 103, с 310 до 197, с 390 до 290%. Через 14 сут и при дальнейшем воздействии плесневых грибов значительно снижается прочность при растяжении (до 0,25 МПа) и увеличивается относительное удлинение (до 253%)

у стирол-акрилового, в меньшей степени (до 0,30 МПа и 299%) у винил-ацетат-этиленового и незначительно (до 0,44 МПа и 102%) у акрилового пленкообразователей.

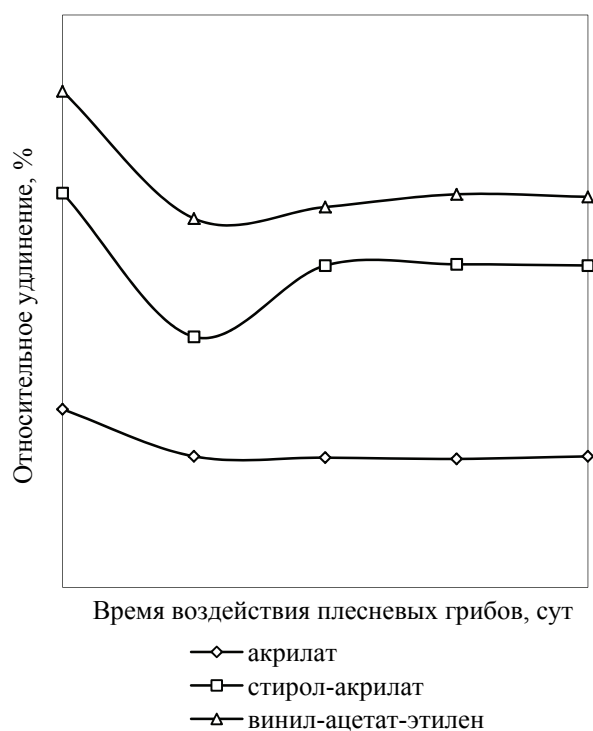


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения пленкообразователей от времени воздействия плесневых грибов

Известно [6], что при воздействии агрессивных сред на полимерные материалы могут образовываться новые химические связи между макромолекулами. Судя по характеру изменения полученных нами прочностных характеристик пленок, имело место образование таких связей. Для подтверждения данного предположения были проведены испытания по установлению содержания золь-гель-фракции в пленках связующего без старения и спустя 7 и 14 сут воздействия плесневых грибов (табл. 1). Пленкообразующие вещества экстрагировали бензолом в течение 3 ч. Данные, представленные в табл. 1, коррелируют с полученными ранее.

Стирол-акриловый и винил-ацетат-этиленовый пленкообразователи не являются сетчатыми полимерами, поэтому не имеют гель-фракции. После 7 сут воздействия микроорганизмов гель-фракция акриловой пленки увеличивается до 10%, у несшитых стирол-акриловой и винил-ацетат-этиленовой пленок появляется гель-фракция, которая составляет 71,12 и 72,98% соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что под действием плесневых грибов в макромолекулах пленкообразующих веществ происходит образование

новых поперечных химических связей за счет рекомбинации макрорадикалов. При воздействии микроорганизмов более 7 сут гель-фракция всех пленок снижалась.

Таблица 1
Гель-фракция непигментированных пленок

Пленко-образователь	Время воздействия плесневых грибов, сут	Гель, %
Акриловый	0	70,29
	7	80,12
	14	74,71
	56	72,14
Стирол-акриловый	0	0
	7	71,12
	14	0
Винил-ацетат-этиленовый	0	0
	7	72,98
	14	69,74
	56	1,13

Таким образом, в качестве пленкообразующего в биозащитной лакокрасочной композиции была выбрана акриловая дисперсия, пленка которой наименее подвержена изменению деформационно-прочностных свойств после 7 сут воздействия плесневых грибов.

Следующим шагом при разработке биозащитного материала является выбор пигментов и наполнителей. Осуществляя выбор пигмента для лакокрасочного материала, как правило, не учитывают его влияния на микробиологическую стойкость получаемого защитного покрытия. Между тем роль этого компонента лакокрасочных покрытий в обеспечении их биостойкости имеет в составе некоторых материалов существенное значение. Пигменты могут механически затруднять развитие мицелия, оказывать токсичное действие на микроорганизмы, в том числе плесневые грибы.

По масштабам производства и применения в лакокрасочных материалах белые пигменты занимают первое место, они составляют 65–70% всей массы выпускаемых пигментов.

Из большого числа неорганических веществ белого цвета в качестве пигментов нашли практическое применение лишь немногие технические продукты, отвечающие комплексу физических, химических, технических, экономических и санитарно-гигиенических требований. К ним относятся: диоксид титана, оксид и сульфид цинка, литопон. Анализ литературы показал [1, 7], что оксид и сульфид цинка, литопон обладают фунгитоксичными свойствами.

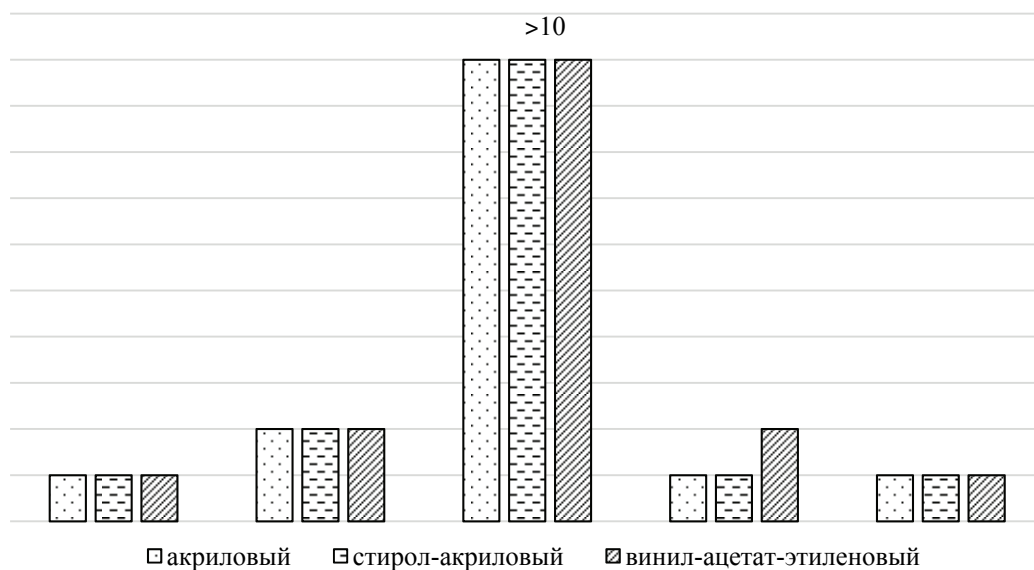


Рис. 3. Длительность лаг-фазы (сут) *A. niger* на пленках, содержащих пигменты

Была проведена сравнительная оценка грибоустойчивости цинксодержащих пигментов в составе модельных композиций на основе акриловой, стирол-акриловой и винил-ацетат-этиленовой дисперсий (рис. 3). Установлено, что диоксид титана незначительно влиял на ингибирующую способность покрытий (увеличил длительность лаг-фазы гриба на 1 сут). Наибольшую фунгитоксичность с водно-дисперсионными пленкообразователями проявил оксид цинка. Споры гриба остались без видимых изменений в течение всего периода испытаний на всех покрытиях. Пленки, содержащие литопон и сульфид цинка, не обладали антигрибными свойствами, что связано с меньшим содержанием ионов цинка в пигментах (литопон содержит 20% цинка, сульфид цинка – 67,1%, а цинковые белила – 80%), а следовательно, и в лакокрасочной композиции (количество цинка в покрытии с цинковыми белилами составило 24%, сульфидом цинка – 20,13%, литопон – 6%).

