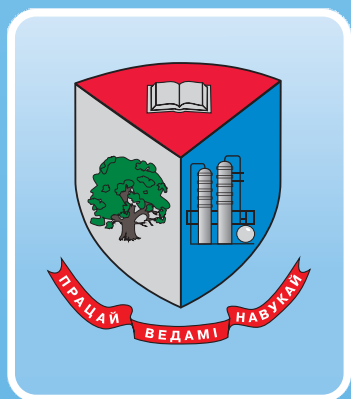


ISSN 2520-2669



ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (253) 2022 год

Рубрики номера:

Химические технологии. Биотехнологии

Геоэкология



Минск 2022

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

Издается с июля 1993 года

Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,
БИОТЕХНОЛОГИИ,
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

№ 1 (253) 2022 год

Выходит два раза в год

Минск 2022

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

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

Редакционная коллегия журнала:

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

Редакционная коллегия серии:

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

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

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

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

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

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

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

Educational institution
“Belarusian State Technological University”

PROCEEDINGS OF BSTU

Scientific Journal

Published monthly since July 1993

Issue 2

**CHEMICAL ENGINEERING,
BIOTECHNOLOGIES,
GEOECOLOGY**

No. 1 (253) 2022

Published biannually

Minsk 2022

Publisher – educational institution “Belarusian State Technological University”

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

Editorial (Journal):

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

Editorial (Issue):

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

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

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

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

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

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ SCIENTIFIC PUBLICATIONS

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGIES

УДК 678.046

Ж. С. Шашок

Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТИЛОВОГО РЕГЕНЕРАТА

Определено влияние условий термомеханической обработки на технологические свойства эластомерных композиций из бутилового регенерата. Объектами исследования являлись эластомерные композиции на основе двух типов бутилового регенерата, которые получены радиационным методом с дозами облучения 30 кГр (БР (30)) и 50 кГр (БР (50)) и прошли термомеханическую обработку в штифтовом экструдере. Условия обработки различались температурой в экструзионной головке (70 и 80°C) и частотой вращения шнека (20 и 40 об./мин). Определено, что вязкость по Муни резиновых смесей на основе регенерата БР (50) в 1,31–1,46 раза меньше, чем вязкость композиций на основе регенерата БР (30). Установлено, что с повышением температуры и интенсивности механического воздействия вязкость по Муни увеличивается до 16% для смесей на основе БР (30) и до 6,7% для БР (50), что может быть связано с увеличением скорости процесса структурирования в объеме материала в условиях повышенной температуры обработки. Определено, что с увеличением температуры обработки бутилового регенерата оптимальное время вулканизации резиновых смесей на его основе уменьшается на 14,7–16,3% для композиций на основе БР (30) и до 9,9% для БР (50). При этом резины на основе регенерата БР (50) характеризуются в 1,46–1,61 раза большим показателем поперечного сшивания. Характер изменения параметров вулканизации эластомерных композиций обусловлен неопределенностью регенерата и его способностью взаимодействовать с компонентами вулканизирующей системы для формирования пространственной структуры резин.

Ключевые слова: бутиловый регенерат, эластомерная композиция, вязкость по Муни, оптимальное время вулканизации, плотность сшивания.

Для цитирования: Шашок Ж. С. Влияние условий термомеханической обработки на технологические свойства композиций на основе бутилового регенерата // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 5–10.

Zh. S. Shashok

Belarusian State Technological University

INFLUENCE OF BUTYL REGENERATE ADDITIVES ON PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS

The influence of the conditions of thermomechanical treatment on the technological properties of elastomeric compositions from butyl reclaim was determined. The objects of the study were elastomeric compositions based on two types of butyl reclaim, which were obtained by the radiation method with radiation doses of 30 kGy (BR (30)) and 50 kGy (BR (50)) and underwent thermal mechanical treatment in a pin extruder. The processing conditions differed in the temperature in the extrusion head (70 and 80°C) and the screw speed (20 and 40 rpm). It was determined that the Mooney viscosity of rubber compounds

based on BR (50) reclaim is 1.31–1.46 times lower than the viscosity of compositions based on BR reclaim (30). It was found that with an increase in the temperature and intensity of mechanical action, the Mooney viscosity increases to 16% for mixtures based on BR (30) and up to 6.7% for BR (50), which may be associated with an increase in the rate of the structuring process. In the volume of material under conditions of elevated processing temperatures. It was determined that with an increase in the processing temperature of butyl regenerate, the optimal vulcanization time of rubber compounds based on it decreases by 14.7–16.3% for compositions based on BR (30) and to 9.9% for BR (50). At the same time, rubbers based on BR (50) regenerate are characterized by a 1.46–1.61 times higher crosslinking index. The nature of the change in the parameters of the vulcanization of elastomeric compositions is due to the indefiniteness of the regenerate and its ability to interact with the components of the vulcanizing system to form the spatial structure of rubbers.

Key words: butyl reclaimed, elastomeric composition, Mooney viscosity, optimal vulcanization time, crosslinking density.

For citation: Shashok Zh. S. Influence of butyl regenerate additives on properties of elastomer compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 5–10 (In Russian).

Введение. Подавляющее большинство способов регенерации резин (в основном изношенных покрышек и камер, отходов производства резинотехнических изделий) основано на двух последовательных процессах, включающих механическое измельчение отходов резиновых изделий в крошку и получение из нее регенерата. Общими недостатками указанных процессов являются: измельчение и переработка сопровождаются значительными затратами энергии; процесс регенерации требует использования металлоемкого оборудования (смесители, экструдеры, вальцы и др.); конечным продуктом является регенерат, дальнейшая вулканизация которого позволяет получать резины с заведомо худшими физико-механическими свойствами, нежели резины на основе каучука; процесс регенерации сопровождается выбросом в окружающую среду паров и дымов, содержащих, в частности, серу [1].

В связи с этим разрабатываются различные методы регенерации резин посредством ионизирующего излучения. В общем, к их преимуществам относятся [2]: высокая эффективность инициирования; возможность проведения процесса при низких температурах; проведение процессов без добавок специальных инициаторов или катализаторов, благодаря чему можно получать продукты повышенной чистоты; регулирование скорости инициирования с получением желаемого распределения центров инициирования в объеме.

Для большинства каучуков, склонных к структурированию под действием радиации, применение данного метода невозможно. Однако ввиду того, что бутилкаучук под воздействием гамма-излучения склонен к деструкции, его регенерацию радиационным методом можно осуществлять. Это связано с тем, что в бутиловом каучуке преобладают четвертичные атомы углерода. Объясняется преимущественная деструкция тем, что при воздействии радиации образуются свободные радикалы, при этом разрыв идет как по связям C–C,

так и C–H. При этом в высоконасыщенных каучуках возможна рекомбинация образующихся при отрыве углерода радикалов, обуславливающая преобладание разрыва по связям C–H. Итогом данного процесса является структурирование полимера. В случае же высоконасыщенного каучука, такого как БК, преобладает не рекомбинация, а диспропорционирование. В результате происходит деструкция полимера [3, 4].

Простейший радиационный вулканизат содержит только каучук и наполнитель. На практике радиационной вулканизации подвергают резины, содержащие различные ингредиенты: наполнители, антиоксиданты, сенсибилизаторы, красители и др. Эффективность радиационного сшивания таких многокомпонентных систем оценивается по величине дозы (или интервалу доз), при которой достигаются оптимальные свойства вулканизатов. Для подавляющего большинства каучуков скорость сшивания в присутствии наполнителя увеличивается, причем сенсибилизирующее действие зависит как от природы наполнителя, так и от его концентрации [5, 6].

Механической обработкой девулканизата заканчиваются все известные методы получения регенерата. При этом наиболее существенно свойства регенерата изменяются в течение первых десяти минут обработки. При значительной длительности обработки достигается такая степень относительной стабильности, при которой дальнейшая обработка малоэффективна. При механической обработке возрастает содержание растворимой фракции и пластичность, причем максимальный эффект достигается при низкотемпературной пластификации [7].

Бутилрегенерат используют в качестве заменителя бутилкаучука в композициях различного назначения. Основной трудностью, с которой сталкиваются потребители радиационного бутилрегенерата, не подвергнутого механической обработке, является его плохая растворимость [8].

Применение бутилрегенерата с высокими поглощенными дозами (200 кГр и выше) позволяет решить проблему растворения. Однако, во-первых, стоимость регенерата с ростом поглощенной дозы значительно повышается. Во-вторых, высокие дозы облучения приводят к большим разрушениям основной цепи полимера, что отрицательно сказывается на конечных физико-механических свойствах композиций [9].

Несмотря на то, что наибольшая эффективность механодеструкции достигается при низкотемпературной пластикации, пострадиационная обработка при повышенных температурах позволяет усилить эффект за счет применения дополнительных источников радикалов [10, 11].

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния условий термомеханической обработки на технологические свойства эластомерных композиций из бутилового регенерата.

В качестве объектов исследования использовались два типа бутилового регенерата, полученные радиационным методом путем радиационного воздействия с дозами облучения 30 кГр (БР (30)) и 50 кГр (БР (50)), а также дополнительно подвергшиеся специальной обработке в лабораторном штифтовом экструдере холодного питания типа ЕЕК 45.14 М-12/70. Условия обработки бутилового регенерата в экструдере: температура в зоне загрузки (T_z) – 40°C; температура в зоне разогрева (T_p) – 60°C; температура в зоне пластикации (T_n) – 70°C; температура в экструзионной головке (T_r) – 70 и 80°C; частота вращения шнека – 20 и 40 об./мин. После термомеханической обработки на экструдере бутилового регенерата при различных условиях на его основе были изготовлены резиновые смеси, рецептура которых представлена в табл. 1.

Таблица 1

**Рецептура резиновой смеси
на основе бутилового регенерата**

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов на 100 мас. ч. каучука, мас. ч.
Бутиловый регенерат	100,0
Сера	2,0
Акселератор MBT	0,5
Акселератор TMTD	1,0
Цинковые белила	5,0

В соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [12] вязкость по Муни определяли методом ротационной вискозиметрии, а кинетические параметры вулканизации устанавливали по ГОСТ Р 54547–2011 [13].

В технологической практике для оценки вязкостных свойств полимеров и композитов применяются различные условные показатели, соответствующие вязкости в определенных, строго регламентируемых условиях (температура и

режим деформирования), позволяющих проводить оценку текучести материала. Для оценки вязкости каучуков и резиновых смесей широкое распространение получили ротационные вискозиметры [14]. Результаты исследования вязкости по Муни эластомерных композиций на основе бутилового регенерата приведены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что композиции на основе регенерата, полученного с большей дозой облучения, характеризуются меньшей (в 1,31–1,46 раза) вязкостью по Муни по сравнению с композициями на основе регенерата БР (30). Аналогичная зависимость выявлена и для показателей начальной вязкости по Муни композиций. Следует отметить, что с повышением интенсивности механического воздействия (при увеличении скорости вращения шнека с 20 до 40 об./мин) вязкость резиновой смеси несколько увеличивается. Значение вязкости по Муни композиции на основе БР (30) при температуре в экструзионной головке, равной 70°C, и скорости вращения 20 об./мин составляет 82,2 усл. ед. Муни, а при скорости вращения 40 об./мин – 88,0 усл. ед. Муни. В случае композиций на основе БР (50) изменение скорости вращения шнека приводит к увеличению вязкости по Муни резиновых смесей на 5,0%.

Таблица 2

**Вязкость по Муни резиновых смесей
на основе бутилового регенерата**

Тип регенерата	Начальная вязкость, усл. ед. Муни	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	177,0	82,2
БР (50)	118,4	61,5
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	171,6	88,0
БР (50)	145,9	64,6
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 20 об./мин		
БР (30)	182,3	83,1
БР (50)	139,8	63,6
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 40 об./мин		
БР (30)	183,1	95,5
БР (50)	127,6	65,6

Анализ результатов определения вязкости по Муни резиновых смесей на основе бутиловых регенератов показал, что с увеличением температуры термомеханической обработки вязкость композиции также увеличивается. Наибольшие значения вязкости по Муни резиновых смесей установлены при условиях скорости вращения 40 об./мин и температуре 80°C. В данном случае для композиции на основе БР (30) значение вязкости по Муни составляет 95,5 усл. ед. Муни, а для композиции на основе БР (50) – 65,6 усл. ед. Муни.

Выявленный характер изменения реологических свойств композиций на основе бутилового регенерата может быть обусловлен увеличением скорости процесса структурирования в объеме материала в условиях повышенной температуры обработки и более интенсивного механического воздействия, что также будет приводить к увеличению внутреннего трения и повышению температуры резиновой смеси.

При воздействии ионизирующего излучения на бутилрезину в объеме материала протекают одновременно два химических процесса: сшивание и разрыв цепи с дальнейшим ее разрушением. Ввиду особенностей строения бутилового каучука процесс разрыва цепи преобладает [15].

В результате деструкции основной цепи и поперечных связей происходит снижение молекулярной массы полимера [16, 17]. Одновременно с этим возрастает неопределенность каучука вследствие образования концевых винилиденных групп.

В процессе вулканизации регенерата бутилкаучука возможно не только образование трехмерной сетки, но и восстановление основной цепи путем взаимодействия концевых винилиденных связей с серой, а также уменьшение скорости сшивания за счет наличия сшитого полимера [16, 18, 19], что и оказывает влияние на протекание процесса структурирования эластомерной композиции.

Основные показатели кинетических параметров вулканизации резиновых смесей на основе бутилового регенерата приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Кинетические параметры вулканизации
резиновых смесей на основе
бутилового регенерата**

Тип регенерата	M_L	M_H	t_{s2}	t_{90}	ΔS
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 20 об./мин					
БР (30)	6,4	14,6	2,7	14,3	8,2
БР (50)	4,5	16,6	3,0	20,2	12,0
Режим обработки: $T_r = 70^\circ\text{C}$, 40 об./мин					
БР (30)	6,6	15,9	2,9	15,3	9,3
БР (50)	5,0	18,2	3,2	20,7	13,2
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 20 об./мин					
БР (30)	7,1	16,2	2,5	12,2	9,1
БР (50)	5,6	18,6	2,6	18,2	13,0
Режим обработки: $T_r = 80^\circ\text{C}$, 40 об./мин					
БР (30)	7,5	15,8	2,6	12,8	8,3
БР (50)	4,8	18,0	3,1	20,5	13,2

Примечание. M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{s2} – время, за которое минимальный крутящий момент изменяется на 2 единицы, мин; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; ΔS – разница между максимальным и минимальным крутящим моментом, дН·м.

На основании полученных данных выявлено, что повышение температуры термомеханической обработки эластомерных композиций на основе бутилового регенерата приводит к незначительному уменьшению стойкости резиновых смесей к подвулканизации. При температуре 70°C и скорости вращения 20 об./мин значение показателя времени увеличения минимального крутящего момента на 2 ед. составляет 2,7 мин, а при температуре 80°C показатель t_{s2} равен 2,5 мин. Аналогичная зависимость определена и для композиций на основе БР (50).

Важнейшим из показателей, получаемых при исследовании кинетики вулканизации резиновой смеси, является оптимальное время вулканизации. Исходя из экспериментальных данных видно, что оптимальное время вулканизации изменяется в основном в зависимости от температуры в головке экструдера, при которой проводилась пластификация, а также от дозы облучения, при которой был получен пластифицируемый регенерат. Композиции на основе регенерата типа БР (30) при температуре в экструзионной головке, равной 70°C , имеют значение оптимального времени вулканизации в пределах 14,3–15,3 мин, а при температуре 80°C – 12,2–12,8 мин. Для композиций на основе регенерата БР (50) выявлена аналогичная зависимость, но в данном случае значения t_{90} выше в 1,35–1,60 раза по сравнению с композициями на основе БР (30).

Повышенные показатели времени достижения оптимальной степени вулканизации композиций, полученных при более высокой дозе облучения, могут быть обусловлены меньшим содержанием сшитого эластомера в объеме резиновой смеси, что позволяет повысить глубину протекания процесса структурирования эластомера. Данное предположение подтверждается результатами определения показателя ΔS (разница между максимальным и минимальным крутящим моментом), по которому можно косвенно судить о плотности сшивания вулканизатов [20]. Значение ΔS для композиций, полученных на основе бутилового регенерата БР (50), при всех исследуемых режимах термомеханической обработки находится в пределах 12,0–13,2 дН·м, а для композиций на основе БР (30) – 8,2–9,3 дН·м.

Закключение. Таким образом, результаты исследования влияния условий термомеханической обработки на технологические свойства эластомерных композиций из бутилового регенерата показали, что вязкость по Муни резиновых смесей с повышением температуры и интенсивности механического воздействия увеличивается до 16% для смесей на основе БР (30) и до 6,7% для БР (50). Изменение вязкости по Муни резиновых смесей обусловлено степенью деструкции полимера, полученного при различных дозах облучения, а также

возможностью дополнительного образования связей между цепями полимера в объеме смеси за счет протекания процессов структурирования при воздействии повышенной температуры.

Определено, что с увеличением температуры обработки бутилового регенерата оптимальное время вулканизации резиновых смесей на его основе уменьшается на 14,7–16,3% для композиций на основе БР (30) и до 9,9% для БР (50). Установлено, что резины на основе регенерата, полученного при воздействии дозы облучения в 50 Гр, характеризуются в 1,46–1,61 раза большим

показателем поперечного сшивания. В данном случае изменение кинетических параметров вулканизации эластомерных композиций обусловлено, прежде всего, непредельностью регенерата и его способностью взаимодействовать с компонентами вулканизирующей системы для формирования поперечных сшивок между цепями полимера. Различия в показателях плотности сшивания резин позволяют прогнозировать получение вулканизатов, отличающихся упруго-прочностными свойствами и стойкостью к тепловому старению.

Список литературы

1. Шаховец С. Е., Смирнов Б. Л. Интенсивная технология регенерации резин // Каучук и резина. 2006. № 1. С. 34–38.
2. Мирясова Ф. К. Применения радиационно-химических и ионизирующих модулей для переработки полимеров в изделия с высокими физико-химическими свойствами: монография. Казань: Каз. гос. ун-т, 2005. 67 с.
3. Вагизова Р. Р. Некоторые особенности вулканизации радиационного регенерата бутилкаучука // Вестник Казанского технологического университета. 2006. № 2. С. 144–147.
4. Feng W., Isayev A. I. Recycling of tire-curing bladder by ultrasonic devulcanization // Polym. Eng. Sci. 2005. Vol. 46. P. 8–18.
5. Myhre M. J., MacKillop D. A. Rubber Recycling // Rubber Chemistry and Technology. 2002. Vol. 75, no. 3. P. 429–474.
6. Zaharescu T., Cazac C., Jipa S. Assessment on radiochemical recycling of butyl rubber // Nucl. Meth. in Phys. Res. B. 2001. Vol. 15. P. 360–364.
7. Radiation-induced graft copolymerization of some vinyl monomers onto waste rubber powder / E. M. Abdel-Bary [et al.] // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2004. Vol. 36. P. 241–256.
8. Recycling of gamma irradiated inner tubes in butyl based rubber compounds / B. Karaagac [et al.] // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research: Sect. B. 2006. Vol. 65, no. 1. P. 290–293.
9. Manuel H. J. Verwendung von regeneriertem Butylkautschuk in Mischungen für die Innenschicht von Reifen // Kautschuk. Gummi. Kunststoffe. 2000. Vol. 53, no. 12. P. 730–734.
10. Şen M., Uzun C., Kantoğlu Ö. Effect of gamma irradiation conditions on the radiation-induced degradation of isobutylene-isopren rubber // Nucl. Meth. in Phys. Res. B. 2003. No. 1. P. 480–484.
11. Особенности вторичной переработки амортизованных варочных камер и диафрагм / С. В. Усачев [и др.] // Каучук и резина. 2005. № 1. С. 24–31.
12. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. М.: Стандартинформ, 2013. 22 с.
13. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров: ГОСТ Р 54547–2011. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
14. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И. А. Новаков [и др.]. М.: Академкнига, 2006. 322 с.
15. Scagliusi S. R., Cardoso E. C. L., Lugão A. B. Effect of gamma-radiation on thermal ageing of butyl rubber compounds // 4th Brazilian Conference on Composite Materials. Rio de Janeiro, July 22nd–25th, 2018. DOI: 10.21452/bccm4.2018.04.03.
16. Scagliusi S. R., Cardoso E. C. L., Lugão A. B. Radiation Effects on Crosslinking of Butyl Rubber Compounds // Acta Scientific Microbiology. 2019. Vol. 2, no. 9. P. 160–164.
17. Оптимизация свойств радиационного регенерата, применяемого в эластомерных кровельных материалах / Ю. Ф. Шутилин [и др.] // Вестник ВГУИТ. 2017. Т. 79, № 4. С. 185–190.
18. Santhosh A. A., Kuruvila J., Sabu T. Recent developments in cross-linking of elastomers // Rubber Chemistry and Technology. 2005. Vol. 78, issue 3. P. 458–488.
19. Хакимуллин Ю. Н. Структура, свойства и применение радиационных регенератов в резинах на основе бутилкаучука: монография. Казань: Казан. гос. ун-т, 2011. 187 с.
20. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

References

1. Shahovets S. E., Smirnov B. L. Intensive rubber recycling technology. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2006, no. 1, pp. 34–38 (In Russian).