Таким образом, фунгитоксичные свойства покрытий определялись, в основном, пигментами, так как лаг-фаза всех пленок, содержащих один и тот же пигмент, была одинаковой. Лучшими биозащитными свойствами в составе модельных композиций обладал оксид цинка.

Наполнители являются активными компонентами пигментированных лакокрасочных материалов, применяются для оптимизации рецептуры и улучшения технических свойств лакокрасочного материала и покрытия. По сравнению с пигментами наполнители либо снижали биозащитные свойства покрытий, либо не оказывали никакого влияния на фунгитоксичность пленки. Связано это с тем, что металлы, входящие в состав наполнителей, не токсичны

по отношению к микроорганизмам, кроме того, некоторые наполнители могут увеличивать гигроскопичность покрытия, тем самым способствовать интенсивному развитию микроорганизмов.

Таким образом, для дальнейшей разработки лакокрасочного материала были выбраны: инертный по отношению к грибам диоксид титана для придания укрывистости, оксид цинка для увеличения фунгитоксичности и кальцит для снижения себестоимости краски, а также для регулирования некоторых технических характеристик [7].

Кроме того, в состав лакокрасочной композиции входили: диспергатор (натриевая соль поликарбоновой кислоты), пеногаситель (смесь гидрофобных твердых веществ и пеноразрушающих полисилоксанов в полигликоле), ассоциативные неионные загустители на основе полиуретанов (так как использование целлюлозных загустителей стимулирует рост микромицетов), коалесцент (2,2,4-триметил-1,3-пентадиолмоноизобутират).

Планирование эксперимента осуществлялось с помощью симплекс-решетчатых планов Шеффе для трехкомпонентного симплекса [8].

Известно, что на биозащитные свойства покрытий существенное влияние оказывает окрашиваемая поверхность. Поэтому количества пигмента и наполнителя выбирались таким образом, чтобы максимально снизить влияние деревянной поверхности. Пигментная часть в композиции составила 35 мас. %. Соотношения пигментов и наполнителей рассчитывались на основании ограничений в локальных областях факторного пространства с учетом того, чтобы объемная концентрация пигментов в заданной

области была максимальна. В табл. 2 представлены номера составов и соотношения компонентов пигментной части (мас. %).

Таблица 2
Состав пигментной части исследуемых композиций, %

Номер состава	Диоксид титана	Оксид цинка	Кальцит	ОКП, об. %
1	15,00	15,00	5,00	38,0
2	16,65	15,00	3,35	37,4
3	18,35	15,00	1,65	36,8
4	20,00	15,00	0	36,1
5	16,70	16,65	1,65	36,4
6	13,30	18,35	3,35	36,7
7	10,00	20,00	5,00	37,0
8	11,65	18,35	5,00	37,4
9	13,35	16,65	5,00	37,7
10	15,00	16,65	3,35	37,1

Самое большое значение объемной концентрации пигментов (ОКП) было отмечено у состава № 1.

В табл. 3 представлены результаты испытаний на грибостойкость полученных составов.

Таблица 3
Грибостойкость по ГОСТ 9.050 методами 1 и 2 лакокрасочных материалов в виде свободной пленки и на деревянной поверхности

Номер состава	Свободная пленка		На подложке		ОКП, об. %
	1	2	1	2	
1	0	2	0	2	38,0
2	0	2	1	3	37,4
3	0	2	1	3	36,8
4	0	2	1	3	36,1
5	0	2	1	3	36,4
6	0	2	1	3	36,7
7	0	2	1	3	37,0
8	0	2	1	3	37,4
9	0	2	1	3	37,7
10	0	2	1	3	37,1

Исследования проводили согласно ГОСТ 9.050 методами 1 (в условиях, исключающих дополнительный источник питания) и 2 (в присутствии источника питания) в виде свободной пленки, а также на деревянной поверхности (по 6-балльной шкале от 0 до 5; баллы 0 и 1 – покрытие обладает биозащитными свойствами).

Установлено, что без подложки все составы обладали одинаковой грибостойкостью. При окрашивании деревянной поверхности лучшей биостойкостью (0 баллов по методу 1; 2 балла по методу 2) обладал состав № 1, объемная

концентрация пигмента которого была максимальной и составляла 38,0 об. %.

Таким образом, при равной наполненности лучшими биозащитными свойствами на древесине обладал состав с большей объемной концентрацией пигмента. При большом значении ОКП создается барьерный эффект, тем самым снижается влияние окрашиваемой поверхности.

В число соединений, характеризующихся высокой активностью в сочетании с относительно низкой токсичностью для человека, входят азотсодержащие гетероциклические соединения, в частности изотиазолиноны. Они, в отличие от других биоцидов, устойчивы в щелочной среде, не вызывают изменение цвета лакокрасочного материала, не содержат галогенов. В качестве биоцидной добавки вводили изотиазолинон, выпускаемый под торговой маркой ActicideDW. Для определения концентрации биоцида, при которой покрытие будет полностью ингибировать рост плесневых грибов, в состав вводили добавку в количестве до 0,01 мас. % с шагом 0,002 (рис. 4).

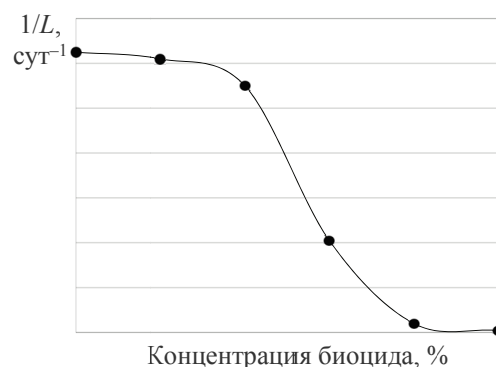


Рис. 4. Влияние биоцида изотиазолинона на фунгитоксичность лакокрасочного покрытия, определенную по методу «агаровая сетка»

Из данных рисунка видно, что покрытие полностью ингибировало рост плесневых грибов при содержании биоцида 0,008%. Производителем рекомендуется вводить 0,10–0,40% биоцида. Таким образом, при окраске древесины разработанный состав позволил снизить содержание биоцидной добавки в 12,5 раз от рекомендуемого количества.

Кроме того, что биозащитный состав должен обладать стойкостью к воздействию плесневых грибов, он также должен иметь высокие технические характеристики.

В табл. 4 представлены технические характеристики разработанного биозащитного лакокрасочного материала.

Все полученные лакокрасочные покрытия высыхали до степени 3 за время не более 1 ч и давали пленку с однородной матовой поверхностью.

Таблица 4

Технические характеристики разработанного лакокрасочного материала

Наименование показателя	Значение
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	50
pH краски	8,5–9,1
Время высыхания до степени 3 при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, ч, не более	1
Степень перетира, мкм, не более	40
Укрывистость высушенной пленки, г/м^2 , не более	80
Адгезия, МПа, не менее	2
Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, ч, не менее	48
Условная светостойкость, ч, не менее	24
Паропроницаемость, $\text{мг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}\cdot\text{Па}^{-1}$	0,008
Грибостойкость по ГОСТ 9.050, балл (метод 1/метод 2)	0 / 1

Испытание покрытий на стойкость к воздействию воды проводили в соответствии с ГОСТ 9.403. После 50 ч статического воздействия воды не наблюдалось изменений внешнего вида покрытия. Спустя 24 ч УФ-облучения лампой декоративные и защитные свойства покрытий также не изменились. Адгезия покрытий составила 2 МПа.

Таким образом, разработанный биозащитный материал с пониженным содержанием биоцида обладал высокими значениями технических характеристик, таких как адгезия, укрывистость, водостойкость, паропроницаемость.

Заключение. Проведенные исследования показали возможность создания биозащитного лакокрасочного материала для окрашивания деревянной поверхности с пониженным содержанием биоцида и позволили сформулировать

основные принципы снижения экологической нагрузки при разработке биозащитных материалов: выбор наиболее биостойкого пленкообразователя; подбор пигментов и наполнителей должен происходить с точки зрения их активности по отношению к плесневым грибам, а их количества в композиции должны определяться с учетом объемной концентрации пигмента. Для окрашивания деревянной поверхности объемная концентрация пигментов должна быть максимальной (не менее 38 об. %) для создания барьерного эффекта, который снижает влияние древесины, так как дерево является органическим материалом природного происхождения и служит источником углеродного питания для многих живых организмов; также следует исключить использование компонентов, стимулирующих рост и развитие плесневых грибов.

Литература

1. Казакова Е. Е., Скороходова О. Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. М.: Пэйнт-медиа, 2003. 136 с.
2. Скороходов В. Д., Шестакова С. И. Защита неметаллических строительных материалов от биокоррозии. М.: Высшая школа, 2004. 204 с.
3. Выделение кислот некоторыми гифомицетами / А. А. Малама [и др.] // IV Всесоюзная конференция по биповреждениям: тезисы докладов, Н. Новгород, 3–6 октября 1991 г. / Нижегород. Гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, Науч.-исслед. ин-т химии; редкол.: В. Д. Ильичев [и др.]. Н. Новгород, 1991. С. 51.
4. Легонькова О. А. Анализ существующих представлений о биоразлагаемых полимерных материалах // Лакокрас. матер. и их примен. 2006. № 4. С. 43–45.
5. Гончарова И. А., Мицкевич А. Г., Ровбель Н. М. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов // Успехи медицинской микологии: материалы III Всероссийского конгресса по медицинской микологии, Москва, 24–25 марта 2005 г.: в 9 т. М.: Национальная академия микологии, 2005. Т. 5. С. 61–63.
6. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб.: Химиздат, 2010. 448 с.
7. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пэйнт-медиа, 2007. 548 с.
8. Грачев Ю. П., Плаксин Ю. М. Математические методы планирования экспериментов. М.: ДеЛи принт, 2005. 296 с.

References

1. Kazakova E. E., Skorokhodova O. N. *Vodno-dispersionnyye akrilovyye lakokrasochnyye materialy stroitel'nogo naznacheniya* [Waterborne acrylic paint work material of building use]. Moscow, Paint-media Publ., 2003. 136 p.

2. Skorokhodov V. D., Shestakova V. D. *Zashchita nemetallicheskih stroitel'nykh materialov ot biokorrozii* [Protection of non-metallic constructional materials from the biocorrosion]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. 204 p.
3. Malama A. A. [et al.]. Excretory of the acid by filamentous fungi. *Tezisy dokladov IV Vsesoyuznoy konferentsii po bipovrezhdeniyam* [Scientific conference abstracts of the IV all-Russian biodeterioration conference]. Nizhny Novgorod, 1991. Pp. 51–55 (In Russian).
4. Legon'kova O. A. Analysis of applicable conceptualization of the biodegradable polymer materials. *Lakokrasochnye materialy i ih primeneniye* [Russian Coatings Journal], 2011, no. 4. pp. 43–45 (In Russian).
5. Goncharova I. A., Mitskevich A. G., Rovbel' N. M. Quick analysis of the protective efficiency of the materials from the mould fungi. *III Vserossiyskiy kongress po meditsinskoy mikologii "Uspekhi meditsinskoy mikologii"* [III Russian medical mycology congress "Successes of medical mycology"]. Moscow, 2005. Vol. 5. Pp. 61–63 (In Russian).
6. Yakovlev A. D. *Khimiya i tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytiy* [Chemistry and technology of paintwork coatings]. St. Petersburg, Khimizdat Publ., 2010. 448 p.
7. Brok T., Grotjeklaus M., Mishke P. *Evropeyskoe rukovodstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytiyam* [European guidance on the paintwork materials and coatings]. Moscow, Paint-media Publ., 2007. 548 p.
8. Grachev Yu. P., Plaksin Yu. M. *Matematicheskie metody planirovaniya eksperimentov* [Mathematical methods of experiment design]. Moscow, DeLi print Publ., 2005. 296 p.

Информация об авторах

Сабадаха Елена Николаевна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: elenasabadaha@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: prok_nr@gmail.by

Шутова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a.l.shutova@mail.ru

Information about the authors

Sabadakha Elena Nikolaevna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenasabadaha@mail.ru.

Prokopchuk Nikolaj Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, professor, professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: prok_nr@gmail.by.

Shutova Anna Leonidovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.l.shutova@mail.ru.

Поступила 23.02.2016

УДК 628.355

О. С. Дубовик, Р. М. Маркевич

Белорусский государственный технологический университет

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ БИОТЕХНОЛОГИЙ УДАЛЕНИЯ
АЗОТА И ФОСФОРА ИЗ ГОРОДСКИХ СТОЧНЫХ ВОД**

Изложены теоретические основы удаления из сточных вод соединений азота, основанные на процессах аммонификации, нитрификации и денитрификации, а также более современное направление – ANAMMOX-технология, отмечены условия, благоприятствующие каждому процессу. Указана необходимость чередования анаэробно-аэробного и другие условия, необходимые для удовлетворительного протекания биологической дефосфотации. Проведен обзор современных направлений совершенствования биотехнологий очистки городских сточных вод от соединений азота и фосфора.

Одним из направлений повышения эффективности биологической дефосфотации считается увеличение содержания летучих жирных кислот. Это обеспечивается предварительной ацидификацией сырого осадка либо размещением загрузки в анаэробной и аноксидной зонах.

Важным фактором повышения степени очистки сточных вод с одновременным снижением энергетических затрат является предварительный контакт исходных сточных вод с циркуляционным активным илом в условиях аэрации.

С целью снижения энергетических затрат на очистку сточных вод предложены ступенчатая денитрификация и технология с карусельной зоной. Реализация в одном объеме нитрификации и денитрификации упрощает инженерное оформление, гибкая адаптивная система расположения блоков позволяет получить лучшие результаты очистки.

Использование повышенных доз активного ила и прикрепленных микроорганизмов, применение мембранных методов позволяет существенно увеличить производительность сооружений при уменьшении их объема.

Ключевые слова: аммонификация, нитрификация, денитрификация, биологическая дефосфотация, ацидификация, энергосбережение, иммобилизация, мембрана.

O. S. Dubovik, R. M. Markevich

Belarusian State Technological University

**BIOTECHNOLOGICAL ADVANCEMENT OF NITROGEN
AND PHOSPHORUS REMOVAL FROM CITY SEWAGE**

The present report discusses the theoretical basis of nitrogen removal from wastewater, based on the processes of ammonification, nitrification, denitrification, and on a more recent direction called ANAMMOX-technology. The necessary conditions for this processes are considered. Biological phosphorus removal from wastewater through the proper use of microorganisms under different environmental conditions is noted. In this paper the recent advances of process design and operational optimization for nutrients removal are reviewed.

Increasing volatile fatty acids is the main direction for higher efficiency of biological removal phosphorus. Products fermentation of primary sludge or feeding in anaerobic and anoxic zones is used for increase of volatile fatty acids.

An important factor in increasing the degree of wastewater treatment with simultaneous lowering of energy costs is preliminary contact of initial sewage to circulating active silt in the conditions of aeration. It has been suggested to use a step feed denitrification and technology with cycling zones for lowering the energy consumption.

Anaerobic, anoxic and oxic zones were designed and constructed in a single reactor. Although the volume of the reactor was limited and the capability of the process in this reactor was reliable, it has a very good efficiency for removing phosphorus from raw wastewater.

The high MLSS of activated sludge, fixed microorganisms and application membrane technology are used for significantly increase of the capacity of plants while reducing their volume.

Key words: ammonification, nitrification, denitrification, biological phosphorus removal, acidification, lower energy consumption, immobilization, membrane.

Введение. Эвтрофикация природных водоемов признана одной из наиболее серьезных проблем для здоровья животных и человека:

токсины, выделяемые цианобактериями при цветении водоемов, являются опасными ядами, поражающими иммунную систему. Основной

причиной загрязнения водоемов азотом и фосфором является сброс муниципальных (городских) и промышленных сточных вод, кроме того, источником этих элементов является сельское хозяйство (удобрения, отходы животноводства) [1–4].