2. Miryasova F. K. *Primeneniya radiatsionno-khimicheskikh i ioniziruyushchikh moduley dlya pererabotki polimerov v izdeliya s vysokimi fiziko-khimicheskimi svoystvami* [Application of radiation-chemical and ionizing modules for the processing of polymers into products with high physical and chemical properties]. Kazan, KGU Publ., 2005. 67 p. (In Russian).
3. Vagizova R. R. Some features of the vulcanization of radiation regenerated butyl rubber. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2006, no. 2, pp. 144–147 (In Russian).
4. Feng W., Isayev A. I. Recycling of tire-curing bladder by ultrasonic devulcanization. *Polym. Eng. Sci.*, 2005, vol. 46, pp. 8–18.
5. Myhre M. J., MacKillop D. A. Rubber Recycling. *Rubber Chemistry and Technology*, 2002, vol. 75, no. 3, pp. 429–474.
6. Zaharescu T., Cazac C., Jipa S. Assessment on radiochemical recycling of butyl rubber. *Nucl. Meth. in Phys. Res. B*, 2001, vol. 15, pp. 360–364.
7. Abdel-Bary E. M., Dessouki A. M., El-Nesr E. M., Hassan M. M. Radiation-Induced Graft Copolymerization of Some Vinyl Monomers onto Waste Rubber Powder. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2004, vol. 36, pp. 241–256.
8. Karaagac B., Sen M., Deniz V., Guven O. Recycling of gamma irradiated inner tubes in butyl based rubber compounds. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research: Sect. B*, 2006, vol. 65, no. 1, pp. 290–293.
9. Manuel H. J. Verwendung von regeneriertem Butylkautschuk in Mischungen für die Innenschicht von Reifen. *Kautschuk. Gummi. Kunststoffe*, 2000, vol. 53, no. 12, pp. 730–734.
10. Şen M., Uzun C., Kantoğlu Ö. Effect of gamma irradiation conditions on the radiation-induced degradation of isobutylene-isopren rubber. *Nucl. Meth. in Phys. Res. B*, 2003, no. 1, pp. 480–484.
11. Usachev S. V., Solov'eva O. Ju., Voronov V. M., Galybin G. M., Sergeeva N. L. Features of the recycling of amortized cooking chambers and diaphragms. *Kauchuk i rezina* [Kauchuk and rubber], 2005, no. 1, pp. 24–31 (In Russian).
12. GOST R 54552–2011. Rubbers and Rubber Compounds. Determination of the viscosity, the stress relaxation, and the precure characteristics of a rubber with the use of a Mooney viscosimeter. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 22 p. (In Russian).
13. GOST R 54547–2011. Rubber mixtures. Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 16 p. (In Russian).
14. Novakov I. A., Volfson S. I., Novopol'tseva O. M., Krakshin M. A. *Reologicheskiye i vulkanizatsionnyye svoystva elastomernykh kompozitsiy* [Rheological and vulcanization properties of elastomeric compositions]. Moscow, Akademkniga Publ., 2006. 322 p. (In Russian).
15. Scagliusi S. R., Cardoso E. C. L., Lugão A. B. Effect of gamma-radiation on thermal ageing of butyl rubber compounds. *4th Brazilian Conference on Composite Materials*. Rio de Janeiro, July 22nd–25th, 2018. DOI:10.21452/bccm4.2018.04.03.
16. Scagliusi S. R., Cardoso E. C. L., Lugão A. B. Radiation Effects on Crosslinking of Butyl Rubber Compounds. *Acta Scientific Microbiology*, 2019, vol. 2, no. 9, pp. 160–164.
17. Shutilin Ju. F., Tikhomirov S. G., Semenova Je. E., Karmanov A. V., Vlasova L. A. Optimization of the properties of radiation reclaimed material used in elastomeric roofing materials. *Vestnik VGUIT* [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2017, vol. 79, no. 4, pp. 185–190 (In Russian).
18. Santhosh A. A., Kuruvila J., Sabu T. Recent developments in cross-linking of elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 2005, vol. 78, issue 3, pp. 458–488.
19. Khakimullin Yu. N. *Struktura, svoystva i primeneniye radiatsionnykh regeneratov v rezinakh na osnove butilkauchuka: monografiya* [Structure, properties and application of radiation regenerators of rubbers based on butyl rubber]. Kazan, Kazanskiy gosudarstvennyy universitet Publ., 2011. 187 p. (In Russian).
20. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).

Информация об авторе

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

Information about the author

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

Поступила 29.11.2021

УДК 676.262.014

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

**РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И ПРОЦЕССНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В ТЕХНОЛОГИИ КЛЕЕННЫХ И МЕЛОВАННЫХ ВИДОВ БУМАГИ**

В технологии клееных видов бумаги эффективность применения функциональных (проклеивающих) и процессных (электролитов и катионных полиэлектролитов) веществ возрастает в 1,5 раза за счет смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции и обеспечения последовательного протекания процессов коагуляции, пептизации, проклейки, упрочнения и флокуляции. Разработанный способ основан на использовании последовательности проклеивающее вещество (1,00 ч.) – катионный полиэлектролит (0,05–0,06 ч.) – электролит (0,08 ч.), в то время как по существующей технологии используется другая последовательность (проклеивающее вещество (1,00 ч.) – электролит (3,00 ч.) – катионный полиэлектролит (0,16–0,26 ч.)). Практическое использование разработанного способа способствует улучшению бумагообразующих и структурообразующих свойств проклеенных волокнистых суспензий и повышению качества получаемых из них клееных видов бумаги, о чем свидетельствуют увеличение гидрофобности в 1,4–1,5 раза, прочности в 1,3–2,0 раза и влагонепроницаемости в 3,5–3,7 раза. В технологии мелованных видов бумаги повышение эффективности применения функциональных (пигментирующих и связующих) и процессных (диспергаторов, антисептиков, пеногасителей и др.) химических веществ обеспечивается заменой в меловальных пастах «проблемных» природных связующих (3 вида – 4,7 мас. ч.) на одно новое синтетическое соединение (модифицированный карбамидоформальдегидный олигомер – 3,2 мас. ч.). Дополнительные азотсодержащие группы усиливают адгезионные взаимодействия пигментирующих частиц с гидрофобной поверхностью бумаги. Следствием этого является повышение печатных свойств мелованной бумаги на 3–9%.

Ключевые слова: проклеивающее вещество, электролит, катионный полиэлектролит, синтетическое связующее.

Для цитирования: Черная Н. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Карпова С. В., Мисюров О. А. Разработка способов повышения эффективности применения функциональных и процессных химических веществ в технологии клееных и мелованных видов бумаги // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253) С. 11–19.

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

**DEVELOPMENT OF WAYS TO INCREASE THE EFFICIENCY
OF APPLICATION FUNCTIONAL AND PROCESS CHEMICALS
IN THE TECHNOLOGY OF GLUED AND COATED TYPES OF PAPER**

In the technology of glued types of paper, the efficiency of using functional (sizing agents) and process (electrolytes and cationic polyelectrolytes) substances increases by 1.5 times due to the shift of the gluing process from the traditional homocoagulation mode to a more efficient heteroadagulation mode and ensuring a consistent course of processes coagulation, peptization, sizing, hardening and flocculation. The developed method is based on the use of a sequence of sizing agent (1.00 parts by weight) – cationic polyelectrolyte (0.05–0.06 parts by weight) – electrolyte (0.08 parts by weight), while the existing technology uses a different sequence is used (sizing agent (1.00 parts by weight): electrolyte (3.00 parts by weight): cationic polyelectrolyte (0.16–0.26 parts by weight)). Practical use of the developed method improves the paper- and structure-forming properties of glued fibrous suspensions and improves the quality of the glue types of paper obtained from them, as evidenced by an increase in hydrophobicity by 1.4–1.5 times, strength by 1.3–2.0 times and moisture resistance 3.5–3.7 times. In the technology of coated types of paper, an increase in the efficiency of using functional (pigmenting and binders) and process (dispersants, antiseptics, defoamers, etc.) chemicals is provided by replacing “problem” natural binders in coating pastes (3 types – 4.7 parts by weight) for one new synthetic compound (modified urea-formaldehyde oligomer – 3.2 parts by weight). Additional nitrogen-containing groups enhance the adhesion interactions of the pigment particles with the hydrophobic surface of the paper. The consequence of this is an increase in the printability of coated paper by 3–9%.

Key words: sizing agent, electrolyte, cationic polyelectrolyte, synthetic binder.

For citation: Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Karpova S. V., Misyurov O. A. Development of ways to increase the efficiency of application functional and process chemicals in the technology of glued and coated types of paper. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 11–19 (In Russian).

Введение. Высоким потребителем спросом пользуются клееные и мелованные виды бумаги [1], отличающиеся свойствами и областью применения. Их качество зависит от многих технологических факторов [2], среди которых особое значение имеют композиционный состав бумаги по волокну, а также вид, расход и способ применения функциональных и процессных химических веществ [3–8]. При получении широкого ассортимента клееных видов бумаги обязательными компонентами являются различные виды проклеивающих веществ, электролитов и катионных полиэлектролитов, а в технологии мелования – связующие. Проклеивающие вещества и связующие оказывают функциональное действие на гидрофобность и печатные свойства бумаги, а электролиты и катионные полиэлектролиты относятся к процессным веществам, поскольку влияют на процессы коагуляции и флокуляции соответственно.

Существующая технология получения клееных видов бумаги основана на введении в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) химических веществ в последовательности проклеивающее вещество – электролит – катионный полиэлектролит. После введения двух первых веществ образуются положительно заряженные проклеивающие комплексы [9, 10]; этому способствуют коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между частицами дисперсной фазы проклеивающего вещества и положительно заряженными формами гидроксо соединений алюминия, введенными в волокнистую суспензию с раствором электролита [9]. Проклеивающие комплексы адсорбируются на отрицательно заряженных центрах (гидроксильных группах) волокон полностью или частично. В зависимости от соотношения проклеивающее вещество : электролит образуются различные проклеивающие комплексы (коагуломы, коагуляты или пептизированные частицы) [9, 10]; степень их удержания в структуре бумаги зависит от структуры, дисперсности и электрокинетического потенциала. Последующее добавление в проклеенную волокнистую суспензию катионного полиэлектролита обеспечивает протекание процесса флокуляции [11–20], благодаря которому повышается степень удержания волокон в структуре бумаги от 94 до 97%. Дальнейшая термическая обработка бумаги при 115–120°C приводит к плавлению и спеканию проклеивающих комплексов и образованию на

поверхности волокон гидрофобного слоя в виде пленки [10]. Равномерность и толщина этой пленки влияет на процесс связеобразования в структуре бумаги и, следовательно, на ее прочность.

Однако в научной и технической литературе отсутствует информация о влиянии последовательности введения химических веществ в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) на степень удержания компонентов бумажной массы (волокон и проклеивающих комплексов) в структуре бумаги и на ее качество (гидрофобность и прочность). Поэтому нерешенной научной проблемой остается проблема одновременного повышения эффективности процессов проклейки, упрочнения и флокуляции, что не позволяет улучшить качество бумаги и уменьшить безвозвратные потери компонентов бумажной массы.

К перспективным способам комплексного решения существующей проблемы относятся, по нашему мнению, способы, основанные, в первую очередь, на изменении способов введения в волокнистую суспензию химических веществ и, во-вторых, на коррекции их расходов (в особенности катионного полиэлектролита).

Бумага приобретает печатные свойства после мелования ее гидрофобной поверхности. Рецептуры используемых меловальных паст являются стандартными [21]. В их состав входят пигменты (1–2 соединения), диспергаторы (1–2 соединения), связующие (3 природных и 1 синтетическое) и вспомогательные вещества (6–9 соединений). Связующие вещества играют важную роль в адгезионных взаимодействиях частиц пигментов между собой и с поверхностью бумаги. Характер этих взаимодействий оказывает доминирующее влияние на печатные свойства мелованной продукции (в особенности на основной показатель – стойкость поверхности к выщипыванию). Неоднократные попытки исследователей заменить «проблемные» природные связующие на синтетические приводили к удорожанию мелованного покрытия и, следовательно, повышению себестоимости печатной продукции, что сдерживало практическое применение новых соединений.

К перспективным синтетическим связующим относится, по нашему мнению, впервые синтезированный нами модифицированный карбамидоформальдегидный олигомер [22], отличающийся от известных аналогов повышенным содержанием азотсодержащих (аминных и амидных) групп и улучшенными физико-химическими и адгезионными свойствами [23].

Отсутствие в научной и технической литературе информации о влиянии способов применения функциональных и процессных химических веществ в технологии клееных и мелованных видов бумаги на их качество (гидрофобность, прочность и печатные свойства) обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Основная часть. Цель работы – изучение влияния способов применения функциональных и процессных химических веществ на гидрофобность, прочность и печатные свойства бумаги и картона.

Предметами исследования являлись процессы проклейки, упрочнения и флокуляции, протекающие при получении клееных видов бумаги и картона, а также адгезионные взаимодействия, происходящие при изготовлении мелованной продукции.

Объектами исследования являлись клееные и мелованные образцы бумаги и картона, отличающиеся составом и свойствами.

Исследования проводили в два этапа. На первом этапе изучали влияние способов применения проклеивающего вещества, электролита и катионного полиэлектролита на степень удержания компонентов бумажной массы (волокон и проклеивающих комплексов) и качество образцов клееной бумаги, которое характеризовали гидрофобностью, прочностью и влагопрочностью. На втором этапе изготавливали образцы мелованной бумаги, для получения которых в рецептуре меловальной пасты заменяли три стандартных природных связующих на одно новое синтетическое; виды и содержание остальных компонентов (пигментов, диспергатора, каучукового латекса (синтетического связующего) и вспомогательных веществ) соответствовали стандартным рецептурам [21].

Первый этап. Для получения образцов клееной бумаги (80 г/м^2) использовали первичный (целлюлозу по ГОСТ 9571–89) и вторичный (макулатуру по ГОСТ 10700–89) волокнистые полуфабрикаты, из которых получали 1%-ные волокнистые суспензии со степенью помола $40 \pm 2^\circ\text{ШР}$. В волокнистую суспензию добавляли химические вещества по трем способам:

- способ 1: проклеивающее вещество – электролит – катионный полиэлектролит;
- способ 2: катионный полиэлектролит – проклеивающее вещество – электролит;
- способ 3: проклеивающее вещество – катионный полиэлектролит – электролит.

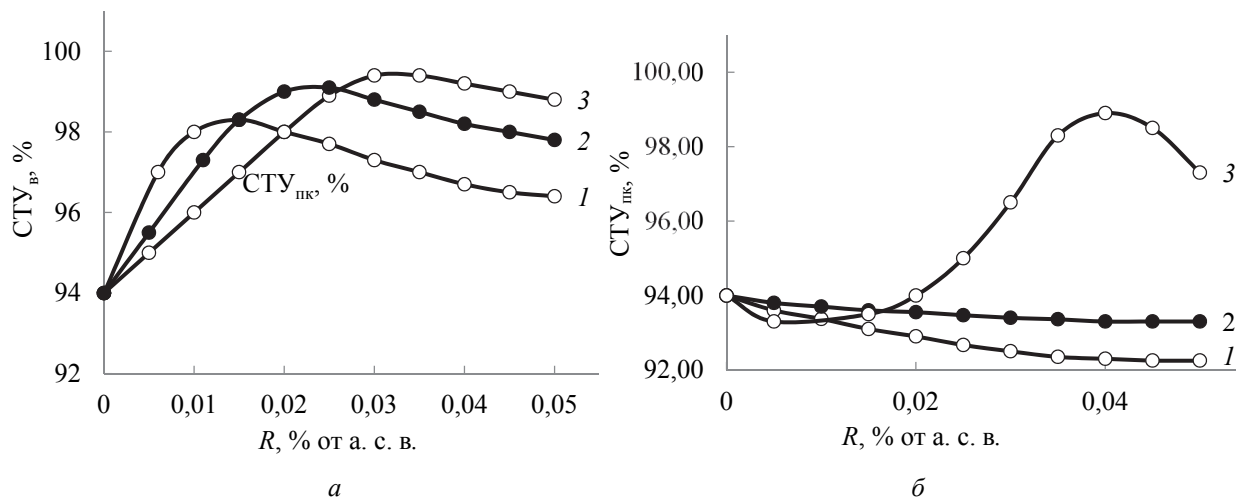
Способ 1 относился к существующей технологии, а способы 2 и 3 – к исследуемым технологиям.

В качестве функционального химического вещества применяли 2%-ную высокосмоляную канифольную эмульсию. Ее получали разбавлением водой товарного пастообразного продукта

ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-029–97), полученного на основе талловой канифоли и содержащего смоляные кислоты, модифицированные моноэфирами малеинового ангидрида и высших алифатических *n*-спиртов фракции С12–С18. Расход проклеивающего вещества был постоянным и составлял 0,30% от абсолютно сухого волокна. В качестве процессных химических веществ применяли 0,5%-ный раствор электролита (сульфата алюминия по ГОСТ 12966–85) и 0,001%-ный раствор катионного полиэлектролита (товарного продукта ВПК-402 по ТУ 2227-184-00203312–98, представляющего собой полидиметилдиаллил-аммоний хлорид). Расход электролита был постоянным и составлял 0,24% от абсолютно сухого волокна. Расход катионного полиэлектролита (*R*) увеличивали от 0,005 до 0,050% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.).

Из проклеенных волоконистых (макулатурных и целлюлозных) суспензий изготавливали образцы бумаги и ЭСК на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Haag, Германия). Степень удержания волокон ($\text{СТУ}_в$) и проклеивающих комплексов ($\text{СТУ}_{\text{пк}}$) в структуре образцов бумаги определяли по ГОСТ 30578–89 (ISO 9562–89) и с использованием метода экстрагирования в этиловом спирте [24] соответственно. Для определения содержания сухих веществ в подсеточной воде *C*, мг/л, использовали ГОСТ 14363.5–71. Качество образцов клееной бумаги характеризовали гидрофобностью (Y_1 – впитываемость при одностороннем смачивании (ГОСТ 12606-82E), г/м^2 ; Y_2 – степень проклейки по штриховому методу (ГОСТ 8049–62), мм), прочностью (Y_3 – разрывная длина (ISO 1924/24), м) и Y_4 – влагопрочностью (ГОСТ 13525.7–68), %.

На рисунке ниже представлены зависимости $\text{СТУ}_в = f(R)$ (а) и $\text{СТУ}_{\text{пк}} = f(R)$ (б) при введении химических веществ в макулатурную суспензию по существующей (кривые 1) и двум исследуемым (кривые 2 и 3) технологиям. Аналогичные зависимости получены для проклеенных целлюлозных суспензий; отличие состояло в увеличении числовых значений $\text{СТУ}_в$ и $\text{СТУ}_{\text{пк}}$ на 0,5 и 0,8% соответственно. Из рисунка видно, что наиболее эффективным является исследуемый способ 3. Его применение позволяет обеспечить максимальные значения $\text{СТУ}_в$ и $\text{СТУ}_{\text{пк}}$, достигающие 99,6 и 98,5% соответственно; при этом предпочтительный расход катионного полиэлектролита составляет 0,35–0,40% от а. с. в. Исследуемый способ 2 является менее эффективным, чем способ 3; об этом свидетельствует снижение степени удержания компонентов бумажной массы: для волокна на 0,6% ($\text{СТУ}_в = 99,0\%$) и для проклеивающих комплексов на 5,0% ($\text{СТУ}_{\text{пк}} = 93,5\%$). Способ 1 (существующая технология) уступает исследуемым способам 2 и 3.



1 – способ 1; 2 – способ 2; 3 – способ 3

Зависимости $СТУ_v = f(R)$ (а) и $СТУ_{пк} = f(R)$ (б)
при изменении способов использования химических веществ

Установлена упорядоченная последовательность способов применения химических веществ по их эффективности: способ 3 > способ 2 > способ 1. Поэтому к практическому использованию можно рекомендовать способ 3, когда осуществляется введение химических веществ в волокнистую суспензию по последовательности проклеивающее вещество – катионный полиэлектролит – электролит.

Установлено, что способы введения химических веществ в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) влияют на характер протекающих процессов следующим образом:

– способ 1 – сначала образуются крупнодисперсные проклеивающие комплексы (процесс проклейки в режиме гомокоагуляции), а затем происходит процесс флокуляции;

– способ 2 – сначала протекает процесс флокуляции, а затем образуются крупнодисперсные проклеивающие комплексы (процесс проклейки в режиме гомокоагуляции);

– способ 3 – сначала формируются пептизирующиеся коагуляты, которые дезагрегируются с образованием новых проклеивающих комплексов в виде мелкодисперсных пептизированных частиц (процесс проклейки протекает в режиме гетероадагуляции), а затем протекает процесс флокуляции.

В таблице приведены данные, позволяющие сравнить эффективность трех способов применения функциональных и процессных химических веществ при изготовлении образцов клееной бумаги из макулатуры (числитель) и целлюлозы (знаменатель).

Результаты исследования свидетельствуют о существенном влиянии способов применения функциональных и процессных химических веществ на свойства проклеенных волокнистых

суспензий (целлюлозных и макулатурных) и качество полученных из них образцов бумаги. Выявлено, что применение катионного полиэлектролита является целесообразным и даже необходимым. Его присутствие в проклеенной волокнистой суспензии способствует заметному улучшению свойств волокнистых суспензий и качества полученных из них образцов клееной бумаги.

Установлено, что одним из основных условий эффективного применения катионного полиэлектролита является его расход R (рисунок). При рекомендуемых его расходах, как видно из рисунка и таблицы, составляющих 0,011–0,015% от а. с. в. для способа 1, 0,022–0,030% от а. с. в. для способа 2 и 0,015–0,020% от а. с. в. для способа 3, рН проклеенной волокнистой суспензии находится в диапазоне 6,4–7,1, что соответствует современной тенденции развития технологии бумаги по смещению процесса проклейки из кислой области в нейтральную. Кроме того, снижается содержание сухих веществ в подсеточной воде C от 8,8–11,8 до 1,9–7,5 мг/л за счет повышения степени удержания в структуре бумаги волокон $СТУ_v$ от 94,4–96,8 до 98,4–99,8% и проклеивающих комплексов C от 8,8–11,8 до 1,9–7,5 мг/л за счет повышения степени удержания в структуре бумаги волокон $СТУ_{пк}$ от 94,0–94,8 до 98,8–99,2%. Важно отметить, что по существующей технологии применения катионного полиэлектролита, когда используют способ 1 (проклеивающее вещество – электролит – катионный полиэлектролит), его расход превышает 0,050% от а. с. в., в то время как рекомендуемый его расход находится в диапазоне 0,011–0,015% от а. с. в. Однако качество бумаги, полученной по способу 1, уступает качеству бумаги, полученной по способу 3.

**Сравнение способов применения химических веществ
в макулатурных (числитель) и целлюлозных (знаменатель) суспензиях**

Номер способа	Волокнистая суспензия					Качество образцов клееной бумаги			
	R, % от а. с. в.	Свойства				Гидрофобность		Прочность Y ₃ , м	Влагопрочность Y ₄ , %
		pH	C, мг/л	СТУ _в , %	СТУ _{пк} , %	Y ₁ , г/м ²	Y ₂ , мм		
Способ 1	<u>0,015</u> 0,011	<u>7,1</u> 6,9	<u>7,5</u> 7,2	<u>98,4</u> 99,2	<u>93,5</u> 94,4	<u>39</u> 30	<u>1,0</u> 1,2	<u>4050</u> 5350	<u>7,5</u> 9,8
Способ 2	<u>0,030</u> 0,022	<u>6,6</u> 6,4	<u>2,8</u> 2,0	<u>99,5</u> 99,8	<u>92,2</u> 93,8	<u>24</u> 20	<u>1,6</u> 1,8	<u>4800</u> 6000	<u>5,0</u> 6,6
Способ 3	<u>0,020</u> 0,015	<u>6,9</u> 6,6	<u>2,7</u> 1,9	<u>99,0</u> 99,5	<u>98,8</u> 99,2	<u>20</u> 16	<u>1,8</u> 2,2	<u>5150</u> 6340	<u>8,8</u> 12,4
Образец сравнения	–	<u>7,3</u> 7,0	<u>11,8</u> 8,6	<u>94,4</u> 96,8	<u>94,0</u> 94,8	<u>29</u> 24	<u>1,2</u> 1,4	<u>2550</u> 4980	<u>2,5</u> 3,4

Примечание. Используются следующие условные обозначения: R – рекомендуемый расход катионного полиэлектролита, % от а. с. в.; pH – значение pH проклеенной бумажной массы перед получением из нее образцов бумаги; C – содержание сухих веществ (волокон и проклеивающих комплексов) в подсеточной воде, мг/л; Y₁ – впитываемость при одностороннем смачивании, г/м²; Y₂ – степень проклейки по штриховому методу, мм; Y₃ – разрывная длина, м; Y₄ – влагопрочность, %.

Повышению эффективности применения катионного полиэлектролита при одновременном снижении его расхода от 0,050 до 0,015–0,020% от а. с. в. (в 2,5–3,3 раза) способствует изменение последовательности применения функциональных и процессных химических веществ. Поэтому предлагаемый способ 3 (проклеивающее вещество – катионный полиэлектролит – электролит) является более эффективным, чем существующие способы 1 и 2 даже при рекомендуемых расходах катионного полиэлектролита, о чем свидетельствуют результаты исследования, представленные на рисунке и в таблице.

Обращает на себя внимание способ 3, применение которого способствует заметному улучшению качества образцов клееной бумаги по комплексу показателей гидрофобность (Y₁ и Y₂) – прочность (Y₃) – влагопрочность (Y₄). Об этом свидетельствуют следующие факты:

- повышается гидрофобность бумаги в 1,4–1,5 раза;
- снижается впитываемость при одностороннем смачивании Y₁ от 24–29 до 16–20 г/м²;
- повышается степень проклейки по штриховому методу Y₂ от 1,2–1,4 до 1,8–2,2 мм;
- увеличивается разрывная длина Y₃ от 2550–4980 до 5150–6340 м (в 1,3–2,0 раза);
- возрастает влагопрочность Y₄ от 2,5–3,4 до 8,8–12,4% (в 3,5–3,7 раза).

Обнаруженные положительные эффекты можно объяснить смещением процесса проклейки волокнистых суспензий из традиционного режима гомотокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции и одновременным участием катионного полиэлектролита в двух процессах: сначала в новом процессе пептизации, а затем в традиционном процессе флокуляции.

Следовательно, повышению эффективности применения функциональных и процессных химических веществ в 1,3 раза и более способствует изменение последовательности их введения в волокнистые суспензии. Их расходы должны быть достаточными для того, чтобы обеспечить протекание процессов коагуляции, пептизации, проклейки, упрочнения и флокуляции. Избыточные расходы химических веществ препятствуют осуществлению тех или иных процессов, что не позволяет получить, во-первых, проклеенные волокнистые суспензии с улучшенными бумагообразующими и структурообразующими свойствами и, во-вторых, высококачественную бумагу, обладающую одновременно высокой гидрофобностью, прочностью и влагопрочностью. К практическому использованию рекомендуется способ 3 (проклеивающее вещество – катионный полиэлектролит (расход 0,015–0,020% от а. с. в.) – электролит), эффективность которого в 1,5 раза выше, чем существующего способа (проклеивающее вещество – электролит – катионный полиэлектролит (расход 0,050–0,080% от а. с. в.)). Рекомендуемое по способу 3 соотношение проклеивающее вещество : катионный полиэлектролит : электролит составляет 1,00 ч. : 0,05–0,06 ч. : 0,80 ч., в то время как по существующей технологии используют другую последовательность и соотношение химических веществ (проклеивающее вещество (1,00 ч.) : электролит (3,00 ч.) : катионный полиэлектролит (0,16–0,26 ч.)).

Второй этап. Образцы мелованной бумаги получали на моделирующей установке (Германия), оснащенной регулируемыми наносящими устройствами и системой обогрева. Для этого готовили меловальные пасты двух видов: 1) по предлагаемой

технологии – с использованием 3,2 мас. ч. одного синтетического связующего [22] в виде нового модифицированного карбамидоформальдегидного олигомера; 2) по существующей технологии – с применением комплекса природных соединений (4,7 мас. ч.) [21], включающего окисленный крахмал (2,0 мас. ч.), натрийкарбоксиметилцеллюлозу (0,7 мас. ч.) и казеиновый клей (2,0 мас. ч.). Затем меловальные пасты наносили на гидрофобную поверхность или поверхность образцов бумаги, полученных при выполнении первого этапа исследования по предлагаемому способу 3 и по существующей технологии. Для полученных образцов мелованной бумаги определяли массеюкость по ISO 536–1995, толщину по ISO 534–2005, белизну по ISO 2470–1999, гладкость по ISO 8791-4–1992 и стойкостью поверхности к выщипыванию по ISO 3783–1980. Образцами сравнения являлись пробы отобранных промышленных партий мелованной бумаги марок ДО (ГОСТ 21444–75) и ДЧ (ГОСТ 9095–89).

Установлено, что печатные свойства мелованных образцов бумаги, полученных по предлагаемой технологии, соответствуют регламентируемым значениям: белизна – 85–87% (норма – не менее 85%), стойкость поверхности к выщипыванию – 2,2–2,4 см (норма – не менее 2,2 см) и гладкость – 254–280 с (норма – не менее 250 с). При этом их качество превышает, во-первых, качество образцов, полученных по существующей технологии, на 5–9% и, во-вторых, качество промышленных образцов на 3–6%.

Следовательно, замена 4,7 мас. ч. природных связующих (окисленного крахмала (2,0 мас. ч.), натрийкарбоксиметилцеллюлозы (0,7 мас. ч.) и казеинового клея (2,0 мас. ч.)) на одно новое синтетическое соединение (3,2 мас. ч. модифицированного карбамидоформальдегидного олигомера) обеспечивает меловальной пасте улучшенные адгезионные свойства, благодаря чему повышаются печатные свойства образцов мелованной бумаги на 3–9%.

Заключение. В технологии клееных видов бумаги повышению эффективности применения функциональных (проклеивающего вещества) и процессных (электролита и катионного полиэлектролита) химических веществ в 1,5 раза

и более способствуют, во-первых, смещение процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гемокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции и, во-вторых, изменение способов введения их в волокнистые суспензии. Предлагается использовать последовательность проклеивающее вещество – катионный полиэлектролит (расход 0,015–0,020% от а. с. в.) – электролит вместо существующего способа проклеивающее вещество – электролит – катионный полиэлектролит (расход 0,050–0,080% от а. с. в.). Рекомендованное соотношение проклеивающее вещество : катионный полиэлектролит : электролит по предлагаемой технологии составляет 1,00 ч. : 0,05–0,06 ч. : 0,80 ч., в то время как по существующей технологии соотношение проклеивающее вещество : электролит : катионный полиэлектролит достигает 1,00 ч. : 3,00 ч. : 0,16–0,26 ч. Предлагаемые расходы химических веществ обеспечивают повышение эффективности протекающих процессов коагуляции, пептизации, проклейки, упрочнения и флокуляции. Практическое использование разработанного способа применения химических веществ способствует улучшению бумагообразующих и структурообразующих свойств проклеенных волокнистых суспензий и повышению качества получаемых из них клееных видов бумаги, о чем свидетельствуют увеличение гидрофобности в 1,4–1,5 раза, прочности в 1,3–2,0 раза и влажностойкости в 3,5–3,7 раза.

В технологии мелованных видов бумаги повышение эффективности применения функциональных (пигментирующих и связующих) и процессных (диспергаторов, антисептиков, пеногасителей и др.) химических веществ обеспечивается заменой в меловальных пастах «проблемных» природных связующих (3 вида) на одно новое синтетическое соединение (модифицированный карбамидоформальдегидный олигомер), содержащее в своей структуре в отличие от известных аналогов дополнительные азотсодержащие группы. Последние усиливают адгезионные взаимодействия пигментирующих частиц с гидрофобной поверхностью бумаги. Следствием этого является повышение печатных свойств мелованной бумаги на 3–9%.

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб.: Политехника, 2006. 499 с.
2. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
3. Хованский В. В., Дубовый В. К., Кейзер П. М. Применение химических вспомогательных веществ в производстве бумаги и картона: учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2013. 151 с.

4. Кожевников С. Ю., Андреева С. Л. Упрочнение бумаги синтетической катионно-анионной полиакриламидной смолой // *Химия растительного сырья*. 2011. № 2. С. 177–182.
5. Лапин В. В., Смоляков А. И. Специализированные виды катионного крахмала для бумажного производства // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2000. № 11–12. С. 23–25.
6. Осипов П. В. Эффекты синергизма между синтетическими полимерами и катионным крахмалом в макулатурных композициях // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. 2011. № 3. С. 74–77.
7. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // *Химия растительного сырья*. 2012. № 1. С. 187–190.
8. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах: монография. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
9. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // *Полимерные материалы и технологии*. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
10. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in mode of hetero-adagulation of peptized particles // *PNRPU. Appliedecology. Urbandevelopment*. 2017. No. 2. P. 87–101. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.02.08.
11. Мишурина О. А., Ершова О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2016. № 10. С. 363–366.
12. Лирова Б. И., Русинова Е. В. Анализ полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2008. 187 с.
13. Лапин В. В., Штрейс Е. Ф., Эльтенков Ю. А. Исследование влияния молекулярного веса катионных полимеров на фильтрацию целлюлозных волокнистых суспензий // *Изв. ВУЗов. Лесной журнал*. 1974. № 3. С. 124–126.
14. Берлин А. А., Кисленко В. Н., Соломенцева И. М. Математическое моделирование флокуляции суспензий полиэлектролитами // *Коллоидный журнал*. 1998. Т. 60, № 5. С. 592–597.
15. Kallmes O., Kallmes P., Bishop V. Monitoring flocculation on the paper machine // *TAPPI*. 1994. Vol. 77, no. 7. P. 194–198.
16. Лапин В. В. О быстром взаимодействии в системе волокнистая дисперсия – разбавленный раствор катионного полиэлектролита // *Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ*. 1976. № 12. С. 55–63.
17. Некоторые особенности использования синтетических флокулянтов / В. В. Тесленко [и др.] // *Бумажная промышленность*. 1989. № 9. С. 13–14.
18. Пузырев С. А., Воробьев О. В., Седова Е. В. Применение катионных флокулянтов в производстве бумаги // *Новые технические виды бумаги и картона*. 1987. С. 22–27.
19. Повышение прочности тароупаковочной бумаги с использованием азотсодержащих соединений / С. А. Гордейко [и др.] // *Труды БГТУ*. 2013. № 3: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 165–168.
20. Linolstrom T., Flonen T. The effect of filler particle size on the olry-strenghtening effect of cationic starch wet- and adolition // *Nord. PulpanPaperRes. J*. 1987. Vol. 2, no. 4. P. 142–151.
21. Бондарев А. И. Производство бумаги и картона с покрытием: учеб. пособие. М.: Лесная пром-сть, 1985. 192 с.
22. Способ получения упрочняющей добавки для изготовления бумаги: пат. ВУ 23441 / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Е. П. Шишаков, Т. В. Чернышева. Оpubл. 30.08.2020.
23. Карпова С. В., Черная Н. В. Изучение свойств мелованной бумаги при замене природного связующего на новое синтетическое // *Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. Минск, 2018*. С. 187–191.
24. Примаков С. Ф., Миловзоров В. П., Кухникова М. С. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству. М.: Лесная пром-сть, 1980. 168 с.

References

1. *Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. V 3 tomakh. Tom II. Proizvodstvo bumagi i kartona. Chast' 2. Osnovnyye vidy i svoystva bumagi, kartona, fibry i drevesnykh plit* [Pulp and paper technology. In 3 vol. Vol. II. Manufacture of paper and cardboard. Part 2. The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood-based panels]. St.-Petersburg, Politekhnik Publ., 2006. 499 p. (In Russian).
2. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleyonykh vidov bumagi i kartona* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p. (In Russian).