В Беларуси ежегодно со сточными водами в реки сбрасывается 5390 т азота аммонийного, 200 т азота нитритного и 1120 т фосфора фосфатного. В результате в большинстве рек на территории республики среднегодовые концентрации азота аммонийного и фосфора фосфатного превышают ПДК [5].

С середины 80-х годов прошлого столетия в США, ЕС, Японии, Канаде и других развитых странах началось проведение мероприятий по предотвращению эвтрофикации водоемов. С одной стороны, осуществлялся переход на использование альтернативных, не содержащих фосфатов, моющих средств, что позволяет снизить содержание общего фосфора в сточных водах городских очистных сооружений на 30–40%. С другой стороны, внедрялись технологии глубокого удаления соединений азота и фосфора из сточных вод [1, 6].

Очистные сооружения канализации в Беларуси преимущественно построены в 70–80-е годы прошлого столетия, в основном они проектировались на полное окисление органических загрязняющих веществ с последующей нитрификацией. Глубокое удаление соединений азота и фосфора на таких сооружениях не может быть достигнуто [2]. В последнее время на очистных сооружениях республики все большее распространение находят технологические схемы, основанные на чередовании зон, предназначенных для одновременного протекания процессов нитри-денитрификации и биологической дефосфотации.

Основная часть. Биологическая очистка сточных вод от азота и фосфора, основанная на процессах аммонификации, нитри-денитрификации (деаммонификации) и дефосфотации, признана в настоящее время наиболее экономичной и экологичной.

Биологическое удаление из сточных вод азота заключается в протекании процессов аммонификации (разложении органических азотсодержащих соединений до неорганических аммонийных), нитрификации (двухстадийном окислении аммонийных соединений азота сначала до нитритов, затем до нитратов) и денитрификации (бактериальном восстановлении нитратного азота до молекулярного, сопровождающемся окислением органических веществ). При этом экономится кислород, поскольку часть органических веществ окисляется не растворенным кислородом, а кислородом нитратов.

Биологическая очистка сточных вод от соединений фосфора происходит благодаря его удалению с биомассой избыточного активного ила, в составе которого присутствуют бактерии, способные накапливать фосфор в виде полифосфатов в гранулах волютина, причем количество аккумулированного фосфора значительно превышает потребности самих бактерий.

Процессы нитрификации, денитрификации и биологической дефосфотации в той или иной степени имеют место на традиционных сооружениях биологической очистки (в аэротенках), однако в таких сооружениях для них требуются разные условия, порой противоречивые.

Для обеспечения интенсивного протекания процессов нитри-денитрификации и биологической дефосфотации сооружение для биологической очистки разделяют на зоны с различным уровнем аэрации (анаэробная, аноксидная, аэробная). В указанных зонах должны быть созданы условия, благоприятствующие соответствующему процессу.

На интенсивность протекания нитрификации оказывают влияние температура, концентрация аммонийного азота и кислорода, значение pH, наличие ингибиторов. Денитрификация зависит от концентрации нитратного азота, субстрата, который является источником энергии, концентрации кислорода, значения pH, температуры. Субстрат должен быть легкоокисляемым, он может быть внутренним (сами сточные воды, фугат от обезвоживания избыточного ила, надильная жидкость от илоуплотнителей) или внешним (наиболее распространены метанол и уксусная кислота). Необходимыми условиями биологической дефосфотации являются чередование анаэробных и аэробных условий, наличие легкодоступного субстрата [7].

Ввиду многовариантности состава сточных вод, условий очистки и требуемых результатов разработано большое количество технологических схем, их модификаций, моделей, описывающих протекающие процессы [8–11].

Автотрофный процесс Анаммокс. В мировой практике все большее распространение находят технологии, основанные на способности автотрофных бактерий окислять аммонийный азот, используя нитриты в качестве акцептора электронов, – так называемый Анаммокс-процесс (Anammox – Anaerobic ammonium oxidation). Данный процесс осуществляют специфические бактерии, которые относятся к филогенетической группе эубактерий Planctomycetes.

В результате этого процесса образуется молекулярный азот, а существенным отличием является отсутствие потребности в каком-либо органическом субстрате, что чрезвычайно важно для очистки от азота сточных вод, обеднен-

ных органическими загрязнениями. Для реализации Анаммокс-процесса с целью удаления аммонийного азота необходимо часть его окислить до нитритов [12, 13]. Такие технологии эффективны для очистки сточных вод с высокими концентрациями аммония, в том числе для очистки возвратных потоков сточных вод после обезвоживания сброженного осадка. В настоящее время в Европе и США функционирует (либо строится) около 40 очистных сооружений, использующих технологию автотрофного окисления аммония [14–16].

Особенностью процесса Анаммокс является очень низкая скорость роста бактерий и обусловленная этим необходимость удержания их в биореакторе. Для достижения этой цели используют различные приемы: закрепление бактерий на загрузке [17]; гравитационное или центробежное осаждение ила; подача в биореактор сточных вод, не содержащих органических веществ, с целью предотвращения развития гетеротрофных микроорганизмов; удержание бактерий, осуществляющих Анаммокс-процесс, за счет адгезии на внутренней поверхности реактора и образования флотационной пены [18].

Ацидификация сырого осадка и сточных вод с целью увеличения содержания летучих жирных кислот. В качестве основной причины нестабильности процесса биологического удаления фосфора отмечается низкое содержание и существенное колебание концентрации легкоокисляемых органических соединений в поступающих сточных водах. Низкое соотношение концентраций органических веществ и аммонийного азота, а также фосфора фосфатного затрудняет использование при очистке сточных вод в России и Беларуси технологических решений, принятых в Западной Европе и США.

Увеличить содержание легкоокисляемых органических веществ в поступающих на биологическую очистку сточных водах можно путем подачи их в аэротенк без предварительного отстаивания либо подачей в анаэробную зону химических соединений (метанола, уксусной кислоты). Такие мероприятия приводят к росту энергетических или эксплуатационных затрат.

Использование ацидификации (преферментации) сырого осадка позволяет увеличить содержание летучих жирных кислот в поступающих на биологическую очистку сточных водах, после чего сточные воды, обогащенные летучими жирными кислотами, подаются в анаэробную зону. Такая технология внедрена на Люберецких очистных сооружениях Москвы в 2009 г. Для реализации данной технологии изменены эксплуатационные режимы первичных отстойников: часть отстойников выполняет

функцию осветления сточной воды, другая часть переведена в режим уплотнения сырого осадка. Сливная вода с отстойников-уплотнителей, содержащая продукты ацидификации, совместно с осветленной водой направляется в аэротенк, при этом содержание летучих жирных кислот в воде увеличивается с 17–22 до 25–30 мг/дм³. Внедрение ацидификации сырого осадка позволило повысить стабильность работы аэротенков и обеспечить следующие показатели качества очищенных сточных вод [19].

Новым способом является организация процесса ацидификации в первой анаэробной зоне аэротенка. Там при отсутствии перемешивания иловой смеси формируется уплотненный слой активного ила, что сопровождается преферментацией сорбированного на иле органического вещества. При этом анаэробная зона продолжает выполнять свою основную функцию, связанную с высвобождением фосфатов за счет потребления летучих жирных кислот фосфораккумулирующими бактериями. Увеличение содержания летучих жирных кислот в иловой смеси в анаэробной зоне способствует более стабильному удалению фосфатов из очищаемых сточных вод. По сравнению с проведением ацидификации в отстойниках такая организация процесса более экономична, поскольку нет необходимости строительства или реконструкции дополнительных емкостей (отстойников, преферментаторов) и экономятся затраты на перемешивание [20].