3. Khovanskiy V. V., Dubovyy V. K., Keyzer P. M. *Primeneniye khimicheskikh vspomogatel'nykh veshchestv v proizvodstve bumagi i kartona* [The use of chemical excipients in the production of paper and cardboard]. St.-Petersburg, SPbGTURP Publ., 2013. 151 p. (In Russian).
4. Kozhevnikov S. Yu., Andreyeva S. L. Strengthening paper with synthetic cationic-anionic polyacrylamide resin. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2011, no. 2, pp. 177–182 (In Russian).
5. Lapin V. V., Smolyakov A. I. Specialized types of cationic starch for paper production. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2000, no. 11–12, pp. 23–25 (In Russian).
6. Osipov P. V. Synergistic effects between synthetic polymers and cationic starch in waste paper compositions. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2011, no. 3, pp. 74–77 (In Russian).
7. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koveminskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper by chemical functional substances. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2012, no. 1, pp. 187–190 (In Russian).
8. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Prokleyka bumagi i kartona v kisloy i neytral'noy sredakh* [Sizing paper and cardboard in acidic and neutral environments]. Minsk, BGTU Publ., 2003. 345 p. (In Russian).
9. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of gluing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
10. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in mode of heteroadagulation of peptized particles. *PNRPU. Appliedecology. Urbandevlopment*, 2017, no. 2, pp. 87–101. DOI: 10.15593/2409-5125/2017.02.08.
11. Mishurina O. A., Yershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of composite cellulose materials from secondary raw materials. *Mezhdunarodnyy zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2016, no. 10, pp. 363–366 (In Russian).
12. Lirova B. I., Rusinova Ye. V. *Analiz polimernykh kompozitsionnykh materialov* [Analysis of polymer composite materials]. Yekaterinburg, Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta Publ., 2008. 187 p. (In Russian).
13. Lapin V. V., Shtreis E. F., Eltenkov Yu. A. Investigation of the influence of the molecular weight of cationic polymers on the filtration of cellulose fibrous suspensions. *Izvestiya VUZov. Lesnoy zhurnal* [News of universities. Forest Journal], 1974, no. 3, pp. 124–126 (In Russian).
14. Berlin A. A., Kislenco V. N., Solomentseva I. M. Mathematical modeling of flocculation of suspensions with polyelectrolytes. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 1998, vol. 60, no. 5, pp. 592–597 (In Russian).
15. Kallmes O., Kallmes P., Bishop B. Monitoring flocculation on the paper machine. *TAPPI*, 1994, vol. 77, no. 7, pp. 194–198.
16. Lapin V. V. On fast interaction in the system fibrous dispersion – diluted solution of cationic polyelectrolyte. *Issledovaniya v oblasti khimii bumagi: sbornik trudov TSNIIB* [Research in paper chemistry: Proceedings of the TsNIIB], 1976, no. 12, pp. 55–63 (In Russian).
17. Teslenko V. V., Danilova D. A., Fedyukin A. V., Nekhaychuk O. G. Some features of the use of synthetic flocculants. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1989, no. 9, pp. 13–14 (In Russian).
18. Puzyrev S. A., Vorob'yev O. V., Sedova Ye. V. The use of cationic flocculants in paper production. *Novyye tekhnicheskiye vidy bumagi i kartona* [New technical types of paper and cardboard], 1987, pp. 22–27 (In Russian).
19. Gordeyko S. A., Zholnerovich N. V., Chernaya N. V., Fleysheer V. L., Drapeza A. A., Andryukhova M. V., Makarova D. S. Increasing the strength of packaging paper using nitrogen-containing compounds. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], pp. 165–168 (In Russian).
20. Linolstrom T., Flonen T. The effect of filler particle size on the olry-strenghtening effect of cationic starch wet- and adolition. *Nord. PulpandPaperRes. J.*, 1987, vol. 2, no. 4, pp. 142–151.
21. Bondarev A. I. *Proizvodstvo bumagi i kartona s pokrytiyem* [Manufacture of coated paper and board]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1985. 192 p. (In Russian).
22. Fleysheer V. L., Chernaya N. V., Shishakov Ye. P., Chernysheva T. V. A method of obtaining a hardening additive for the manufacture of paper. Patent BY 23441, 2020 (In Russian).
23. Karpova S. V., Chernaya N. V. Studying the properties of coated paper when replacing a natural binder with a new synthetic. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya: materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Chemistry and chemical technology of plant raw material processing: Materials of the International Science and Technology Conference]. Minsk, 2018, pp. 187–191 (In Russian).

24. Primakov S. F., Milovzorov V. P., Kukhnikova M. S. *Laboratornyy praktikum po tsellyulozno-bumazhnomu proizvodstvu* [Laboratory workshop on pulp and paper production]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1980. 168 p. (In Russian).

Информация об авторах

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

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

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

Карпова Светлана Валерьевна – магистр технических наук, ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

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

Information about the authors

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

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

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

Karpova Svetlana Valerievna – Master of Engineering, Assistant Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

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

Поступила 29.11.2021

УДК 678.046

Е. П. Усс, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, К. В. Вишнеvский, А. Ю. Ключев
Белорусский государственный технологический университет

ПЛАСТОЭЛАСТИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С КАНИФОЛЕСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ

Исследовано влияние природы и дозировок канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктов на реологические, релаксационные и адгезионные свойства наполненных эластомерных композиций. Опытные ингредиенты вводились в наполненные шинные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков в равнозначных дозировках с промышленным повысителем клейкости – канифолью сосновой. Канифолесодержащие добавки получены путем обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом при температуре $190 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующей отгонкой остатков непрореагировавших компонентов. Определено, что с увеличением содержания ароматического заместителя в канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктах вязкость по Муни резиновых смесей возрастает до 13,0%; при этом повышение дозировки исследуемых добавок практически не оказывает влияния на показатель вязкости (изменение не более 4,5%). Показано, что изменение значений коэффициентов релаксации резиновых смесей с опытными добавками и промышленным повысителем клейкости не окажет существенного влияния на технологический процесс переработки смесей. Для наполненных резиновых смесей с канифолесодержащими добавками установлена тенденция повышения конфекционных свойств с увеличением времени хранения смесей по сравнению с образцом, содержащим канифоль сосновую. При хранении смесей с канифолетерпеностирольномалеиновыми аддуктами в течение 5–7 сут клейкость образцов повышается на 5,7–29,0%, что позволит увеличить временной интервал хранения резиновых смесей.

Ключевые слова: резиновая смесь, канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт, вязкость, релаксация, адгезия, клейкость.

Для цитирования: Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С., Вишнеvский К. В., Ключев А. Ю. Пластоэластические и адгезионные свойства наполненных резиновых смесей с канифолесодержащими добавками // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 20–26.

E. P. Uss, N. R. Prokopchuk, Zh. S. Shashok, K. V. Vishnevskiy, A. Yu. Klyuev
Belarusian State Technological University

PLASTOELASTIC AND ADHESIVE PROPERTIES OF FILLED RUBBER COMPOUNDS WITH ROSIN-CONTAINING ADDITIVES

The influence of nature and dosages of rosin-terpene-styrene-maleic adducts on the rheological, relaxation and adhesive properties of filled elastomer compositions has been studied. The studied ingredients were introduced into filled tire compositions based on a combination of synthetic polyisoprene and polybutadiene rubbers in equivalent dosages with an industrial tackifier, pine rosin. Rosin-containing additives were obtained by treating a mixture of turpentine and styrene with maleic anhydride at temperature of $90 \pm 5^\circ\text{C}$, followed by distillation of the residues of unreacted components. It has been determined that with an increase in the content of aromatic substituent in rosin-terpenostyrene-maleic adducts, the Mooney viscosity of rubber compounds increases to 13.0%; at the same time, an increase in the dosage of the studied additives has practically no effect on the viscosity index (the change is not more than 4.5%). It was shown that a change in the values of the relaxation coefficients of rubber mixtures with experimental additives and an industrial tackifier will not have a significant impact on the technological process of processing mixtures. For filled rubber compounds with rosin-containing additives, there is a tendency to increase the confection properties with an increase in the storage time of the mixtures in comparison with the sample containing pine rosin. When storing mixtures with rosin-terpene-styrene-maleic adducts for 5–7 days, the tack of the samples increases by 5.7–29.0%, which will increase the time interval for storing rubber compounds.

Key words: rubber compound, rosin-terpene-styrene-maleic adduct, viscosity, relaxation, adhesion, tack.

For citation: Uss E. P., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Vishnevskiy K. V., Klyuev A. Yu. Plastoelastic and adhesive properties of filled rubber compounds with rosin-containing additives. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 20–26 (In Russian).

Введение. Клейкость – способность полимерных материалов одинакового или разного состава соединяться друг с другом непосредственно после установления контакта между ними в течение короткого времени под небольшим давлением. В производстве многослойных резиновых изделий клейкость является одним из важнейших показателей для проведения технологических операций сборки, обеспечивающих получение монолитных изделий с высокими эксплуатационными характеристиками. В шинной промышленности оптимальным считается диапазон клейкости полуфабрикатов, поступающих на сборку в пределах 200–350 кПа. Чрезмерно высокая клейкость затрудняет переработку резиновых смесей из-за прилипания к перерабатывающему оборудованию, создает трудности в удалении и перемещении детали в процессах сборки изделий. Кроме того, материалы с большой клейкостью могут вызывать дефекты в виде воздушных включений между отдельными частями шин. Недостаточная клейкость полуфабрикатов не позволяет провести качественную сборку изделий и может приводить к смещению деталей в процессе формирования шины [1–6].

В большинстве случаев синтетические каучуки имеют недостаточную клейкость, что вызывает необходимость введения в резиновые смеси специальных ингредиентов – повысителей клейкости [1]. Основной задачей повысителей является обеспечение необходимого уровня адгезионных свойств резиновых смесей при их хранении и сборке деталей, при этом они не должны оказывать существенного влияния на кинетику процесса вулканизации и свойства резины. В промышленности в качестве повысителей клейкости в основном применяют природные смолы на основе лесохимического сырья (канифоль и ее производные), углеводородные и алкилфенольные смолы [1–3].

Канифоль сосновая и ее производные широко используются в эластомерных композициях для регулирования их клейкости и пластоэластических свойств [2, 3]. К недостаткам природной канифоли следует отнести нестабильность состава, связанную со временем и местом сбора сырья-живицы, сложность хранения и дозирования [1, 3]. В связи с этим разработка заменителей канифоли на основе лесо- и нефтехимического сырья является актуальным направлением научных исследований, позволяющим расширить ассортимент применяемых повысителей клейкости и обеспечить необходимые технологические и технические свойства эластомерных композиций.

Основная часть. Целью работы являлось исследование влияния природы и дозировок

канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктов (КТСМА) на реологические, релаксационные и адгезионные свойства наполненных эластомерных композиций.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового (СКИ-3) и полибутадиенового (СКД) каучуков, предназначенных для изготовления боковины легковых шин. Для оценки влияния новых лесохимических продуктов на технологические свойства промышленных эластомерных композиций использовалась смесь, не содержащая пластифицирующих добавок и повысителей клейкости. В эластомерные композиции вводили канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты с различными физико-химическими характеристиками в дозировках 1,0 и 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Добавки КТСМА были получены путем обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом при температуре $190 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующей отгонкой остатков непрореагировавших компонентов (скипидара, стирола и малеинового ангидрида). Для получения добавок использована смесь терпентина и стирола при соотношении соответственно, мас. %: 95:5–70:30, а малеиновый ангидрид – в количестве 46–60% от массы реакционной смеси. Полученные аддукты представляют собой твердые стекловидные вещества светло-желтого цвета, растворимые в спиртах, эфирах и ацетоне. Состав реакционной смеси и физико-химические характеристики добавок приведены в табл. 1 [7–8].

Таблица 1

Состав реакционной смеси и характеристики добавок КТСМА

Шифр добавки	Состав реакционной смеси, мас. %		Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
	терпентин: стирол	малеиновый ангидрид		
КТСМА 95:5	95:5	46,0	276	84
КТСМА 90:10	90:10	50,0	280	88
КТСМА 80:20	80:20	55,0	288	93
КТСМА 70:30	70:30	60,0	296	97

В качестве образца сравнения использовали наполненные смеси, содержащие канифоль сосновую в равноценных дозировках с КТСМА.

Определение вязкости по Муни и релаксации напряжений сдвига наполненных резиновых смесей проводили на роторном вискозиметре MV 2000 в соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [9]. Метод

состоял в измерении крутящего момента при сдвиговом течении материала с постоянной скоростью в тонком кольцевом слое. Вязкость по Муни оценивали по истечении 4 мин от начала вращения ротора при температуре $100 \pm 1^\circ\text{C}$. Определение релаксации напряжения по Муни осуществляли сразу же после измерения вязкости смеси. Для этого в течение минуты после остановки ротора фиксировали уменьшение крутящего момента как функцию времени. На основании полученных результатов рассчитывали коэффициент релаксации напряжения. Определение конфекционной клейкости резиновых смесей с лесохимическими продуктами осуществлялось с помощью прибора Tel-Tak. Метод заключался в измерении условного напряжения, необходимого для разделения двух идентичных образцов, изготовленных из резиновой смеси, после предварительного контакта в течение 30 с при контактной нагрузке 16 унций и скорости деформирования 25,4 мм/мин [10]. Оценку влияния добавок на степень сохранения конфекционных свойств резиновых смесей проводили после их хранения в течение 3, 5 и 7 сут.

Вязкость по Муни каучуков и резиновых смесей является одной из важнейших характеристик их реологических свойств, позволяющих оценивать способность к переработке. Для полного установления всех особенностей переработки резиновых смесей широко применяются релаксационные показатели, характеризующие вязкоупругие свойства каучуков и смесей [11–13].

Результаты определения пластоэластических свойств наполненных резиновых смесей на основе комбинации каучуков общего назначения с исследуемыми добавками КТСМА представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Пластоэластические свойства наполненных
резиновых смесей с КТСМА**

Шифр добавки	Дозировка добавки, мас. ч.	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	Коэффициент релаксации, %	$\text{tg}\alpha$
Канифоль	1,0	55,4	63,36	-0,483
	2,0	59,6	61,24	-0,477
КТСМА 95:5	1,0	55,4	62,09	-0,476
	2,0	57,9	61,83	-0,476
КТСМА 90:10	1,0	60,1	62,73	-0,493
	2,0	60,2	61,96	-0,484
КТСМА 80:20	1,0	62,2	60,61	-0,485
	2,0	61,7	60,62	-0,488
КТСМА 70:30	1,0	62,6	60,22	-0,484
	2,0	63,0	60,48	-0,478

Установлено, что замена промышленного повысителя клейкости канифоли сосновой на канифолетерпеностирольно-малеиновые аддукты приводит к некоторому увеличению вязкости по Муни наполненных резиновых смесей на основе комбинации каучуков общего назначения. Исключение составляет введение в исследуемые смеси образца КТСМА 95:5, в данном случае значения показателя вязкости сохраняются на уровне образца сравнения независимо от содержания добавки.

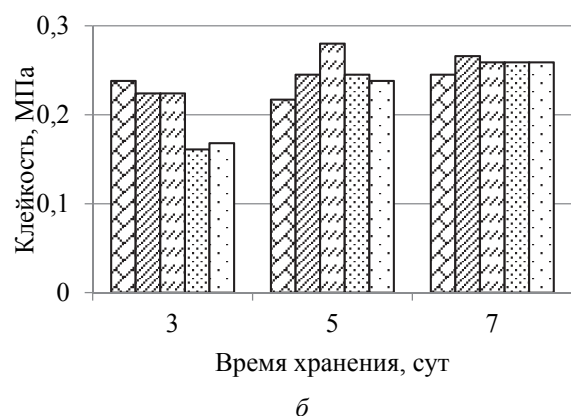
Наибольшее увеличение (на 13,0%) вязкости по Муни выявлено для смесей, содержащих КТСМА 70:30 в дозировке 1,0 мас. ч. Необходимо отметить, что повышение дозировки опытных добавок практически не влияет на показатель вязкости резиновых смесей в отличие от образца сравнения. Так, с увеличением в составе наполненных смесей содержания канифоли сосновой от 1,0 до 2,0 мас. ч. их вязкость по Муни повышается на 7,6%, в то же время для образцов с КТСМА изменение вязкости составляет $\pm 4,5\%$. Характер изменения вязкости по Муни наполненных эластомерных композиций при введении добавок КТСМА, вероятно, обусловлен их химическим составом, зависящим от количественного содержания компонента терпентин – стирол, что оказывает непосредственное влияние на течение резиновой смеси под действием приложенной нагрузки.

Определено, что изменение значений коэффициентов релаксации наполненных резиновых смесей, содержащих как опытные добавки, так и канифоль сосновую независимо от их дозировки, не превышает 2,1%. При этом с увеличением содержания исследуемых добавок в составе резиновой смеси скорость протекания релаксационных процессов в эластомерной матрице сохраняется на уровне образца сравнения.

Таким образом, выявлено, что введение канифолетерпеностирольно-малеиновых аддуктов в дозировках 1,0 и 2,0 мас. ч. в наполненные эластомерные композиции приводит к некоторому повышению их вязкости по Муни, что обусловлено структурно-групповым составом исследуемых добавок, оказывающим влияние на межмолекулярное взаимодействие в резиновой смеси. Показано, что релаксационные показатели находятся на уровне образца сравнения и существенно не зависят от качественного и количественного содержания канифолесодержащих аддуктов.

Хранение резиновых смесей и полуфабрикатов из них для изготовления многослойных изделий может приводить к снижению их конфекционных свойств вследствие изменения свойств поверхности (под действием процессов окисления, миграции компонентов, осаждения

производственной пыли и др.) [14]. Результаты изменения клейкости образцов наполненных резиновых смесей в процессе их хранения в течение 3, 5 и 7 сут при времени контакта 30 с и $23 \pm 2^\circ\text{C}$ представлены на рисунке.



- ▨ Канифоль
- ▩ КТСМА 95:5
- ▬ КТСМА 90:10
- ▮ КТСМА 80:20
- ▤ КТСМА 70:30

Изменение клейкости смесей, содержащих добавки в количествах 1,0 (а) и 2,0 мас. ч. (б), от времени их хранения

Из данных, представленных на рисунке, видно, что конфекционная клейкость наполненных смесей существенно зависит от качественного и количественного содержания вводимых добавок. Применение канифоли в дозировке 1,0 мас. ч. приводит к снижению показателя клейкости при увеличении времени хранения резиновых смесей до 7 сут от 0,245 до 0,217 МПа. В то же время установлен экстремальный характер изменения клейкости от времени хранения резиновых смесей, содержащих промышленный повыситель клейкости в дозировке 2,0 мас. ч. Точка минимума наблюдается на пятые сутки хранения смесей.

Определено, что введение КТСМА 95:5 в дозировке 1,0 мас. ч. приводит к существенному снижению показателя клейкости смесей при их хранении в течение 3 и 5 сут по сравнению с образцом, содержащим канифоль в равноценной

дозировке. Однако при дальнейшем увеличении времени хранения смесей до 7 сут их клейкость с КТСМА 95:5 повышается на 9,7%. Следует отметить, что с увеличением дозировки указанной добавки до 2,0 мас. ч. в составе наполненных смесей и времени их хранения клейкость смесей монотонно возрастает до 9,4% на пятые сутки и до 18,8% на седьмые сутки. При этом клейкость образцов с КТСМА 95:5 выше на 8,6–12,9% по сравнению с образцом сравнения.

При использовании добавок КТСМА с соотношением терпентин:стирол, равным 90:10, 80:20 и 70:30, в дозировке 1,0 мас. ч. отмечено наибольшее увеличение значений показателя клейкости резиновых смесей после их хранения в течение 5 сут. В данном случае клейкость возрастает на 9,7–19,4% по сравнению с образцом с канифолью при одинаковом их содержании. Аналогичная тенденция сохраняется и в случае введения КТСМА 90:10 в дозировке 2,0 мас. ч. При этом выявлен существенный рост (на 29,0%) клейкости смесей, содержащих указанную добавку, после их вылежки в течение 5 сут. Следует отметить, что с повышением дозировки добавок КТСМА 80:20 и 70:30 до 2,0 мас. ч. клейкость смесей только на третьи сутки хранения значительно ниже, чем у образца сравнения. Однако при дальнейшем хранении смесей до 7 сут их клейкость возрастает до 0,259 МПа, в то время как у образца с канифолью – до 0,245 МПа.

Таким образом, установлено, что природа и дозировка добавок КТСМА оказывают существенное влияние на конфекционную клейкость наполненных резиновых смесей в процессе их длительного хранения, что может оказывать влияние на монолитность многослойных резиновых изделий. Определено, что введение КТСМА в дозировке 2,0 мас. ч. в наполненные смеси обеспечивает их более высокие показатели клейкости и большую стабильность смесей в процессе их хранения по сравнению с образцом, содержащим промышленный повыситель клейкости. Показано, что клейкость резиновых смесей с КТСМА в дозировке 2,0 мас. ч. на седьмые сутки хранения составляет 0,259–0,266 МПа, а для образца сравнения при тех же условиях – 0,245 МПа. Изменение конфекционной клейкости наполненных смесей с КТСМА может быть обусловлено химическим составом вводимых добавок, степенью растворимости их в полимерной матрице, что оказывает влияние на аутоадгезионные взаимодействия склеиваемых поверхностей [15].

Заключение. Установлены особенности влияния состава и дозировки новых лесохимических продуктов на основе канифолетерпеностирольно-малеиновых аддуктов на реологические, релаксационные и адгезионные свойства

наполненных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения. Определено, что с увеличением содержания ароматического заместителя в КТСМА вязкость по Муни наполненных смесей возрастает до 13,0%. При этом повышение дозировки добавок КТСМА от 1,0 до 2,0 мас. ч. практически не оказывает влияния на показатель вязкости (изменение не более 4,5%). При этом изменение значений коэффициентов релаксации резиновых смесей с добавками канифоли и КТСМА не превышает 2,1%. Для наполненных резиновых смесей с канифолесодержащими добавками выявлена тенденция повышения конфекционных свойств с увеличением времени хранения смесей по сравнению с

образцом, содержащим канифоль сосновую. Резиновые смеси с добавками КТСМА при хранении в течение 5–7 сут обладают большей (на 5,7–29,0%) клейкостью по сравнению с образцами, содержащими канифоль, что позволит увеличить временной интервал хранения резиновых смесей.

Работа выполнялась по заданию 4.2 Государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», подпрограммы «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья».

Список литературы

1. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
2. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности. В 2-х ч. Ч. 1. Казань: КГТУ, 2010. 506 с.
3. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
4. Basak G. C., Bandyopadhyay A., Bhowmick A. K. The role of tackifiers on the auto-adhesion behavior of EPDM rubber // *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. P. 3166–3176.
5. Awaja F. Autohesion of polymers // *Polymer.* 2016. Vol. 97. P. 387–407.
6. Шарипов Э. Н. Технология получения и применения малеинизированных полупродуктов синтеза изопрена для улучшения конфекционных свойств шинных резиновых смесей: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2009. 18 с.
7. Получение и применение малеиновых аддуктов на основе терпентина / А. Ю. Ключев [и др.] // *Полимерные материалы и технологии.* 2018. Т. 4, № 1. С. 75–81.
8. Получение, изучение состава и свойств канифолетерпеностирольномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология.* 2020. № 2. С. 5–12.
9. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. М.: Стандартинформ, 2013. 22 с.
10. Дик Дж. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. Дика; пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
11. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
12. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истек, 2009. 504 с.
13. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: Воронеж. гос. тех. акад., 2003. 871 с.
14. Конфекционная клейкость наполненных резиновых смесей с нефтеполимерными смолами / С. А. Перфильева [и др.] // *Клеи. Герметики. Технологии.* 2020. № 3. С. 21–26.
15. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.

References

1. Dontsov A. A., Kanauzova A. A., Litvinova T. V. *Kauchuk-oligomernyye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the production of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p. (In Russian).
2. Grishin B. S. *Materialy rezinovoy promyshlennosti. Chast' 1* [Materials of the rubber industry. Part 1]. Kazan, KSTU Publ., 2010. 506 p. (In Russian).
3. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material science aspects of creation of tire rubber]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p. (In Russian).

4. Basak G. C., Bandyopadhyay A., Bhowmick A. K. The role of tackifiers on the auto-adhesion behavior of EPDM rubber. *J. Mater. Sci.*, 2012, vol. 47, pp. 3166–3176.
5. Awaja F. Autohesion of polymers. *Polymer*, 2016, vol. 97, pp. 387–407.
6. Sharipov E. N. *Tekhnologiya polucheniya i primeneniya maleinizirovannykh poluproduktov sinteza izoprena dlya uluchsheniya konfektsionnykh svoystv shinnykh rezinovykh smesey. Avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk* [The technology of obtaining and using maleicized semi-products of isoprene synthesis for improving the confection properties of tire rubber compounds. Abstract of thesis PhD (Engineering)]. Kazan, 2009. 18 p. (In Russian).
7. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Latyshevich I. A., Gapankova E. I., Kozlov N. G. Preparation and application of maleic adducts based on turpentine. *Polimernyye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2018, vol. 4, no. 1, pp. 75–81 (In Russian).
8. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Latyshevich I. A., Gapankova E. I., Skakovsky E. D., Tychinskaya L. Yu., Lysenko G. N., Ogorodnikova M. M. Preparation, study of the composition and properties of rosin-terpene-styrene-maleic resins. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Technologies, Biotechnologies, Geoecology, 2020, no. 2, pp. 5–12 (In Russian).
9. GOST R 54552–2011. Rubbers and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation and scorch characteristics using a Mooney viscometer. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 22 p. (In Russian).
10. Dick J. S. Rubber Technology. Compounding and Testing for Performance. Munich, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. 567 p. (Russ. ed.: Dik Dzh. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroyeniye i ispytaniya*. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 620 p.).
11. Averko-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan', KSTU Publ., 2002. 604 p. (In Russian).
12. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p. (In Russian).
13. Shutilin Yu. F. *Spravochnoye posobiye po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [Handbook on the properties and use of elastomers]. Voronezh, Voronezhskaya gosudarstvennaya tekhnicheskaya akademiya Publ., 2003. 871 p. (In Russian).
14. Perfilyeva S. A., Shashok Zh. S., Uss E. P., Prokopchuk N. R., Yusevich A. I., Kolpakova M. V., Rusanova S. N., Stoyanov O. V. Confection stickiness of filled rubber compounds with petroleum polymer resins. *Klei. Germetiki. Tekhnologii* [Adhesives. Sealants. Technologies], 2020, no. 3, pp. 21–26 (In Russian).
15. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Khlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of materials based on elastomers]. Omsk, Filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p.

Информация об авторах

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

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

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

Вишнеvский Константин Викторович – кандидат технических наук, доцент, директор Республиканского научно-практического центра нефтехимических технологий и производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vik@belstu.by

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

Information about the authors

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

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

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

Vishnevskiy Konstantin Viktorovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Republican Scientific and Practical Center for Petrochemical Technologies and Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vik@belstu.by

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

Поступила 29.11.2021

УДК 655.225.6:773.92:004.925.84

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

НАПОЛНЕННЫЕ ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ (ОБЗОР)

В статье дается краткое описание технологий стереолитографии с применением оптических систем, использующих для отверждения полимерных композиций ультрафиолетовый или видимый свет. Показаны особенности, преимущества и недостатки данных технологий. Рассмотрены материалы, применяемые в процессе печати на основе лазерной стереолитографии, – фотополимерные составы на основе смол метакриловых мономеров и олигомеров, олигоэфиракрилаты, эпоксиакрилаты и др. С целью создания новых материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств в полимерные составы вводят наполнители.

На основе имеющейся из открытых источников информации в работе представлена классификация и анализ основных типов наполнителей, применяемых в фотополимерных составах: дисперсные наполнители – порошки мелкой фракции и микросферы; волокнистые наполнители – стеклянные, металлические, углеродные; кристаллообразные наполнители – нанодиамазы. Анализ данных по фотополимерным композитным составам, которые используются в современной трехмерной печати, показывает, что наполнители являются важнейшим элементом структуры и обладают обширным набором функций – от формирования физико-механических характеристик готовых материалов до придания специфических физических особенностей. Технические данные от производителей позволяют проанализировать физико-механические и технологические свойства имеющихся на сегодняшний день фотополимерных композиций с добавлением дисперсных частиц различного рода.

Ключевые слова: 3D-печать, фотополимерная смола, композиция, наполнитель, фотополимерная печать, стереолитография.

Для цитирования: Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор) // Труды БГТУ: Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С.27–32.

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

FILLED PHOTOPOLYMER COMPOSITIONS FOR 3D PRINTING BY STEREOLITHOGRAPHY METHOD (OVERVIEW)

The article gives a brief description of stereolithography technologies using optical systems using ultraviolet or visible light for curing polymer compositions. The features, advantages and disadvantages of these technologies are shown. The materials used in the printing process based on laser stereolithography are considered – photopolymer compositions based on resins of methacrylic monomers and oligomers, oligoesteracrylates, epoxyacrylates and others. In order to create new materials with a complex of valuable operational properties, fillers are introduced into polymer compositions.

Based on the available information from open sources, the classification and analysis of the main types of fillers used in photopolymer compositions are presented in the work: dispersed – fine fraction powders and microspheres; fibrous – glass, metallic, carbon; crystalline – nanodiamonds. Analysis of data on photopolymer composite compositions used in modern three-dimensional printing shows that fillers are the most important element of the structure and have an extensive set of functions – from a complex forming the physical and mechanical characteristics of finished materials to giving specific physical features. Technical data from manufacturers allow us to analyze the physico – mechanical and technological properties of currently available photopolymer compositions with the addition of dispersed particles of various kinds.

Key words: 3D printing, photopolymer resin, composition, filler, photopolymer printing, stereolithography.

For citation: Khoder V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N. Filled photopolymer compositions for 3D printing by stereolithography method (overview). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 27–32 (In Russian).

Введение. Трехмерная печать – быстроразвивающаяся и перспективная технология, которая на сегодняшний день используется во многих сферах: от быстрого прототипирования и создания тактильных, улучшающих восприятие моделей до функциональных или крупногабаритных объектов. Использование в производственном процессе универсальных промышленных принтеров для трехмерного изготовления позволяет повысить эффективность производственного процесса, снять ограничения со сложных геометрий, производство которых затруднительно классическими методами, увеличить ассортимент производимой продукции или переориентировать производственный процесс из одной отрасли в другую в сжатые сроки. В зависимости от выбора средств технического оснащения, вида используемого в производственном процессе материала, требований к качеству и конечным свойствам готового изделия существует множество разновидностей аддитивной печати, среди которых можно выделить высокоточные технологии отверждения фотополимерных составов [1].

До недавнего времени технологии получения трехмерных изделий отверждением фотополимерных смол не могли претендовать на актуальность в связи с высокой разницей в стоимости оборудования и процессов печати по сравнению с другими технологиями аддитивного синтеза, в частности методом послойного наплавления (FDM). Но на протяжении последнего десятилетия технологии трехмерного отверждения фотополимерных смол активно развивались и масштабно интегрировались в производственные процессы.

Преимуществами данных технологий на сегодняшний день является высокая точность и качество поверхности полученных моделей, возможность изготовления объектов с геометрией различной сложности, гибкость применяемых материалов и, как следствие, возможность применения в различных сферах: автомобильной, авиакосмической и других видах промышленности, в сфере услуг (в том числе большую часть занимает медицина), ювелирном деле, образовании, искусстве и пр. [2].

Методы трехмерного отверждения фотополимерных составов включают в себя процесс селективной или масочной полимеризации смолы под действием источника ультрафиолетового (УФ) излучения или видимого света. Выделяют три основные технологии: лазерная стереолитография (SLA – stereolithography) – луч лазера отверждает смолу постепенно, точку за точкой; проекционная масочная стереолитография (DLP – digital light processing) – проектор засвечивает сразу весь слой и целиком отверждает его;

прямая ультрафиолетовая засветка (LCD – liquid crystal display) – жидкокристаллический экран маскирует свет от проектора или использует собственное излучение для засветки / отверждения слоя.

Основная часть. Материалы, используемые в технологиях, связанных с отверждением, – это, как правило, термореактивные смолы, представляющие собой смесь трех основных компонентов: олигомеров, мономеров и фотоинициаторов. Кроме основных компонентов в состав смол могут вводиться добавки различного функционального назначения: красители, регуляторы, стабилизаторы, а также наполнители.

Некоторые смолы совместимы с различными моделями 3D-принтеров или подходят к использованию в нескольких технологиях (например, материалы для LCD и DLP), а некоторые предназначены только для оборудования производства одного бренда.

В зависимости от вида используемой технологии композиции могут отличаться по составу основных элементов и добавок. Смолы для DLP- и LCD-технологий более чувствительны к свету и имеют в своем составе меньшее количество олигомеров, вследствие чего обладают меньшей вязкостью по сравнению с материалами, предназначенными для SLA-технологии. Смолы для SLA-технологии, как правило, более жесткие и имеют большую точность построения контуров.

Стереолитографический процесс изготовления изделий можно разделить на два условных этапа: создание трехмерной модели и изготовление изделия.

На первом этапе трехмерная модель проектируется в файле системы автоматизированного проектирования (САПР). После чего фасетированная геометрия разрезается на слои с заданной толщиной или адаптивно, т. е. регулируется по сложности геометрии. Высота слоя определяет горизонтальные поперечные сечения модели, которая готовится к печати. Сечение тела визуально представлено в виде контуров, точно повторяющих очертания объекта. Рельеф поверхности аппроксимируется ступенями, высота которых контролируется высотой проецируемого слоя. На основе координатных контурных линий формируется файл системы САПР для расчета траектории движения оптической системы и рабочей поверхности построения, которые в комплексе воспроизводят соответствующий горизонтальный участок на поверхности жидкого фотоотверждаемого компаунда.

На втором этапе процесса происходит изготовление изделия путем послойного отверждения жидкой фотоотверждаемой смолы под действием лазерного или экранного облучения УФ или видимым светом. Излучение точечно или

потоком направляется на поверхность в соответствии с заданными кодом SLI-формата контурами, в результате чего фотоинициаторы в составе смолы, поглощая энергию излучения, генерируют свободные радикалы или другие химически активные вещества, которые в свою очередь инициируют сшивку жидкого мономера. Реактивные частицы образуются непосредственно в зоне облучения, поэтому полимеризация происходит в соответствии с локальным фазовым переходом в среде из жидкости в твердое состояние. После каждого этапа отверждения контура рабочей поверхности платформы смещается на толщину слоя и этап повторяется слой за слоем.

Фотополимерный состав для 3D-печати – многокомпонентная система, в основе которой лежат полимеризующиеся мономеры, олигомеры и фотоинициаторы. Кроме основных компонентов в состав могут вводиться добавки различного функционального назначения: красители, регуляторы, стабилизаторы, а также наполнители, обеспечивающие снижение величины усадки [3, 4].

На основании информации о составах, представляемых производителями [5–11] фотополимерных смол для трехмерной печати, можно выделить следующие комплексы: смеси метакриловых мономеров и олигомеров [12], олигомеры с мономерами гексаметилен диакрилата [13], олигоуретан-диметилакрилаты, олигоэфиракрилаты, 2-гидроксиэтил метакрилаты [14], эпоксиакрилаты [15] и пр. Стоит отметить, что состав смол, как правило, имеют в основе акрилатные группы, разнообразны даже в рамках одной линейки материалов. Есть также исключения – смолы на основе уретановых олигомеров представлены в линейках фотополимеров заменителей термопластичного полилактида [13], а также смолы не использующие в своем составе олигомеры [16].

УФ-отверждаемая дисперсия может содержать несколько материалов в составе, но необходимо сохранить как минимум два основных компонента в смоле: мономеры и фотоинициатор. Для снижения вязкости могут быть добавлены диспергаторы и другие инертные растворители [17].

Несмотря на то, что смолы с различной химической природой определяют конечные свойства изделия и позволяют получить широкий спектр различных характеристик, изменение их химического состава с использованием специальных реагентов повышает себестоимость конечного материала, а также может ограничивать диапазоны получаемых физико-механических характеристик. Кроме того, изменение состава смолы может приводить к решению одной

поставленной задачи, однако приводит к появлению новых проблем, в том числе снижению стабильности свойств.

Возможным решением задачи получения специальных материалов с комплексом ценных эксплуатационных свойств, улучшения технологических показателей и перерабатываемости, удешевления материалов, утилизации отходов и решения экологических задач, получения декоративных эффектов [18] является добавление в исходный состав фотополимера наполнителей различного происхождения. В исследуемой области активно обсуждаются вопросы разработки композиционных материалов на фотополимерной основе для трехмерной печати [17, 19–21].

Высокооднородные, стабилизированные и хорошо диспергированные суспензии смол с наполнителем в составе являются предпосылкой для повышения эффективности применения стереолитографии в аддитивном производстве.

В настоящее время компании Stratasys, 3D Systems и Formlabs предлагают наполненные суспензии для классических фотополимерных трехмерных технологий (SLA, DLP, LCD); также на рынке присутствует несколько производителей, предлагающих пасты для других технологий, основанных на вышеперечисленных.

Анализ научных публикаций, технической литературы и зарубежного опыта применения композиционных фотополимерных смол позволил систематизировать и по возможности классифицировать используемые виды наполнителя в составе суспензии. Среди них выделяют нанодисперсные, волокнистые и кристаллические.

Нанодисперсные наполнители. К данному типу наполнителей можно отнести порошки мелкой фракции или микросферы – мел, асбест, керамические составы, металлические сплавы, углеродные и стеклянные порошки и сферы, кевлар и другие специфические наполнители.

Рассмотрим примеры использования нанодисперсных наполнителей в современном производстве материалов для трехмерной фотополимерной печати:

– *керамически армированные композитные фотополимеры Accura* от Stratasys: Accura Peak, Accura HPC, Accura CeraMAX Composite и Accura Bluestone. Материалы Accura обладают повышенными термостойкостью, влагостойкостью и стойкостью к истиранию. Используются в изготовлении моделей аэродинамических труб; прототипов, приспособлений, датчиков; элементов, контактирующих с жидкой средой и других высокопрочных соединений [22];

– *керамическая фотополимерная смола Ceramic*, выпускаемая брендом Formlabs. Ceramic – первый доступный керамический

материал для 3D-печати методом настольной стереолитографии, наполненный частицами кремния с содержанием до 80 мас. %. После обжига фотополимерная система выгорает, оставляя керамическую структуру. Данный материал после обжига обладает высокой термостойкостью (до 1000°C), высокой тепловой и электрической изоляцией, высокой устойчивостью к коррозии, химическим составам и износу [5];

– *фотополимерная смола, наполненная стеклянными сферами, Regid Resin* от Formlabs. Содержание стеклянных микросфер с размером около 1 мкм составляет до 25 мас. %. Подобное содержание наполнителя позволяет обеспечивать в конечном изделии высокую жесткость и высокое качество поверхности. Материал обладает повышенной устойчивостью к деформациям и используется в высокоточной печати [5];

– *кремниевый фотополимер на водной основе*. Материал, в котором использованы порошки диоксида кремния со средним размером частиц 1,5 и 9,3 нм с объемным содержанием твердого наполнителя около 50%, разработан в рамках научных исследований в Сианьском университете Цзяотун. Полученные композиционные материалы обладают необходимым сцеплением наполнителя и матрицы, без образования излишнего напряжения в структуре, позволяют достигать глубины отверждения более 200 нм и демонстрировать печать с разрешением около 0,1 мм. Наполнитель позволяет повысить физико-механические характеристики, что говорит о функциональном использовании керамических компонентов в составе смолы [17];

– *металлонаполненные смолы AdmaPrint* разработаны для DLP-технологии. В качестве наполнителя используют нержавеющие стали, инконель и медь с размером частиц от 200 до 10 нм. Полученные композиции имеют повышенную по сравнению с чистыми смолами жесткость, материалы обладают схожей с металлической шероховатостью, а после обработки позволяют получать гладкую блестящую металлизированную поверхность и ограниченную электропроводность [9].

Волокнистые наполнители. К ним относятся *фотополимеры, наполненные металлическими волокнами*. Примером применения композиционных материалов с использованием металлических волокон является печать методом магнитной ориентирующей фотополимерной стереолитографии. Однако стоит отметить, что данные материалы обладают невысокой стабильностью и требуют введения стабилизирующих добавок [10].

Нанотрубки и кристаллообразные частицы.

Они включают:

– *наноалмазный кристаллический порошок в фотополимерных смолах*, который используется для получения смол, способных поглощать свет в широком спектре волн, в том числе отверждаться при дневном свете. На примере исследования [23] видно, что наличие в составе смол наноалмазного кристаллического порошка в небольшом объеме (порядка 1–2%) позволяет повысить пропускание света через материал на 86%;

– *фотополимерная композиция, наполненная многослойными углеродными нанотрубками*. В разработке Сианьского университета Цзяотун проводилось внедрение многослойных углеродных нанотрубок в фотоотверждаемую смолу, направленное на четырехмерную печать. Результат показал, что наполнение смолы всего на 0,3% позволяет обеспечить изделию электропроводность в 0,027 Ом. Данные композиции также можно использовать в качестве интеллектуальных материалов со свойствами памяти формы без снижения физико-механических характеристик изделия [24].