С целью интенсификации процесса ацидификации в анаэробной и аноксидной зонах размещается плоскостная загрузка. При размещении загрузки в анаэробной зоне на ней вырастает биопленка специфического микробного ценоза, которая содержит преимущественно анаэробные гетеротрофные бактерии, адаптированные к поступающим в зону органическим веществам и обеспечивающие их быструю деструкцию. Высокая устойчивость прикрепленных микроорганизмов к неблагоприятным воздействиям, связанным с изменениями характеристик поступающих стоков, увеличивает стабильность процесса ацидификации и уменьшает риск срыва процесса биологической дефосфотации.

Предложена методика определения ацидификационного потенциала сточных вод и сырого осадка [21].

Технологическая схема с биокоагулятором. В соответствии с данной технологией первым сооружением в схеме является биокоагулятор, где исходные сточные воды контактируют с циркулирующим активным илом в условиях аэрации, после чего иловая смесь поступает в первичный отстойник. Осветленные воды из

первичного отстойника направляются в денитрификатор, а поток активного ила сначала проходит обработку в анаэробном биореакторе, затем также подается в денитрификатор. Таким образом, в данной схеме анаэробные условия, необходимые для биологического удаления фосфора, создаются не в иловой смеси, а в потоке активного ила [22].

Значительный выигрыш в энергии получается, если основная масса органических загрязнений, выделенная из сточных вод до аэробной очистки, направляется в метантенк и используется для производства биогаза [14].

Варианты реализации нитрификации и денитрификации. Одним из направлений совершенствования технологических схем для удаления азота и фосфора является система ступенчатой подачи сточных вод для денитрификации, не требующая рециркуляции, а значит, установки дополнительных насосов или мешалок. Согласно этой системе, сточные воды подаются в два или более реакторов, имеющих зону перемешивания и зону аэрации. Возвратный ил и часть сточных вод поступают в зону перемешивания, а затем в зону аэрации первого реактора. В зону перемешивания второго реактора подаются иловая смесь из зоны аэрации первого реактора и вторая часть сточных вод. Из этой зоны иловая смесь направляется в зону аэрации второго реактора. В зависимости от установившегося режима зоны перемешивания могут быть аноксидными или анаэробными. Эффективность удаления азота и фосфора зависит от стабильности режима перемешивания.

Кроме обеспечения эффективного удаления азота и фосфора уделяется внимание минимизации энергетических затрат при внедрении новых технологий. Из двух коридоров аэротенка устраивают карусельную зону, предназначенную для протекания процессов нитри- и денитрификации. Применение карусели позволяет уменьшить количество мешалок, необходимых для поддержания активного ила во взвешенном состоянии, и снизить энергетические затраты.

Процессы нитрификации и денитрификации могут быть реализованы в одном и том же объеме свободноплавающим илом. Это упрощает инженерное оформление, но связано с уменьшением существующих мощностей на 25–30%. Кроме того, для реализации процессов нитри-денитрификации в одном объеме биореактора требуется строгое регулирование концентрации растворенного кислорода, т. е. необходима специальная контрольно-измерительная аппаратура и автоматизация управления [23].

Концентрирование биомассы активного ила, применение иммобилизации. При реализа-

ции процессов совместного биологического удаления азота и фосфора требуется большее время пребывания сточных вод в сооружениях биологической очистки, что ведет к необходимости увеличения их объема на 20–30%. Кроме того, вследствие возрастания илового индекса должно быть увеличено количество вторичных отстойников. Это вызывает необходимость разработки технологий, обеспечивающих эффективность очистки сточных вод от биогенных элементов без увеличения объемов сооружений, в частности за счет увеличения дозы активного ила.

Путем селекции достигнута доза ила 6,5–7,0 мг/дм³ и значение илового индекса 80–90 см³/г, хлопья ила имели компактную форму, нитчатые бактерии практически отсутствовали. В лабораторных и промышленных испытаниях показана высокая эффективность удаления азота аммонийного и фосфора фосфатного при использовании повышенных доз активного ила [24].

Приемлемым является метод концентрирования биомассы путем комбинации в реакторах биологической очистки взвешенных и прикрепленных на инертных носителях форм микроорганизмов. Вследствие значительного повышения концентрации и возраста активной биомассы в очистной системе, а также создания различных кислородных условий в толще прикрепленной биологической пленки технология с иммобилизацией микробного биоценоза обеспечивает: высокую окислительную мощность сооружений очистки и значительное сокращение их объема и ресурсозатрат; возможность эффективного протекания в одном объеме как процессов биодеструкции органических загрязняющих веществ, так и процессов нитри-денитрификации и биологического удаления соединений фосфора; повышение надежности и стабильности работы биосистемы и минимизацию явлений вспухания активного ила [25–27].

В качестве способа обогащения активного ила нитрифицирующими бактериями предложено использование реактора-биоаугментатора. При непродолжительной аэрации смеси возвратного активного ила и сливной воды илоуплотнителей сброженного осадка наращивается биомасса бактерий-нитрификаторов [28].

Мембранные методы. При строительстве новых и реконструкции уже существующих очистных сооружений предлагается ряд принципиально новых решений, самым технически доступным из которых на сегодняшний день является мембранный биореактор (МБР). Использование МБР позволяет повысить эффективность и надежность функциониро-

вания очистных сооружений, увеличить их производительность, сократить занимаемые площади, снизить объем избыточного активного ила.

Основным отличием мембранного биореактора от систем традиционной биологической очистки в аэротенках является наличие мембранного модуля, который предназначен для разделения иловой смеси и представляет собой альтернативу широко применяемому методу

осаждения активного ила во вторичных отстойниках [29].

Заключение. Проведен аналитический обзор современных способов совершенствования биологической очистки сточных вод от соединений азота и фосфора. Основные направления совершенствования – снижение энергетических затрат, уменьшение объема сооружений при обеспечении высокой эффективности удаления соединений азота и фосфора.

Литература

1. Жмур Н. С. Практика глубокого удаления соединений азота и фосфора в процессе биологической очистки сточных вод в странах Европейского союза и в России (по материалам отчета Европейской комиссии и результатам обследования очистных сооружений) // Водоснабжение и канализация. 2010. № 5–6. С. 31–41.
2. Gerardi M. H. Wastewater microbiology: nitrification/denitrification in the activated sludge process. New York: John Wiley and Sons, 2002. P. 5–6.
3. Quevauviller P., Thomas O., van der Beken A. Wastewater Quality Monitoring and Treatment. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 8 p.
4. Pankratz T. M. Environmental engineering dictionary and directory. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001. 100 p.
5. Состояние окружающей среды Республики Беларусь: нац. доклад / М-во природ. ресур. и окружающей среды Республики Беларусь, Ин-т природопользования НАН Беларуси. Минск, 2010. URL: http://www.minpriroda.gov.by/uploads/files/000597_79443_part_0.pdf. (дата обращения: 09.02.2016).
6. Water and wastewater treatment technology. Molecular technology, nutrient removal, sludge reduction and environmental health / T. Matsuo [et al.]. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science B. V., 2001. 139 p.
7. Worakatamas R. Effects of high temperature and low carbon feed on biological phosphorus removal. M. Sc. thesis (environmental technology). Mahidol university, Thailand, 2008. 103 p.
8. Соловьева Е. А. Совершенствование технологии удаления азота и фосфора в комплексе по очистке сточных вод и обработке осадка: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.23.04. Санкт-Петербург, 2009. С. 38.
9. Public works technical bulletin. Biological nutrient removal: [site] Washington. URL: https://www.wbdg.org/ccb/ARMYCOE/PWTB/pwtb_420_49_39.pdf (дата обращения 19.02.2016).
10. Heymann Y. A theory of the lifecycle of bacteria // Nature and Science. 2010. No. 8 (9). P. 121–131.
11. Внедрение модернизированных технологий удаления биогенных элементов на очистных сооружениях г. Москвы / С. А. Стрельцов [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2012. № 10. С. 34–42.
12. Mixed sulfur-iron particles packed reactor for simultaneous advanced removal of nitrogen and phosphorus from secondary effluent / S. Wang [et al.] // Environ. Sci. Pollut. Res. 2015. No. 22 (1). P. 415–424.
13. Ganigué P. R. Partial nitritation of landfill leachate in a SBR prior to an anammox reactor: operation and modeling. PhD thesis. Universitat de Girona, Catalonia. 2009. P. 143.
14. Ванюшина А. Я., Ветт Б., Хелл М. Лучшие примеры эксплуатации очистных сооружений: г. Штрасс (Австрия) // Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения. 2014. № 1. С. 36–47.
15. Syntrophy of aerobic and anaerobic ammonia oxidizers / B. Wett [et al.] // Water Science & Technology. 2010. No. 61 (8). P. 1915–1922.
16. Wett B. Development and implementation of a robust deammonification process // Water Science & Technology. 2007. № 56 (7). P. 81–88.
17. Биотехнология очистки сточных вод с иммобилизацией активного ила и удалением азота / М. Г. Зубов [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2013. № 8. С. 72–75.
18. Однореакторная технология удаления азота из сточных вод / М. Н. Козлов [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2014. № 5. С. 53–59.
19. Опыт эксплуатации сооружений биологической очистки сточных вод от соединений азота и фосфора / А. Н. Пахомов [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 10, ч. 1. С. 35–41.
20. Келль Л. С. Внедрение технологии биологической дефосфотации УСТК // Экология производства. 2011. № 5. С. 75–77.

21. Ацидификационный потенциал поступающей сточной воды и сырого осадка московских очистных сооружений / М. В. Кевбрина [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2012. № 10. С. 68–70.
22. Степанов А. С. Удаление биогенных элементов из городских сточных вод // Водоочистка. 2010. № 8. С. 46–56.
23. Очистка сточных вод: пер. с нем. / под ред. Ф. В. Кармазинова. СПб.: Новый журнал, 2013. 496 с.
24. Харькина О. В., Шотина К. В. Исследование работы аэротенков нитри-денитрификации с повышенными дозами активного ила // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 10, ч. 1. С. 42–47.
25. Determination of design criteria of an h-ifas reactor in comparison with an extended aeration activated sludge process / N. Mehrdadi [et al.] // Environ. Health. Sci. Eng. 2006. Vol. 3, No. 1. P. 61–62.
26. Wastewater treatment using a modified A2O process based on fiber polypropylene media / M. L. Tien [et al.] // Journal of Environmental Science and Health, Part A. 2011. Vol. 46, No. 10. P. 1068.
27. Использование блоков биологической загрузки на сооружениях очистки сточных вод / В. Н. Швецов [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2010. № 10, ч. 2. С. 25–31.
28. Повышение эффективности очистки сточных вод методом обогащения активного ила нитрифицирующими бактериями / С. А. Стрельцов [и др.] // Водоснабжение и санитарная техника. 2014. № 12. С. 56–61.
29. D21 – Nutrient elimination trials. URL: <https://www.hitpages.com/doc/4699062280388608/2#pageTop/> (дата обращения 19.02.2016).

References

1. Zhmur N. S. Practice of higher removal of nitrogen and phosphorus compounds in the process of biological wastewater treatment in the European Union and in Russia (based on the report of the European Commission and a survey of treatment facilities). *Vodosnabzhenie i kanalizatsiya* [Water supply and sewerage], 2010, no. 5–6, pp. 31–41 (In Russian).
2. Gerardi M. H. Wastewater microbiology: nitrification/denitrification in the activated sludge process. New York, John Wiley & Sons Publ., 2002, pp. 5–6.
3. Quevauviller P., Thomas O. and van der Beken A. Wastewater Quality Monitoring and Treatment. Chichester, John Wiley & Sons Publ., 2006, 8 p.
4. Pankratz T. M. Environmental engineering dictionary and directory. Boca Raton, CRC Press LLC, Publ., 2001. 100 p.
5. *Sostoyaniye okruzhayushchey sredy Respubliki Belarus* [State of the Environment of the Republic of Belarus], 2010 (In Russian). Available at: http://www.minpriroda.gov.by/uploads/files/000597_79443_part_0.pdf (accessed 09.02.2016).
6. Matsuo T., Hanaki K., Takizawa S., Saton H. water and wastewater treatment technology. Molecular technology, nutrient removal, sludge reduction and environmental health. Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Science B.V, Publ., 2001, 139 p.
7. Worakatamas R. Effects of high temperature and low carbon feed on biological phosphorus removal. M. Sc. thesis (environmental technology). Mahidol university, Thailand, 2008. 103 p.
8. Solov'eva E. A. *Sovershenstvovanie tekhnologii udaleniya azota i fosfora v komplekse po ochistke stochnykh vod i obrabotke osadka; avtoref. dis. dok. tekhn. nauk* [Improving the technology of removal nitrogen and phosphorus in the complex wastewater treatment and sludge treatment. Abstract of thesis Doct. Dis.]. St. Petersburg, 2009, p. 38 (In Russian).
9. Public works technical bulletin. Biological nutrient removal. Washington. Available at: https://www.wbdg.org/ccb/ARMYCOE/PWTB/pwtb_420_49_39.pdf/ (accessed 19.02. 2016).
10. Heymann Y. A theory of the lifecycle of bacteria. *Nature and Science*, 2010, no. 8 (9), pp. 121–131.
11. Strel'tsov S. A., Kazakova E. A., Kevbrina M. V., Kozlov I. M., Moyzhes S. I. The introduction of the modernized technology nutrient removal in wastewater treatment plants in Moscow. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sewerage], 2012, no.10, pp. 34–42 (In Russian).
12. Wang S., Liang P., Wu Z., Su F., Yuan L., Sun Y., Wu Q., Huang X. Mixed sulfur-iron particles packed reactor for simultaneous advanced removal of nitrogen and phosphorus from secondary effluent. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, no. 22 (1), pp. 415–424. DOI 10.1007/s11356-014-3370-1.
13. Ganigué P. R. Partial nitrification of landfill leachate in a SBR prior to an anammox reactor: operation and modeling. PhD thesis. Universitat de Girona, Catalonia, 2009. 143 p.
14. Vanyushina A. Ya., Vett B., Khell M. The best examples of operation of wastewater treatment facilities: city Strass (Austria). *Nailuchshie dostupnye tekhnologii vodosnabzheniya i vodootvedeniya* [The best technologies is available for water supply and sewerage], 2014, no. 1, pp. 36–47 (In Russian).