Анализ композитных составов, применяемых в современной трехмерной печати методом отверждения, показал, что важнейшим элементом структуры фотополимерных композиционных материалов являются наполнители, которые обладают обширным набором функций – от формирования физико-механических характеристик готовых материалов до придания специфических физических особенностей (блеск, шероховатость, пропускание света, электропроводность и т. п.).

Заключение. Изучая опыт зарубежных стран, можно говорить о возможности смешения композитных составов на основе стандартных смол с добавлением различного типа наполнителя, что позволяет получать фотополимерные композиционные материалы различной структуры с требуемым набором эксплуатационных свойств, что в свою очередь расширяет области применения аддитивных технологий в различных отраслях промышленности.

При разработке новых наполненных материалов необходимо использовать комплексный подход к подбору компонентов состава, исходя из теоретической оценки характеристик целевого материала и конечного продукта.

Наиболее перспективными и стабильными считаются мелкодисперсные порошки низкой плотности в составе композиции.

Список литературы

1. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. Трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. М.: Техносфера, 2016. 656 с.

2. Дожделев А. М., Лаврентьев А. Ю. Обзор фотополимерных материалов для 3D-печати методом стереолитографии // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2020. № 9-2 (48). С. 99–101.
3. Шкуро А. Е., Кривоногов П. С. Технологии и материалы 3D-печати. Екатеринбург: Уральск. гос. лесотехн. ун-т, 2017. 101 с.
4. Industrial 3D-printing materials and resin // 3D System. URL: <https://www.3dsystems.com/materials> (date of access: 10.10.2021).
5. 3D-printing Materials Library // Formlabs. URL: <https://formlabs.com/materials> (date of access: 10.10.2021).
6. Ceramic Materials // Tethon 3D. URL: <https://tethon3d.com> (date of access: 10.10.2021).
7. Matériaux d'impression 3d pour applications industrielles // ProdwaysTech. URL: <https://www.prodways.com/fr/material> (date of access: 10.10.2021).
8. Ceramic materials // Lithoz. URL: <https://www.lithoz.com/produkte/material> (date of access: 10.10.2021).
9. Керамика // Admatec. URL: <https://admatec.ru/keramika> (дата обращения: 10.10.2021).
10. Ceramics // 3D Cream. URL: <https://3dceram.com/ceramics> (date of access: 10.10.2021).
11. Stereolithography // Convestro. URL: https://am.covestro.com/en_US/products/stereolithography.html (date of access: 10.10.2021).
12. Resins // Monocure3D. URL: <https://monocure3d.com.au/product-category/resins> (date of access: 10.10.2021).
13. Resins // eSUN. URL: <https://www.esun3d.net/products/resins> (date of access: 10.10.2021).
14. Продукция. Материалы для 3D-печати // Harz Labs. URL: <https://harzlabs.com> (дата обращения: 10.10.2021).
15. LCD-resin // Elegoo. URL: <https://www.elegoo.com/collections/resin> (date of access: 10.10.2021).
16. Продукты // FunToDo. URL: <https://funtodo.ru/#products> (дата обращения: 10.10.2021).
17. Curing characteristics of ceramic stereolithography for an aqueous-based silica suspension / Z. Chen [et al.] // Journal of Engineering Manufacture. 2010. Part B. P. 641–651.
18. Бондалетова Л. И., Бондалетов В. Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1). Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2013. 118 с.
19. Griffith M. L. Stereolithography of ceramics: Cand. Thesis. Candidate of those. sciences. Ann Arbor, Michigan, 1995. 86 p.
20. Miao W., Holloran J. W., Bray D. I. Suspension Polymerization, Casting, Zirconate, Lead, Titanate. Part I: Acrylamide Hydrogel System // Journal of Materials Science. 2003. June. P. 2571–2579.
21. Dufo O., Belt S. Stereolithography of PZT ceramic suspensions // Rapid Prototyping Journal. 2002. Vol. 8, issue 2. P. 83–90.
22. Neo 3D printer series materials // Stratasys. URL: <https://www.stratasys.com/materials/search/neo-3d-printer-series-materials> (date of access: 10.10.2021).
23. Optical properties of daylight curable resin doped with nanodiamond powder / K. Krolewski [et al.] // Photonics letters of Poland. 2019. Vol. 11 (3). P. 81–83.
24. Quanyi M., Lei W., Conner K. D. Digital light processing 3D printing of conductive complex structures // Additive Manufacturing. 2017. Vol. 18. P. 74–83.

References

1. Gibson Ya., Rosen D., Stucker B. *Tekhnologii additivnogo proizvodstva. Trekhmernaya pechat', bystroye prototipirovaniye i pryamoye tsifrovoye proizvodstvo* [Additive manufacturing technologies. Rapid prototyping to direct digital manufacturing]. Moscow, Tekhnologiya Publ., 2016. 656 p. (In Russian).
2. Dozhdelev A. M., Lavrentiev A. Yu. Overview of photopolymer materials for 3d printing by stereolithography. *Mezhdunarodnyy zhurnal gumanitarnykh i estestvennykh nauk* [International Journal of Humanities and Natural Sciences], 2020, no. 9-2 (48), pp. 99–101 (In Russian).
3. Shkuro A. E., Krivonogov P. S. *Tekhnologii i materialy 3D-pechati* [Technologies and materials for 3D printing]. Ekaterinburg, Uralsk State Forestry Engineering University Publ., 2017. 101 p. (In Russian).
4. Industrial 3D-printing materials and resin. Available at: <https://www.3dsystems.com/materials> (accessed 10.10.2021).
5. 3D-printing Materials Library. Available at: <https://formlabs.com/materials> (accessed 10.10.2021).
6. Ceramic Materials. Available at: <https://tethon3d.com> (accessed 10.10.2021).
7. Matériaux d'impression 3d pour applications industrielles. Available at: <https://www.prodways.com/fr/material> (accessed 10.10.2021).
8. Ceramic materials. Available at: <https://www.lithoz.com/produkte/material> (accessed 10.10.2021).
9. *Keramika* [Ceramics]. Available at: <https://admatec.ru/keramika> (accessed 10.10.2021).

10. Ceramics. Available at: <https://3dceram.com/ceramics> (accessed 10.10.2021).
11. Stereolithography. Available at: https://am.covestro.com/en_US/products/stereolithography.html (accessed 10.10.2021).
12. Resins. Available at: <https://monocure3d.com.au/product-category/resins> (accessed 10.10.2021).
13. Resins. Available at: <https://www.esun3d.net/products/resins> (accessed 10.10.2021).
14. *Produktsiya. Materialy dlya 3D-pechati* [Products. Materials for 3D-printing]. Available at: <https://harzlabs.com> (accessed 10.10.2021).
15. LCD-resin. Available at: <https://www.elegoo.com/collections/resin> (accessed 10.10.2021).
16. *Produkty* [Pruducts]. Available at: <https://funtodo.ru/#products> (accessed 10.10.2021).
17. Chen Z., Li D., Zhou W., Wang L. Curing characteristics of ceramic stereolithography for an aqueous-based silica suspension. *Journal of Engineering Manufacture*, 2010, Part B, pp. 641–651.
18. Bondaletova L. I., Bondaletov V. G. *Polimernyye kompozitsionnyye materialy (chast' 1)* [Polymer composite materials (part 1)]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ., 2013. 118 p. (In Russian).
19. Griffith M. L. Stereolithography of ceramics: Cand. Thesis. Candidate of those. sciences. Ann Arbor, Michigan, 1995. 86 p.
20. Miao W., Holloran J. W., Bray D. I. Suspension Polymerization, Casting, Zirconate, Lead, Titanate. Part I: Acrylamide Hydrogel System. *Journal of Materials Science*, 2003, June, pp. 2571–2579.
21. Duflo O., Belt S. Stereolithography of PZT ceramic suspensions. *Rapid Prototyping Journal*, 2002, vol. 8, issue 2, pp. 83–90.
22. Neo 3D printer series materials. Available at: <https://www.stratasys.com/materials/search/neo-3d-printer-series-materials> (accessed 10.10.2021).
23. Krolewski K., Wieloszynska A., Kaminska A., Kardaez K. Optical properties of daylight curable resin doped with nanodiamond powder. *Photonics letters of Poland*, 2019, vol. 11 (3), pp. 81–83.
24. Quanyi M., Lei W., Conner K. D. Digital light processing 3D printing of conductive complex structures. *Additive Manufacturing*, 2017, vol. 18, pp. 74–83.

Информация об авторах

Ходер Виктория Богуславовна – магистрант кафедры механики и конструирования. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vh58998673194@gmail.com

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

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

Information about the authors

Khodzer Viktoryia Baguslavauna – Master's degree student, the Department of Mechanics and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vh58998673194@gmail.com

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

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

Поступила 10.11.2021

УДК 678.027.7:678.046

Е. И. Кордикова, Г. Н. Дьякова

Белорусский государственный технологический университет

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМОВАНИЯ
КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕРМОРЕАКТИВНОЙ
АРМИРОВАННОЙ КОМПОЗИЦИИ ПРИ ПРЕССОВАНИИ**

Предложен метод экспериментального исследования формуемости конструктивных элементов из отверждающейся армированной композиции. В качестве объекта исследования использовали препреги типа SMC на основе полиэфирного связующего, производимого компанией «Баутекс», Россия. Определена величина глубины затекания композиции в зависимости от основных параметров процесса компрессионного (прямого) прессования: температуры и усилия прессования. Установлено, что с повышением содержания стекловолоконного наполнителя от 20 до 25 мас. % глубина затекания снижается на 15%. Повышение давления и ширины щели приводит к увеличению пути течения материала. Установлена зависимость между шириной щели и глубиной затекания от параметров процесса.

При продавливании волокон под давлением в щель происходит направленная ориентация наполнителя вдоль движения течения, а также разрушение его от излома. Снижение значения длины волокна сказывается на снижении прочности в формуемом элементе.

Метод может использоваться для оценки возможности формования ребер жесткости, перегородок и тонких стенок в производственных условиях. Результаты эксперимента применимы при проектировании конструктивных элементов, назначении радиусов закруглений и технологических уклонов.

Ключевые слова: SMC-препрег, полиэфирное связующее, стекловолоконный наполнитель, компрессионное прессование, ребра жесткости, глубина затекания.

Для цитирования: Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Экспериментальное исследование формования конструктивных элементов из термореактивной армированной композиции при прессовании // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 33–36.

E. I. Kordikova, H. N. Dyakova

Belarusian State Technological University

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE FORMATION OF CONSTRUCTIVE
OF ELEMENTS FROM THERMOSTAT REINFORCED COMPOSITION
WHEN PRESSING**

A method of experimental investigation of the formability of structural elements from a cured reinforced composition is proposed. SMC prepregs based on polyester binder manufactured by Ba-utex, Russia, were used as the object of the study. The value of the flow depth of the composition depends on the main parameters of the pressing process (direct) pressing: temperature, pressing force, as well as the influence of the content of fibrous filler in the SMC composition. It was found that with an increase in the content of fiberglass filler from 20 to 25% by weight. the leakage depth is reduced by 15%. An increase in pressure and gap width leads to an increase in the material flow path. The dependence between the gap width and the leakage depth on the process parameters has been established.

When the fibers are pressed under pressure into the slot, the filler is oriented along the direction of flow, as well as its destruction from destruction. A decrease in the value of the fiber length affects a decrease in the strength of the molded element.

The method can be used to assess the possibility of forming stiffeners, rebars and thin walls in production conditions. The results of the experiment are applicable in the design of structural elements, the assignment of radii of curves and technological slopes.

Key words: SMC prepreg, polyester binder, fiberglass filler, compression pressing, stiffening ribs, wicking depth.

For citation: Kordikova E. I., Dyakova H. N. Experimental study of the formation of constructive of elements from thermostat reinforced composition when pressing. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 33–36 (In Russian).

Введение. Препреги типа SMC (Sheet Molding Compound) все чаще используются для производства прочных жестких изделий, применяемых в машиностроении. Применение готовых полуфабрикатов определенной толщины позволяет снизить ручной труд и повысить как производительность процесса, так и качество продукции по сравнению с такими классическими технологиями, как контактное формование или пропитка под давлением.

SMC представляет собой листовой композиционный материал, состоящий из трех основных компонентов, каждый из которых играет определенную роль:

- полиэфирная смола является связующим отдельных составляющих;
- стеклянный волокнистый наполнитель с длиной волокна 25–50 мм, расположенный в хаотичном порядке в плоскости листа обеспечивает механическую прочность изделий и содержится, как правило, в количестве 20–30 мас. %;
- минеральный наполнитель, чаще мелкодисперсный мел, обеспечивает транспортировку стекловолокна при течении материала.

Переработка SMC-препрегов проводится методом прямого (компрессионного) прессования. Помещенный в пресс-форму материал разогревается до температуры прессования и, подвергаясь под давлением деформации одномерного течения, заполняет полость пресс-формы и одновременно уплотняется. Фиксация формы изделия происходит в результате отверждения связующего полимера.

Формование с использованием листового формовочного препрега (SMC) обеспечивает по своей природе прочную деталь, позволяет получать изделия сложной конфигурации, а также возможность дальнейшего улучшения характеристик с помощью специальных конструктивных элементов – ребер жесткости. Включение их в конструкцию позволяет повысить жесткость детали, оптимизировать номинальную толщину, время цикла и производительность.

Расположение волокнистого наполнителя затрудняет течение материала в перпендикулярном к плоскости листа направлении при формовании конструктивных элементов. В результате для качественного оформления выступов и ребер бывает недостаточно рекомендуемого удельного давления прессования подобных материалов. Определение возможностей оформления ребер заданной толщины и глубины является проблемной задачей при проектировании изделий, и при назначении усилия деформирования заготовки необходимо знать, будет ли его достаточно для формования отдельных конструктивных элементов заданных

размеров. Возможность получения подобных элементов не изучена.

Основная часть. В работе показан метод практического определения формуемости ребер жесткости из SMC-препрега. Для реализации метода использовали подходы, описанные в работе [1], и форму (рис. 1) со сменными вставками различной ширины [2].



Рис. 1. Форма для испытаний

В качестве исследуемого материала применяли SMC-препреги компании «Баутекс» (Россия): SMC250HB-20CB-7035-0002 и SMCn380V0-25CB-5024) с различным содержанием волокнистого наполнителя – 20 и 25 мас. % соответственно. При проведении эксперимента создавали условия, приближенные к условиям формования изделий: температура формы, усилие и время выдержки для отверждения материала. Необходимую температуру испытаний обеспечивали системой терморегулирования и контролировали с помощью термомпары. Требуемое усилие прессования выбирали в диапазоне величин, рекомендуемых для формования реальных изделий и для материала данного типа (до 8 МПа), и задавали с помощью гидравлического пресса типа ИП-100 с регулируемой скоростью приложения нагрузки и реализуемым усилием в пределах исследуемых величин.

При проведении эксперимента навеску материала укладывали в предварительно нагретую загрузочную камеру диаметром 50 мм, располагая слои перпендикулярно прикладываемой нагрузке. Все поверхности формы смазывали тефлоновой смазкой, которая пригодна для работы при высоких температурах. После приложения давления фиксировали время выдержки из расчета 0,5 мин на 1 мм толщины щели. Течение композиции прекращалось при окончании процесса отверждения. В ходе эксперимента контролировали глубину затекания материала при исследуемых параметрах, степень измельчения волокон и их ориентацию.

Полученные зависимости глубины затекания различных материалов от усилия прессования, температуры формы и ширины щели представлены на рис. 2.

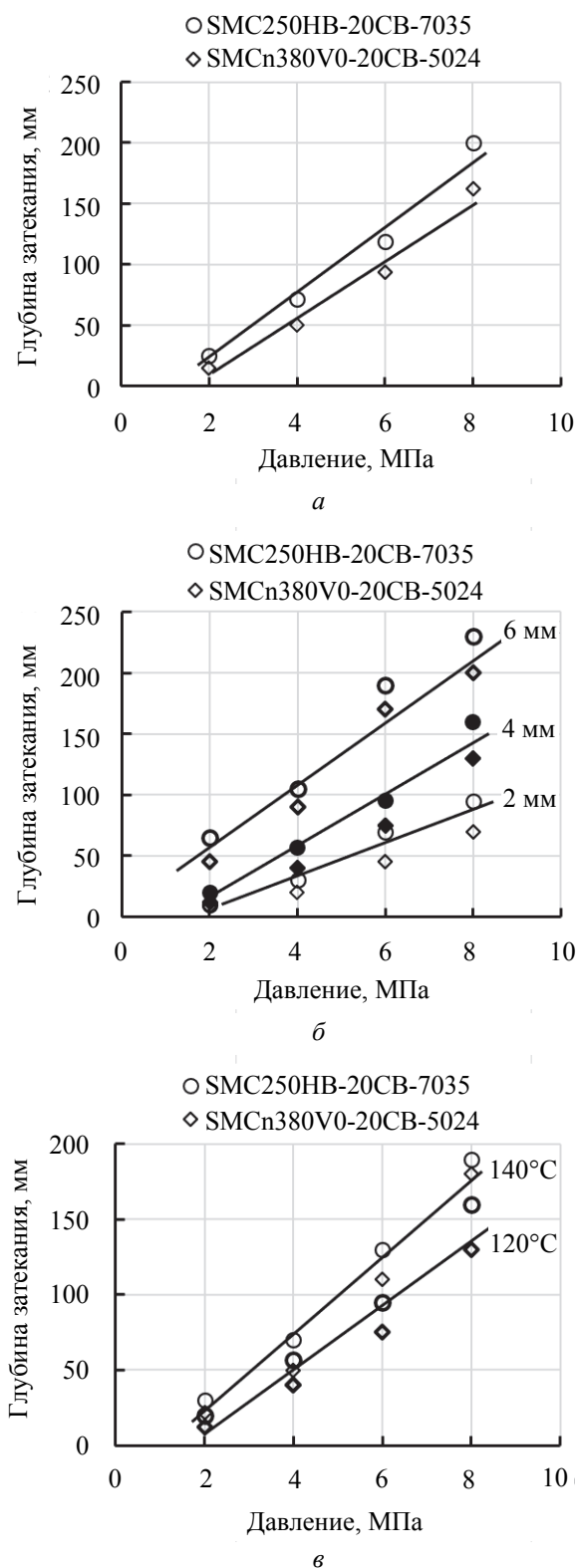


Рис. 2. Зависимость глубины затекания препрега в щель:
 а – от содержания стекловолокна;
 б – от ширины щели; в – от температуры формы

Материал со степенью наполнения 20 мас. % затекает на 20–25% глубже по сравнению с материалом со степенью наполнения 25 мас. % при прочих равных условиях (рис. 2, а).

С повышением давления в каждой из щелей глубина затекания увеличивается (рис. 2, б), что указывает на возможность получать более высокие и тонкие стенки в изделиях. Из проведенного эксперимента делаем вывод, что давление для хорошей текучести материала и получения ребер составляет 8 МПа; если нагрузка превышает 8 МПа, то происходит выдавливание материала через пуансон и корпус пресс-формы. При этом чем толще капилляр, тем больше глубина затекания композиции.

При использовании узких щелей (<4 мм) происходит выдавливание связующего и минерального наполнителя в торцевую часть отформованного ребра. Этот момент необходимо учитывать при проектировании конструктивных элементов, так как прочность торцевой части будет снижена по сравнению с остальным объемом изделия.

Увеличение температуры в диапазоне возможных для переработки материалов данного типа показывает увеличение глубины затекания на 18–20% (рис. 2, в).

При течении материала в щели происходит ориентация волокнистого наполнителя в направлении течения, что приводит к образованию его преимущественной ориентации по длине (однонаправленная структура).

При продавливании длинных волокон в щель в ограниченных условиях (не свободное течение) происходит их изгиб и, в самом плохом случае, излом волокнистого наполнителя, что также сказывается на снижении прочности в формуемом элементе.

Определение длины волокна в отформованном элементе и степень выдавливания текучих компонентов определяли, изучая структуру материала после выжигания. Стекловолокно и минеральный наполнитель после выжигания образца разделяли растворением минерального наполнителя в соляной кислоте 35%-ной концентрации с дальнейшей промывкой дистиллированной водой.

Определение длины волокна проводили оптическим методом на микроскопе «Альтами МЕТ 5С» путем замеров не менее 250 волокон. Анализ разрушения волокон показал, что при контакте с краями щели образуется срез. Разрушение может происходить по одной или двум поверхностям. Результат анализа размера частиц говорит о том (рис. 3), что наибольшее измельчение волокнистого наполнителя наблюдается при толщине щели 2 мм (почти в 4 раза), наименьшее – при ширине 6 мм (всего в 1,2 раза).

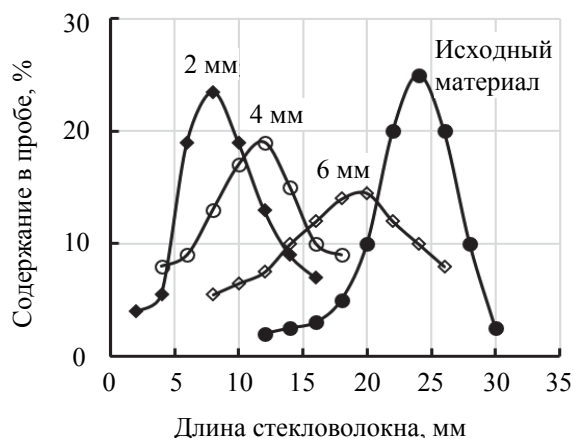


Рис. 3. Изменение длины стекловолокна при течении в щели ($p = 8$ МПа и $T = 120^\circ\text{C}$)

Заключение. Полученные результаты исследований можно использовать для оценки минимальных размеров конструктивных элементов в изделиях.

В конструкциях ребер жесткости необходимо использовать большие радиусы захода, чтобы улучшить их функциональность, течение материала и обеспечить максимальное попадание стекловолокна в ребро без риска появления утяжин на противоположной поверхности. При этом предотвращается сильное измельчение отрезков стеклянных волокон.

Слишком глубокие и узкие ребра сложно оформить с учетом наибольшего расположения волокнистого наполнителя в них, даже при повышении давления и температуры.

Данные решения приводят к необходимости увеличения толщины основания ребра, и позволяют стекловолокну заполнять всю глубину.

С увеличением глубины ребра уменьшается количество стекловолокнутого наполнителя в торцевой части, но повышается степень ориентации волокна.

Список литературы

1. Карпович О. И., Наркевич А. Л., Калинка А. Н. Оценка формуемости материалов на основе металлосодержащих полимерных отходов // Труды БГТУ. 2019. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. № 2. С. 70–73.
2. Дьякова Г. Н., Кордикова Е. И. Формуемость конструктивных элементов из композиций на основе полипропилена и кожевенных отходов // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: материалы VI Респ. науч.-техн. конф. молодых ученых, Гомель, 9–11 нояб. 2020 г. Гомель, 2020. С. 34–35.

References

1. Karpovich O. I., Narkevich A. L., Kalinka A. N. Evaluation of formability of materials based on metal-containing polymeric wastes. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2019, no. 2, pp. 70–73 (In Russian).
2. Dyakova H. N., Kordikova E. I. Formability of structural elements from compositions based on polypropylene end leather waste. *Novyye funktsional'nyye materialy, sovremennyye tekhnologii i metody issledovaniya: materialy VI Respublikanskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh uchenykh* [New functional materials, modern technologies and research method: Materials of VI Republican Scientific and Technical Conference of Young Scientists], Gomel, 2020, pp. 34–35 (In Russian).

Информация об авторах

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

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

Information about the authors

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

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

Поступила 10.11.2021

УДК 678.074.678.762.2

Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук
Белорусский государственный технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ТЕРМОПЛАСТОВ (ОБЗОР)

Одной из главных целей использования наполнителей является снижение стоимости полимерных материалов. Именно эта цель определяет в решающей степени тот большой интерес к наполнителям и наполненным системам, который проявляется в последнее время.

Наполненные полимеры представляют собой коллоидные дисперсные системы. Свойства этих систем определяются природой наполнителя, полимерной матрицы, а также процессами взаимодействия на границе раздела полимер – наполнитель.

Целью данной работы является анализ свойств отходов резиновой промышленности и изучение возможности их применения в качестве наполнителей композитов.

Содержание дисперсной фазы в смеси полимеров может составлять от 5 до 40 мас. %. При изменении соотношения компонентов в смеси происходит обращение фаз, т. е. переход дисперсной фазы в непрерывную. Обращение фаз может наблюдаться как при равных соотношениях компонентов, так и при преобладании одного из них. При этом полимер, содержание которого в смеси меньше, также способен образовывать непрерывную фазу. Возможность обращения фаз зависит от условий смешения, в первую очередь его интенсивности, температуры. Обращение фаз имеет большое значение для формирования свойств смесей полимеров.

Необычное сочетание свойств таких композиций обусловлено наличием специфической двухфазной структуры (микродисперсные частицы сшитого каучука диспергированы в термопласте), в которой взаимодействие между фазами осуществляется за счет физических связей с образованием развитого граничного слоя переменного состава.

Размеры и строение граничного слоя определяют технологические и физико-механические свойства композиций и воспроизводимость их свойств при повторной переработке.

Ключевые слова: наполнитель, резиновая крошка, термопласт, граничный слой.

Для цитирования: Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Использование резиновой крошки в качестве наполнителя термопластов (обзор) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 37–47.

R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk
Belarusian State Technological University

USE OF RUBBER CRAWAS AS A FILLER FOR THERMOPLASTES (OVERVIEW)

One of the main goals of using fillers is to reduce the cost of polymeric materials. It is this goal that decisively determines the great interest in fillers and filled systems that has been shown in recent years.

Filled polymers are colloidal dispersed systems. The properties of these systems are determined by the nature of the filler, the polymer matrix, and also by the processes of interaction at the polymer-filler interface.

The purpose of this work is to analyze the properties of rubber industry waste and study the possibility of their use as fillers for rubber products.

The content of the dispersed phase in the polymer mixture can be from 5 to 40 wt %. When the ratio of the components in the mixture changes, the phases are reversed, i.e. the transition of the dispersed phase into a continuous one. Phase reversal can be observed both with equal ratios of the components, and with the predominance of one of them. In this case, the polymer, the content of which in the mixture is less, is also capable of forming a continuous phase. The possibility of phase reversal depends on the mixing conditions, primarily its intensity and temperature. Appeal phases is of great importance for the formation of the properties of polymer mixtures.

An unusual combination of the properties of such compositions is due to the presence of a specific two-phase structure (microgel particles of crosslinked rubber are dispersed in a thermoplastic), in which the interaction between phases occurs due to physical bonds with the formation of a developed boundary layer of variable composition.

The dimensions and structure of the boundary layer determine the technological and physical-mechanical properties of the compositions and the reproducibility of their properties during re-processing.

Key words: filler, crumb rubber, thermoplastic, boundary layer.

For citation: Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Use of rubber crabs as a filler for thermoplastes (overview). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 37–47 (In Russian).

Введение. Рост потребности в природном сырье, становящемся все более дефицитным и дорогостоящим, требует изыскания путей его экономии. Одним из таких путей является переработка и использование вторичного сырья [1, 2]. Вопросу экономии материалов и использованию вторичных ресурсов в настоящее время уделяют большое внимание. Поэтому важной задачей промышленности является максимально полное использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов как источника получения сырья и энергии, а также вместо первичного сырья для изготовления изделий технологического назначения, изделий ширпотреба, хозяйственного обихода [3–5].

В связи с этим исследования по созданию новых материалов и изделий на основе отходов производств и утильных полимерных изделий являются важными и актуальными. Представляет интерес изучение возможности полного исключения из состава композитов первичного сырья, создание на основе переработанных отходов композиций для изготовления изделий общего назначения и использование этих отходов как наполнителей полимерных композиций.

Одной из главных целей применения наполнителей является снижение стоимости полимерных материалов. Именно эта цель определяет в решающей степени тот большой интерес к наполнителям и наполненным системам, который проявляется в последнее время. Большое значение имеет также способность наполнителей придавать новые свойства полимерным материалам по сравнению с ненаполненными [6].

В результате наполнения полимеров получают материалы, основные физические и механические свойства которых существенно отличаются от свойств матрицы. Прежде всего, наполнитель вводится с целью упрочнения матрицы, механизм которой зависит от типа наполнителя (дисперсный, волокнистый, тканый), ее собственных свойств и химической природы поверхности. Под воздействием наполнителя происходят также изменения термических, электрических, теплофизических, фракционных и других свойств материала.

Важнейшим фактором, определяющим свойства наполненных и армированных полимеров, является адгезия наполнителя к полимерной матрице. Достаточно сильное взаимодействие на межфазной границе полимер – твердый наполнитель выступает основным условием усиления полимеров при введении в них наполнителя.

Адсорбционные явления на межфазных границах приводят к тому, что на них образуется адсорбционный слой, который по своим физико-химическим характеристикам отличается от полимера в объеме. Образование межфазных адсорбционных слоев считается фактором, определяющим адгезию полимера к поверхности частиц наполнителя [7].

Наполненные полимеры представляют собой коллоидные дисперсные системы. Свойства этих систем определяются природой наполнителя, полимерной матрицы, а также процессами взаимодействия на границе раздела полимер – наполнитель [8]. Вне зависимости от формы и размера частиц, введение наполнителя в матрицу приводит к возникновению в системе фазовой гетерогенности. С увеличением степени наполнения равномерность распределения частиц возрастает, но структурная неоднородность может сохраняться до высоких степеней наполнения.

Вместе с тем с увеличением содержания наполнителя возрастает вероятность контакта частиц наполнителя друг с другом, а в предельном случае – агломерация частиц наполнителя, что, естественно, сопровождается резким падением прочностных характеристик системы.

Таким образом, одной из первых задач при наполнении дисперсными частицами полимеров является достижение их максимально равномерного распределения в матрице.

Основная часть. Целью данной работы является анализ свойств отходов резиновой промышленности и изучение возможности их применения в качестве наполнителей полимерных композитов.

Содержание дисперсной фазы в смеси полимеров может составлять от 5 до 40 мас. %. При изменении соотношения компонентов в смеси происходит обращение фаз, т. е. переход дисперсной фазы в непрерывную. Обращение фаз может наблюдаться как при равных соотношениях компонентов, так и при преобладании одного из них. При этом полимер, содержание которого в смеси меньше, также способен образовывать непрерывную фазу. Возможность обращения фаз зависит от условий смешения, в первую очередь его интенсивности, температуры. Обращение фаз имеет большое значение для формирования свойств смесей полимеров.

Свойства термопластичных композиционных материалов определяются свойствами

полимерной матрицы и наполнителя, их концентрацией в композиции, характером распределения наполнителя в матрице, природой взаимодействия на границе полимер – наполнитель. При этом наполнитель, улучшая определенные свойства композиции, может одновременно ухудшать другие ее свойства. Поэтому в каждом конкретном случае во время выбора типа, концентрации и способа поверхностной модификации наполнителя, необходимо тщательно сбалансировать эффекты, обусловленные присутствием в составе композита наполнителя и других компонентов [9].

Деформационное поведение дисперсно-наполненных композитов определяется свойствами матричного полимера, концентрацией и размером частиц наполнителя. Размер частиц обуславливает форму пор, образующихся при отслоении частиц от матрицы. Вблизи мелких частиц формируются овальные поры, а вблизи крупных – микротрещины, ромбовидные поры, поперечный рост которых приводит к быстрому разрушению материала при небольших деформациях. Для предотвращения образования опасных дефектов при получении композитов желательно использовать частицы небольшого размера [10].

В литературе имеется сравнительно мало публикаций, посвященных исследованию структуры и свойств высоконаполненных композиций на основе полиэтилена. Это связано с тем обстоятельством, что уровень механических свойств таких систем, как правило, невелик и они не имеют широкого практического применения.

Очень важным моментом является использование резиновой крошки в качестве наполнителя термопластов. В работе [11] было показано, что резиновая крошка на основе СКЭПТ характеризуются хорошей адгезией к полиэтилену и способна деформироваться вместе с матричным полимером. Частицы на основе СКИ, наоборот, имеют низкую адгезию к полиэтилену и отслаиваются от него в ходе растяжения [12].

Механические свойства дисперсных систем, каковыми являются смеси термопластов с резиновой крошкой, определяются следующими основными факторами:

- объемной долей дисперсной фазы;
- размером и формой частиц дисперсной фазы;
- прочностью связи на межфазной границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды;
- механическими свойствами фаз [13,14].

Резиновая крошка при определенном содержании в композиции также может образовывать непрерывную фазу с термопластом за счет различных физических эффектов.

Нами проведены исследования, которые показали, что при определенном соотношении термопластов и резиновой крошки можно достигнуть эксплуатационной совместимости системы, и композиции будут обладать высоким комплексом физико-механических свойств (табл. 1, 2).

Таблица 1

Расчетные значения свободной энергии смешения ($\Delta G_{см}$) композиций резиновая крошка на основе каучука СКЭПТ-60 – полиэтилен (ПЭ) марки «Вилотерм»

Содержание ПЭ в композиции, мас. %	– $\Delta G_{см}$, кДж/моль		
	Температура смешения, °С		
	100	150	200
0	0,79	0,88	1,25
5	1,86	2,19	3,03
10	2,89	3,54	3,96
20	3,90	4,69	6,56
30	4,08	5,43	7,24
40	3,74	5,04	6,13
50	3,36	4,49	4,33
60	1,58	3,25	3,45
70	1,55	2,63	2,82
80	0,49	1,16	1,32
90	0,35	1,08	1,68
100	0,14	0,25	0,40

Таблица 2

Расчетные значения свободной энергии смешения ($\Delta G_{см}$) композиций резиновая крошка на основе каучука СКИ-3 – полиэтилен (ПЭ) марки «Вилотерм»

Содержание ПЭ в композиции, мас. %	– $\Delta G_{см}$, кДж/моль		
	Температура смешения, °С		
	100	150	200
0	0,79	0,88	1,25
5	4,94	5,28	6,07
10	7,16	8,08	9,39
20	8,04	10,74	12,03
30	8,09	11,12	11,92
40	7,43	9,48	10,88
50	5,89	8,36	8,84
60	4,53	6,41	6,97
70	2,89	4,73	5,07
80	1,28	1,83	2,11
90	0,62	0,80	0,86
100	0,14	0,25	0,40

Согласно работе [15], в полиолефины можно ввести до 95 мас. % резиновой крошки, при этом полимер может сохранять непрерывную полимерную фазу матрицы. Можно предположить,

что при образовании двух непрерывных фаз (полиолефина и резиновой крошки) возможно образование сетчатой структуры.

При теоретическом анализе влияния жестких частиц на деформацию в случае наполненного каучука Нильсен предложил модель композита, в которой частицы кубической формы уложены в узлах регулярной кубической решетки [16]. Он рассмотрел два крайних случая: наполнитель отслаивается или не отслаивается от полимерной матрицы.

На основе модельных представлений и теоретических расчетов был сделан вывод, что деформация при разрыве композитов будет монотонно уменьшаться при увеличении объемной доли наполнителя, причем снижение деформационных характеристик должно проявляться в большей мере при сохранении целостности границы частица – матрица. Удовлетворительное соответствие между расчетными и экспериментальными данными наблюдалось для композиционных материалов на основе хрупких матриц или резин с жесткими частицами [16, 17]. А в композитах на основе пластичных полимеров, деформирующихся с образованием шейки, согласованность расчетных и экспериментальных данных была лишь при небольших степенях наполнения [18]. Несоответствие теоретического расчета с экспериментальными результатами обусловлено переходом этих композитов к хрупкому разрушению – «охрупчиванию». Переход от пластичного деформирования к хрупкому разрыву уже происходит при концентрации наполнителя не более 15 мас. % и проявляется в резком, примерно на два порядка, уменьшении удлинения при разрыве материала.

Охрупчивание композитов – негативный фактор, сужающий область их применения. Причина охрупчивания композитов на основе пластичных полимеров заключается в локализации пластического течения в области формирующейся шейки [18–22]. При определенной степени наполнения композит начинает разрушаться в момент ее образования. Относительное удлинение материала при таком разрыве крайне невелико.

В процессе формирования шейки деформация материала является крайне неоднородной. В области формирующейся шейки она может достигать сотен процентов, а в остальной части образца составлять лишь несколько процентов. При достижении разрывного удлинения в образующейся шейке композит разрушается. Поскольку большая часть образца остается пластически недеформированной, макроскопическое поведение материала является хрупким. Чтобы подчеркнуть пластическое поведение в области разрыва, такое разрушение называют квазихрупким [23].

Потеря деформационных свойств полимерных композитов может быть вызвана и крупными частицами наполнителя, вблизи которых появляются так называемые ромбовидные поры, являющиеся, по сути, растущими микротрещинами [24]. Ромбовидная пора формируется из овальной, если удлинение последней достигает критического раскрытия трещины в ненаполненном полимере. Створки ромбовидной поры имеют форму клина. По мере растяжения она растет в трех направлениях: параллельно, перпендикулярно оси растяжения образца и по его толщине, приводя к преждевременному разрушению композита.

Особенно опасны ромбовидные поры, возникающие в области шейки наполненного полимера [24, 25]. В этом случае он разрушается при ее формировании. Величина критического размера частиц D_c , инициирующих появление ромбовидных пор в шейке, определяется степенью вытяжки полимера в шейке λ и критическим раскрытием трещины δ_c :

$$D_c = \delta_c / (\lambda - 1).$$

Введение в полимер наполнителя с размером частиц больше D_c неизбежно приведет к образованию ромбовидных пор в шейке материала. Если размер частиц меньше критического, образуются только овальные поры [24, 25].

Способность частиц растягиваться вместе с матричным полимером может оказать влияние не только на условие появления опасных дефектов, но и на характер деформационного поведения и разрушения композиционного материала в целом [26].

Критический размер частиц, при котором в материале на основе полиэтилена в области шейки могут появляться ромбовидные поры, равен 0,5 мм [24].

Наибольший интерес вызывают тонкоизмельченные (независимо от способа получения) резиновые порошки. Благодаря более высокой степени дисперсности они могут использоваться в тех же резинах, что и крошка, но со значительно большей эффективностью и в больших дозировках. Изделия, содержащие тонкоизмельченные резиновые порошки, по качеству и внешнему виду превосходят изделия с крошкой.

Подобно резиновой крошке тонкоизмельченный резиновый порошок находит применение как в ответственных, так и в неответственных изделиях [27].

Известен [28] способ изготовления кровли, который включает в себя вальцевание порошка при температуре более 170°C и зазоре, близком к нулю, до состояния чешуек, смешение их с поливинилхлоридом и последующее формование в листы. На 100 мас. ч. поливинилхлорида вводят

10–80 мас. ч. утильной резины. В эту смесь могут быть также добавлены обычные наполнители, пластификаторы, окрашивающие агенты.