15. Wett B., Hell M., Nyhuis G., Puempel T., Takacs I., Murthy S. Syntrophy of aerobic and anaerobic ammonia oxidizers. *Water Science & Technology*, 2010, no. 61 (8), pp. 1915–1922.
16. Wett B. Development and implementation of a robust deammonification process. *Water Science & Technology*, 2007, no. 56 (7), pp. 81–88.
17. Zubov G. M., Boyarenev S. F., Zavarzin G. A., Zubov M. G., Kulikov N. I., Litti Y. V., Nekrasova V. K., Nozhevnikova A. N., Shramov Y. M. Biotechnology of wastewater treatment with activated sludge immobilization and removal of nitrogen. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2013, no. 8, pp. 72–75 (In Russian).
18. Kozlov M. N., Kevbrina M. V., Nikolaev Yu. A., Dorofeev A. G., Grachev V. A., Kazakova E. A., Aseeva V. G., Zharkov A. V. One-step nitrogen removal technology from waste water. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2014, no. 5, pp. 53–59 (In Russian).
19. Pakhomov A. N., Belov N. A., Ershov B. A., Kozlov M. N., Strel'tsov S. A., Khamidov M. G., Khar'kina O. V. Experience in operating facilities of biological wastewater treatment from nitrogen and phosphorus compounds. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2010, no. 10, part. 1, pp. 35–41 (In Russian).
20. Kell' L. S. The introduction of biological phosphorus removal in UCTK. *Ekologiya proizvodstva* [Technology of ecology], 2011, no. 5, pp. 75–77 (in Russian).
21. Kevbrina M. V., Kazakova E. A., Kozlov I. M., Moyzhes S. I., Strel'tsov S. A. Potential acidification for influent wastewater and primary sludge is wastewater treatment facilities in Moscow. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2012, no. 10, pp. 68–70 (In Russian).
22. Stepanov A. S. Nutrient removal from domestic wastewater treatment. *Vodoochistka* [Water treatment], 2010, no. 8, pp. 46–56 (In Russian).
23. Wastewater treatment: translated from German, ed. by Karmazinova F. V. *Novyy zhurnal* [New magazin], 2013, 496 p. (In Russian).
24. Har'kina O. V., Shotina K. V. Research work of aeration tank with nitrification-denitrification with higher concentration of activated sludge. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2010, no. 10, part 1, pp. 42–47 (In Russian).
25. Mehrdadi N., Azimi A. A., Nabi Bidhendi G. R., Hooshyari B. Determination of design criteria of an h-ifas reactor in comparison with an extended aeration activated sludge process. *Environ. Health. Sci. Eng.*, 2006, vol. 3, no. 1, pp. 61–62.
26. Tien M. L., Hung V. D., Nguyen D. D., Soobin Y., Hur J. Wastewater treatment using a modified A2O process based on fiber polypropylene media. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2011, vol. 46, no. 10, p. 1068. DOI: 10.1080/10934529.2011.590382.
27. Shvetsov V. N., Morozova K. M., Smirnova I. I., Semenov M. Yu. Using blocks of biological loading on the wastewater treatment plants. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sewerage], 2010, no. 10, part 2, pp. 25–31 (In Russian).
28. Strel'tsov S. A., Nikolaev Yu. A., Grachev V. A., Aseeva V. G., Mikhaylova Yu. V. Improving the efficiency of wastewater treatment by activated sludge with enrichment nitrifying bacteria. *Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2014, no. 12, pp. 56–61 (In Russian).
29. D21 – Nutrient elimination trials. Available at: <https://www.hitpages.com/doc/4699062280388608/2#pageTop/> (accessed 19.02.2016).

Информация об авторах

Дубовик Ольга Сергеевна – ведущий инженер-технолог Минских очистных сооружений. УП «Минскводоканал» (220088, г. Минск, ул. Пулихова, 15, Республика Беларусь). E-mail: dubovik.volha@gmail.com

Маркевич Раиса Михайловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Markevich@belstu.by

Information about the authors

Dubovik Olga Sergeevna – leading engineer technologist, Minsk Wastewater Treatment Plant. UE “Minskvodokanal” (15, Pulihova str., 220088, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dubovik.volha@gmail.com

Markevich Raisa Mikhaylovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Assistant Professor, Department of Biotechnology and Bioecology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Markevich@belstu.by

Поступила 23.02.2016

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	5
Шашок Ж. С., Усс Е. П., Касперович А. В. Исследование влияния различных марок технического углерода на технические свойства резин	5
Эмелло Г. Г., Бондаренко Ж. В., Харлан Т. В. Пенообразующие свойства водных растворов препаратов поверхностно-активных веществ группы Zetesol.....	11
Крук Н. Н., Вершиловская И. В., Нго Т., Щеблыкин И. Г., Дехаен В., Маес В. Флуоресценция свободных оснований и протонированных форм смешанных 5,10,15,20-арилпорфиринов...	16
Грушова Е. И., Аль-Разуки А. А., Милосердова О. А., Чайко Е. С. Применение аддитивов-модификаторов в процессе депарафинизации рафинатов	21
Куис О. В., Прокопчук Н. Р. Антикоррозионная защита металлов: перспективы получения и применения алкидно-уретановых материалов (обзор).....	25
Спиглазов А. В., Кордикова Е. И., Гончарёнок Д. С. Моделирование процесса пропитки под давлением стеклянных тканей полиэфирным связующим	35
Спиглазов А. В., Кордикова Е. И., Баулин И. С., Поженько Я. И., Кравченя Г. Н. Формуемость листовых заготовок в изделия при условиях интенсивного теплообмена	39
Грушова Е. И., Куис О. В., Пахомчик А. С., Юсевич А. И., Шульга М. В. Влияние аддитивов-модификаторов гудрона на адгезионную способность окисленных битумов к минеральным материалам.....	43
Шрубок А. О., Грушова Е. И. Особенности жидкофазного окисления нефтяного гудрона в присутствии модификаторов-катализаторов	48
Карпенко О. В., Грушова Е. И. Интенсификация процесса выделения твердого парафина из нефтяного сырья методом статической кристаллизации	54
Крутько Э. Т., Журавлева М. В., Мартинкевич А. А., Прокопчук Н. Р. Использование полиимидов в процессе фотолитографии.....	59
Кротова О. А., Касперович А. В., Шашок Ж. С. Синтезированные кобальт- и никельсодержащие промоторы адгезии в составе модельных эластомерных композиций	67
Карпович О. И., Калинин А. Н., Наркевич А. Л. Технологические характеристики материалов на основе металлосодержащих полимерных отходов, получаемых методом пласт-формования	73
Мансурова И. А., Исупова О. Ю., Бурков А. А., Широкова Е. С., Дурнев Е. А. Влияние условий пробоподготовки на структуру углеродных нанотрубок и свойства резин	79
Прокопчук Н. Р., Ключев А. Ю., Козлов Н. Г., Латышевич И. А. Использование эпоксидных смол в термоотверждаемых композициях (обзор).....	87
Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Покрытие шифера порошковыми полиэфирными красками	100
Мануленко А. Ф., Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р. Влияние суперконцентратов наполнителей и стабилизаторов на термостабильность полиэтилена	106
Прищепенко Д. В., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. Влияние технологических параметров электроформования на морфологию и плотность нанесения нановолокон хитозана	114
Антоневич И. П., Каток Я. М., Нестерова С. В. Каталитическое гидрирование 3-(2-фторфенил)- и 3-(4-фторфенил)-4,4-этилендиоксициклопента[<i>d</i>]изоксазолинов	121
Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р., Бомбер О. В., Кротова Т. В. Разработка рецептуры эластомерной композиции для производства рукавов	128
Кучинская А. А., Заяц Н. И. Валидация методики УФ-спектрофотометрического определения действующего вещества в лекарственном средстве «Хлоропирамин, крем»	133
Вишневский К. В., Прокопчук Н. Р., Бей М. П., Пучкова Н. В., Ювченко А. П. Исследование влияния продуктов взаимодействия азотсодержащих соединений с аддуктами канифоли на переработку эластомерных композиций	137
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ.....	144
Шпак С. И., Чернышева Т. В., Флейшер В. Л., Квеско А. А. Получение соснового флотационного масла методом гидратации α -пинена	144

Ламоткин С. А., Колногоров К. П., Владыкина Д. С., Николайчик Ю. В., Ноздрин П. В. Оценка качественных характеристик эфирных масел деревьев рода <i>Abies</i> и получение на их основе парфюмерной продукции	149
Герман Н. А., Хмызов И. А., Мельникова Р. Я., Соловьева Т. В. Использование альбумина в композиции древесных пеллет с целью повышения их качества.....	156
БИОТЕХНОЛОГИЯ	162
Бондаренко Ж. В., Эмелло Г. Г., Хаванская О. И. Влияние термообработки на устойчивость к окислению и жирнокислотный состав смеси растительных масел.....	162
Мороз О. П., Флейшер В. Л. Разработка состава косметического крема с применением пептида и изучение его эмульсионных свойств.....	167
Мороз Е. В., Стасевич О. В. Валидация методики газохроматографического определения анаболических стероидов в биологически активных добавках для спортсменов	171
Хмелевская М. С., Ахрамович Т. И., Игнатовец О. С., Леонтьев В. Н., Феськова Е. В. Естественные пути деградации пестицидов на основе 2,4-дихлорфеноксиуксусных кислот	175
Подорожня И. В., Ветохин С. С. Анализ некоторых физико-химических показателей питьевого молока после введения новых требований к его кислотности	182
Колногоров К. П., Ламоткин С. А., Башарова А. О., Ильина Г. Н. Новые функциональные пищевые масложировые продукты со сбалансированным жирнокислотным составом	188
Никитенко А. Н., Карницкая Н. В., Клапкова В. А. Разработка методики определения содержания бета-адреностимуляторов в мясной и молочной продукции методом иммуноферментного анализа	195
Кочубей-Литвиненко О. В., Билык Е. А. Хранимоспособность сухой молочной сыворотки, полученной с использованием электроискровой обработки, и ее применении в хлебопечении	200
ЭКОЛОГИЯ	206
Хрол Е. З., Петрушения А. Ф., Ревяко М. М., Пучинская Е. П. Разработка технологии переработки полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет».....	206
Игнатенко А. В. Деконтаминация осадков сточных вод и методы ее контроля	210
Рымовская М. В., Романовский В. И. Воздействие отработанных растворов дезинфекции сооружений водоснабжения на почву.....	214
Нестер О. В., Маркевич Р. М. Формирование гранул активного ила в аэробных условиях	220
Сабадаха Е. Н., Прокопчук Н. Р., Шутова А. Л. Принципы снижения экологической нагрузки при окрашивании деревянной поверхности биозащитным лакокрасочным материалом.....	225
Дубовик О. С., Маркевич Р. М. Совершенствование биотехнологий удаления азота и фосфора из городских сточных вод	232

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES, MATERIALS AND GOODS	5
Shashok Zh. S., Uss E. P., Kasperovich A. V. Research of influence of various carbon black types on technical properties of rubbers	5
Emello G. G., Bondarenko Zh. V., Kharlan T. V. Foaming properties of surfactants' water solutions of Zetesol group.....	11
Kruk M. M., Vershilovskaya I. V., Ngo T., Scheblykin I. G., Dehaen W., Maes W. Free base and protonated form fluorescence of the mixed 5,10,15,20-arylporphyrins.....	16
Grushova E. I., Al-Razuki A. A., Miloserdova O. A., Chaiko E. S. Applying additive-modifiers in dewaxing raffinate process	21
Kuis O. V., Prokopchuk N. R. Corrosion protection of metals: prospects of production and application of uralkyd materials (review)	25
Spiglazov A. V., Kordikova E. I., Goncharyonok D. S. Modeling impregnation process of glass fabrics by polyester binder under pressure.....	35
Spiglazov A. V., Kordikova E. I., Baulin I. S., Pozhen'ko Ya. I., Kravchenya G. N. The formability of sheet blanks in the product under conditions of intense heat	39
Grushova E. I., Kuis O. V., Pahomchik A. S., Yusevich A. I., Shulga M. V. Influence of additives – oil tar modifiers on the oxidized bitumen adhesion to mineral materials.....	43
Shrubok A. O., Grushova E. I. Features of liquid phase oxidation of tar in the presence of modifiers-catalysts	48
Karpenko O. V., Grushova E. I. Intensification of paraffin wax separation from oilstocks by static crystallization	54
Krut'ko E. T., Zhuravleva M. V., Martinkevich A. A., Prokopchuk N. R. Polyimide use in photolithography process.....	59
Krotova O. A., Kasperovich A. V., Shashok Zh. S. The synthesized cobalt- and nickel-containing adhesion promoters in model elastomer compositions	67
Karpovich O. I., Kalinka A. N., Narkevich A. L. Technological characteristics of materials based on metal-containing polymeric wastes produced by seam-forming method	73
Mansurova I. A., Isupova O. Yu., Burkov A. A., Shirokova E. S., Durnev E. A. Influence of sampling on the structure of carbon nanotubes and properties of rubber	79
Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Kozlov N. G., Latyshevich I. A. Use of epoxies in the thermocured compositions (review).....	87
Kuhta T. N., Prokopchuk N. R. Coating of slate with powder polyester paints.....	100
Manylenko A. Ph., Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R. The influence of masterbatches of fillers and stabilizers on polyethylene's thermostability.....	106
Prishchepenko D. V., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S. Impact of electrospinning technological parameters on chitosan nanofibers coating morphology and surface density	114
Antonevich I. P., Katok Ya. M., Nesterova S. V. The catalytic hydrogenation of 3-(2-fluorophenyl)- and 3-(4-fluorophenyl)-4,4-ethylenedioxcyclopenta[<i>d</i>]isoxazolines	121
Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R., Bomber O. V., Krotova T. V. Development of a compounding of elastomeric composition for production hoses.....	128
Kuchinskaya A. A., Zayats N. I. Validation of the spectrophotometric method of determination of drug substance in medicine "Chloropyraminum, cream"	133
Vishnevskii K. V., Prokopchuk N. R., Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P. The study of influence of nitrogen containing rosin adducts derivatives on technological properties of elastimeric compounds	137
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF WOOD PROCESSING	144
Shpak S. I., Chernysheva T. V., Fleisher V. L., Kvesko A. A. Preparation of pine flotation oil by hydration with α -pinene.....	144

Lamotkin S. A., Kalnahorau K. P., Vladykina D. S., Nikolaichik Yu. V., Nozdrin P. V. Evaluation of qualitative characteristics of essential oil of trees of the genus <i>Abies</i> and obtaining on their basis of perfumes	149
Herman N. A., Hmyzov I. A., Melnikova R. Y., Solovyova T. V. Use of albumin in the composition of wood pellets in order to improve their quality	156
BIOTECHNOLOGY.....	162
Bondarenko Zh. V., Emello G. G., Khavanskaya O. I. The influence of thermal processing on oxidation stability and fatty acids composition of vegetable oil mixture	162
Moroz O. P., Fleisher V. L. Development of cosmetic cream structure using peptid and examining its emulsion properties	167
Moroz E. V., Stasevich O. V. Validation of the anabolic steroids determination method in biological active additives for sportsmen.....	171
Hmelevskaya M. S., Akhramovich T. I., Ignatovets O. S., Leontiev V. N., Feskova A. The natural ways of degradation of pesticides based on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.....	175
Podorozhniaya I. V., Vetokhin S. S. Analysis of milk some physical-chemical properties after introduction of new requirements to its acidity	182
Kalnahorau K. P., Lamotkin S. A., Basharova A. O., Il'yina G. N. New functional food fat and oil products with a balanced fatty acid composition	188
Nikitenko A. N., Karnickaya N. V., Klapkova V. A. Development of method for determination of beta-agonists content in meat and dairy products by enzyme immunoassay.....	195
Kochubei-Lytvynenko O. V., Bilyk E. A. Storability of the whey powder, obtained using electro spark processing, and its use in bakery	200
ECOLOGY	206
Khrol E. Z., Petrushenia A. F., Revyako M. M., Puchinskaya E. P. Development of processing technology for polymer waste of JSC "Beltsvetmet"	206
Ignatenko A. V. Sewage sludge decontamination and methods of its control	210
Rymovskaia M. V., Ramanouski V. I. Effect of used solutions for drinking water supply facilities disinfection to soil	214
Nester O. V., Markevich R. M. The formation of granules of the activated sludge in aerobic conditions.....	220
Sabadaha E. N., Prokopchuk N. R., Shutova A. L. The environmental impact reduction principles of bioprotective paintwork material during the wood surface paint.....	225
Dubovik O. S., Markevich R. M. Biotechnological advancement of nitrogen and phosphorus removal from city sewage.....	232

Редакторы: *А. С. Аристова, О. П. Приходько*
Компьютерная верстка: *С. С. Белявская, Е. В. Ильченко*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 27.07.2016. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 28,2. Уч.-изд. л. 30,2.
Тираж 110 экз. Заказ 307.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.