Различные композиции [9, 29–36] для покрытий составляют из порошков с размерами частиц 0,3 мм, короткого волокна и смолы смешением с натуральным или синтетическим латексом или резорциноформальдегидной смолой. Изготавливают смесь измельченной резины и дорожного битума, которую специальной обработкой превращают в устойчивую тиксотропную эмульсию, способную к течению при перемешивании. В качестве связующего для приготовления композиции применяют также жидкий полибутадиев, уретановый форполимер [37]. Процесс изготовления композиции для литья изделий под давлением включает измельчение утильных шин до частиц размером 0,5 мм, добавление десульферирующего агента к полученной порошкообразной массе, добавление к полученной аморфной массе на 10 мас. ч. 0,2–2,0 мас. ч. серы, перемешивание, введение 30,0–100,0 мас. ч. термопластичной смолы и последующую высокотемпературную обработку смеси. Изделия имеют превосходный внешний вид [3, 38–40].

Для изготовления формовых изделий используют [41–45] резиновую смесь с высокими прочностными показателями, которая включает 5–95% каучука, 94–5% тонкоизмельченного резинового порошка, полученного измельчением утильных шин, а также другие добавки и обычно применяемые ингредиенты.

Мелкодисперсную резину с размером частиц 0,3–0,8 мм можно использовать при изготовлении антиадгезива с целью снижения слипаемости крошки в процессе хранения и повышения ее сыпучести [41].

Переработка вторичных материальных ресурсов, в частности вышедших из эксплуатации шин и других резиновых изделий, имеет большие технико-экономические и экологические значения.

Нами [46–51] исследовалась возможность полностью исключить из состава эластомерных композиций каучук для создания на основе резиновой крошки полимерных композиций. В результате была разработана рецептура эластомерного материала и технология изготовления плит напольных.

В работе [26] рассмотрены особенности разрушения композитов полиэтилен – резиновая крошка, полученная на основе каучуков СКЭПТ и СКИ.

Уменьшение поверхностного натяжения матричного полимера и увеличение адгезии как к резиновой крошке, так и к другим компонентам композиции позволяет существенно, не меняя строения фаз, получать материалы, которые

обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами [52].

При введении небольших количеств (до 8%) резиновой крошки на основе СКЭПТ в полиэтилен характер растяжения композита не изменяется. Композит, как и исходный полимер, деформируется с образованием шейки и разрушается на стадии ориентационного упрочнения. Наполнение полимера резиновой крошкой на основе СКИ приводит к другому результату. Композиция, содержащая 2% этого наполнителя, разрушается на начальной стадии распространения шейки вдоль образца, т. е. введение в полиэтилен частиц резины с низкой адгезией к матричному полимеру инициирует пластично-хрупкий переход.

Заключение. Таким образом, поведение композитов с небольшой концентрацией наполнителя, частицы которого имеют схожие размеры, но разный уровень адгезионного взаимодействия с матричным полимером, принципиально различно [26]. Если резиновая крошка имеет высокую адгезию к полимеру, то композит сохраняет пластичность, если нет, то разрушается квазихрупко.

Частицы как с хорошей адгезией к матрице (СКЭПТ), так и с плохой (СКИ) инициируют сначала появление овальных, а затем ромбовидных пор. Разрушение обоих композитов связано с ростом ромбовидных дефектов. Тем не менее их свойства различны. Это связано с тем, что ромбовидные дефекты образуются на разных этапах деформирования материалов: в полиэтилен – СКЭПТ на стадии однородного растяжения, после распространения шейки вдоль образца, а в полиэтилен – СКИ – при формировании шейки. В последнем случае большая часть остается упруго деформированной, а образование и рост ромбовидных дефектов локализован в узкой переходной зоне. Из-за ее малой длины макроскопическая деформация композита при разрушении оказывается небольшой, а он ведет себя как хрупкий материал. Это обстоятельство является причиной качественно различного поведения систем полиэтилен – СКЭПТ и соответственно более высоких деформационных свойств по сравнению с системами полиэтилен – СКИ [53–55].

Таким образом, адгезионная прочность между матричным полимером и резиновой крошкой «сдерживает» преждевременное образование овальных и, как следствие, ромбовидных пор. Различная адгезия между частицами и полимерной матрицей является причиной разного деформационного поведения композитов полиэтилен – СКЭПТ и полиэтилен – СКИ.

Кроме того, зависимость прочности композита от содержания резиновой крошки можно

условно разделить на две области: область малых и больших степеней наполнения. В области малых степеней наполнения (до 10%) прочность при растяжении вначале резко уменьшается, а при последующем увеличении содержания крошки прочность снижается незначительно. Резиновая крошка в качестве эластичного наполнителя деформируется вместе с матричным полимером, и поведение частиц резины влияет на механизм разрушения материала.

Наиболее очевидное отличие состоит в размере частиц наполнителя (примерно 1 мкм в термоэластопластах [56] и несколько сотен микрометров в композициях пластик – резиновая крошка). По механическим характеристикам (модулю упругости и прочности) термоэластопласты приближаются к каучукам, а свойства композиций пластик – резиновая крошка сравнимы с характеристиками гораздо более жесткого матричного полимера.

Необычное сочетание свойств таких композиций обусловлено наличием специфической двухфазной структуры (микрорезиновые частицы сшитого каучука диспергированы в термопласте), в которой взаимодействие между фазами осуществляется за счет физических связей с образованием развитого граничного слоя переменного состава [57].

Размеры и строение граничного слоя определяют технологические и физико-механические свойства композиций и воспроизводимость их свойств при повторной переработке [57].

Важным является также влияние температур на механические свойства композитов на

основе термопластов, наполненных резиновой крошкой. Ненаполненный полиэтилен деформируется с образованием шейки. С повышением температуры прочностные свойства полимера (верхний и нижний предел текучести, прочность при растяжении) уменьшаются; деформация при этом возрастает, а степень вытяжки в шейке, наоборот, снижается [58].

Композиции на основе полиэтилена и резиновой крошки (СКЭПТ) в широком диапазоне составов деформируются однородно, и напряжение в них монотонно возрастает при увеличении степени вытяжки. При одинаковом содержании резиновой крошки прочность уменьшается по мере повышения температуры, что можно связать со снижением прочности матричного полимера.

Растяжение высоконаполненных композитов на основе полиэтилена сопровождается образованием полос сдвига, которые при дальнейшем увеличении степени вытяжки трансформируются во множественные микрообласти пластического течения матричного полимера [57]. При растяжении композитов вместе с матричным полимером деформируется и наполнитель, при этом частицы резины могут разрушаться или отслаиваться от матрицы, образуя дефекты различной формы, которые оказывают отрицательное влияние на деформационные характеристики материалов и способствуют их быстрому разрушению [18, 26]. Для систем, наполненных резиновой крошкой на основе СКЭПТ, при 20°C более характерен разрыв частиц, а при повышенных температурах – их отслоение [58].

Список литературы

1. Дроздовский В. Ф., Разгон Д. Р. Переработка и использование изношенных шин // Каучук и резина. 1995. № 2. С. 2–8.
2. Пономарева В. Т., Лихачева Н. Н., Ткачик З. А. Использование пластмассовых отходов за рубежом // Пластические массы. 2002. № 5. С. 44–48.
3. Фомин В. А., Гузеев В. В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42–48.
4. Ахметханов Р. М., Кадыров Р. Г., Минскер К. С. Вторичная переработка поливинилхлорида с использованием метода упруго-деформационного диспергирования // Пластические массы. 2002. № 4. С. 45–46.
5. Трофименко Ю. В., Воронцов Ю. М., Трофименко К. Ю. Переработка и использование изношенных шин // Твердые бытовые отходы. 2014. № 3 (93). С. 42–49.
6. Макаров В. Г., Помещиков В. И., Синельникова Р. М. Свойства полипропилена, наполненного тальком // Пластические массы. 2000. № 12. С. 32–34.
7. Попова Л. А., Прокопчук Н. Р., Яценко В. В. Влияние наполнителей на стабильность композиций полиэтилена // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. 2009. Вып. II. С. 109–112.
8. Барашков Н. Н. Полимерные композиты: получение, свойства, применение. М.: Наука, 1984. 128 с.
9. Особенности деформационного поведения дисперсно-наполненных композитов на основе полиэтилена и частиц резин при повышенных температурах / Т. А. Контарева [и др.] // Пластические массы. 2012. № 11. С. 37–45.
10. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980. 264 с.

11. Оценка эффективности модифицирования полиэтилена высокой плотности термоэластопластами и органобетонитами / Д. Л. Титов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1994. Т. 36, № 8. С. 1353–1362.
12. Резинопласты – новый класс дисперсно-наполненных композиционных материалов / Г. П. Гончарук [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2002. Т. 44, № 8. С. 1274–1280.
13. Беспалов Ю. А., Коноваленко Н. Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. Л.: Химия, 1981. 88 с.
14. Буряк В. П. Вторичные полимерные материалы // Полимерные материалы. 2006. № 12. С. 16–22.
15. Влияние частиц резины на механизм разрушения наполненного полиэтилена высокой плотности / С. Л. Баженов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2002. Т. 44, № 4. С. 637–647.
16. Nielsen L. E. Mechanical Properties of Polymers and Composites // J. Appl. Polymer Sci. 1966. Vol. 10, no. 1. P. 97–116.
17. Нильсон Л. Е. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. С. 236–241.
18. Bazhenov S. L. Influence of the concentration of rubber particles on the mechanism of destruction of filled polypropylene // Plastics Additives. 1998. P. 252–259.
19. Bazhenov S. L. Interfaces in Polymer matrix Composites // Polymer. Eng. Sci. 1995. Vol. 35, no. 10. P. 813–819.
20. Регулирование свойств резинопластов на основе полиэтилена / В. А. Тополкараев [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1990. Т. 32, № 10. С. 2210–2217.
21. Incompatible polymer blends and composite materials based on them / S. L. Bazhenov [et al.] // J. Appl. Polymer Sci. 1994. Vol. 52, no. 2. P. 243–249.
22. Серенко О. А., Авинкин В. С., Баженов С. Л. Исследование высоконаполненных композиционных материалов на основе термоэластопластов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2002. Т. 44, № 3. С. 457–471.
23. Structural and mechanical properties of highly filled polyolefin compositions / J. X. Li [et al.] // J. Appl. Polymer Sci. 1994. Vol. 52, No 2. P. 255–259.
24. Новые пути создания полимерных композиционных материалов / О. А. Серенко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47, № 1. С. 64–72.
25. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства / О. А. Серенко [и др.] // Пластические массы. 2007. № 12. С. 5–11.
26. Особенности разрушения композитов на основе полиэтилена и эластичных частиц / О. А. Серенко [и др.] // Журнал технической физики. 2009. Т. 79, вып. 6. С. 92–97.
27. Прут Э. В., Зеленский А. Н. Влияние частиц резины на механизм разрушения наполненного полиэтилена высокой плотности // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 1. С. 72.
28. Макаров В. М., Дроздовский В. Ф. Использование амортизированных шин и отходов резиновых изделий. Л.: Химия, 1981. 249 с.
29. Brunnschweiler D., Hearle J. W. S. Polyester: Fifty Years of Achievement: Tomorrow's Ideas and Profits. Manchester, UK: The Textile Institute, 1993. 294 p.
30. Долинская Р. М., Щербина Е. И., Виноградова Л. М. Изучение свойств мелкодисперсного фосфоангидрита как наполнителя резиновых смесей // Производство и использование эластомеров. 1991. Вып. 5. С. 30–32.
31. Долинская Р. М., Кудинова Г. Д., Щербина Е. И. Использование отходов переработки торфа в резинах // Производство и использование эластомеров. 1992. Вып. 1. С. 37–39.
32. Долинская Р. М., Кудинова Г. Д., Щербина Е. И. Исследование цинксодержащего отхода в качестве вулканизирующего агента хлоропренового каучука // Труды Белорусского технологического института. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. 1993. Вып. 1. С. 3–8.
33. Новое – это хорошо переработанное старое. Композиционные материалы на основе отходов полимеров / Р. М. Долинская [и др.] // Химия и бизнес. 2008. № 6–7. С. 30–41.
34. Отходы резиновых производств – перспективный материал для создания новых изделий / Р. М. Долинская [и др.] // Труды БГТУ. 2013. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 45–47.
35. Состав для получения шумопоглощающего материала. А. с. 1219549 СССР / Р. М. Долинская, Е. И. Щербина, И. Я. Качур, В. Ф. Воронкова, Л. Д. Архипенко. Опубл. 23.03.86.
36. Снежков В. В. Новые технологии и оборудование для переработки полимерных отходов в изделия // Полимерные материалы. 2008. № 8. С. 8–11.
37. Донцов А. А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия. 1986. 216 с.

38. Аспекты применения измельченных вулканизатов в составе композиционных эластомерных материалов / Л. С. Голуб [и др.] // Тез. докл. Междунар. конф. по каучуку и резине, Москва, 1–4 июня 2004 г. М., 2004 г. С. 77–78.
39. Вольфсон С. А., Никольский В. Г. Твердофазное деформационное разрушение и измельчение полимерных материалов. Порошковые технологии // Высокомолекулярные соединения. 1994. № 6. С. 1040–1056.
40. Гиршик Р. Л. Низкотемпературная экологически чистая установка для переработки изношенных шин. Нижнекамск: КамЭкоТех, 2000. 50 с.
41. Долинская Р. М. Не в отходы, а в доходы или как разработки белорусских химиков неожиданно решили застарелые проблемы // Химия и бизнес. 2008. № 4. С. 52–53.
42. Долинская Р. М., Свицерская Т. Д. Возможность использования отходов для получения изделий конструкционного назначения // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: материалы IX Междунар. науч.-практ. конф. Гродно, 21–23 нояб. 2012 г. Гродно, 2012. С. 357–364.
43. Использование полимерных отходов как вторичного сырья / Р. М. Долинская [и др.] // Эластомеры: материалы, технология, оборудование: тез. докл. IX Украинской с междунар. участием науч.-техн. конф. Днепропетровск, 24–28 сент. 2012 г. Днепропетровск, 2012. С. 155–156.
44. The Development of new Products using Recycled Materials Belorussian / R. M. Dolinskaya [et al.] // Scientific and Technical cooperation and Technology transfer in the sphere of power efficiency and waste processing: Materials of the Belorussian-German Seminar, Minsk, 10–12 December 2012. Minsk, 2012. P. 47.
45. Использование полимерных отходов как вторичного сырья / Р. М. Долинская [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. 2013. № 1. С. 81–83.
46. Шаховец С. Е., Хаддаг Бузид, Богданов В. В. Малозатратная регенерация отходов резинотехнического и шинного производств // Каучук и резина. 2006. № 2. С. 30–31.
47. Новаков И. А., Новопольцева О. М., Кракшин М. А. Методы оценки и регулирования пластозластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия, 2000. 239 с.
48. Дроздовский В. Ф. Применение модифицированных и немодифицированных измельченных вулканизатов // Каучук и резина. 1997. № 2. С. 48–50.
49. Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. New Rubber Products made on the Basis of Recycled scrap Tires // Rubber–2016: Traditions and Innovations: Materials of the 6th Russian Rubber Conference. Moscow, 24–26 April 2016. Moscow, 2016. P. 99–100.
50. Состав для получения рулонного изоляционного материала: А. с. 925920 СССР. / Р. М. Долинская, Е. И. Щербина, Л. М. Виноградова, Я. И. Трипутина. Оpubл. 07.05.82.
51. Состав для получения рулонного изоляционного материала: А. с. 925921 СССР / Р. М. Долинская, Е. И. Щербина, Л. М. Виноградова, Я. И. Трипутина. Оpubл. 07.05.82.
52. Ермаков С. Н., Кравченко Т. П. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Некоторые аспекты получения // Пластические массы. 2003. № 12. С. 21–25.
53. Гусейнова З. Н. Модифицирование композиций полиэтилена и полипропилена различными каучуками в присутствии теллура // Пластические массы. 2011. № 4. С. 43–45.
54. Влияние условий получения резинопластов на основе резиновой крошки и ПЭНП на их механические свойства / Г. М. Трофимова [и др.] // Пластические массы. 2002. № 1. С. 38–39.
55. Минь Т. Т., Спиридонова Р. Р., Агзамов Р. З. Повышение совместимости и оценка биоразрушения полимерных композиций на основе полиэтилена высокого давления и полиамида-6 // Пластические массы. 2013. № 6. С. 59–63.
56. Влияние температуры на механические свойства резинопластов на основе полиэтилена / Т. А. Контарева [и др.] // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6, № 1. С. 33–36.
57. Хрупко-пластичный переход в композитах полимер – частицы резины / О. А. Серенко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2006. Т. 48, № 3. С. 481–494.
58. Влияние температуры на механизм разрушения композита полиэтилен – резина / О. А. Серенко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45, № 11. С. 1900–1908.

References

1. Drozdovskiy V. F., Razgon D. R. Recycling and use of used tires. *Kauchuk i rezina* [Gum and rubber], 1995, no. 2, pp. 2–8 (In Russian).
2. Ponomareva V. T., Likhacheva N. N., Tkachik Z. A. Use of plastic waste abroad. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2002, no. 5, pp. 44–48 (In Russian).
3. Fomin V. A., Guzeev V. V. Biodegradable polymers, state and prospects of use. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2001, no. 2, pp. 42–48 (In Russian).

4. Ahmethanov R. M., Kadyrov R. G., Minsker K. S. Polyvinylchloride recycling using the method of elastic-deformation dispersion. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2002, no. 4, pp. 45–46 (In Russian).
5. Trofimenko Ju. V., Vorontsov Yu. M., Trofimenko K. Yu. Recycling and use of worn out tires. *Tverdye bytovyye otkhody* [Municipal solid waste], 2014, no. 3 (93), pp. 42–49 (In Russian).
6. Makarov V. G., Pomeschchikov V. I., Sinel'nikova R. M. Properties of talc-filled polypropylene. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2000, no. 12, pp. 32–34 (In Russian).
7. Popova L. A., Prokopchuk N. R., Yacenko V. V. Influence of fillers on the stabilization stability of polyethylene compositions. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series IV, Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2009, issue II, pp. 109–112 (In Russian).
8. Barashkov N. N. *Polimernyye kompozity: polucheniye, svoystva, primeneniye* [Polymer composites: production, properties, application]. Moscow, Nauka Publ., 1984. 128 p. (In Russian).
9. Kontareva T. A., Kenek'yan A. S., Sinevich E. A., Serenko O. A. Features of the deformation behavior of dispersed-filled composites based on polyethylene and rubber particles at elevated temperatures. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2012, no. 11, pp. 37–45 (In Russian).
10. Solomko V. P. *Napolnennyye kristallizuyushchiyesya polimery* [Filled crystallizing polymers]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1980. 264 p. (In Russian).
11. Titov D. L., Pershin S. A., Knunyants M. I., Kryuchkov A. N. Evaluation of the efficiency of modification of high-density polyethylene with thermoplastic elastomers and organobentonites. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], series A, 1994, vol. 36, no. 8, pp. 1353–1362 (In Russian).
12. Goncharuk G. P., Serenko O. A., Nikitin P. A., Bazhenov S. L. Rubber plastics – a new class of dispersed-filled composite materials. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], series A, 2002, vol. 44, no. 8, pp. 1274–1280 (In Russian).
13. Bepalov Yu. A., Konovalenko N. G. *Mnogokomponentnyye sistemy na osnove polimerov* [Multi-component Systems Based on Polymers]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 88 p. (In Russian).
14. Buryak V. P. Secondary polymer materials. *Polimernyye materialy* [Polymer materials], 2006, no. 12, pp. 16–22 (In Russian).
15. Bazhenov S. L., Goncharuk G. P., Knunyanc M. I., Avinkin V. S., Serenko O. A. Influence of rubber particles on the mechanism of destruction of filled high density polyethylene. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], series A, 2002, vol. 44, no. 4, pp. 637–647 (In Russian).
16. Nielsen L. E. Mechanical Properties of Polymers and Composites. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1966, vol. 10, no. 1, pp. 97–116.
17. Nilson L. E. *Mekhanicheskiye svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy* [Mechanical properties of polymers and polymer compositions]. Moscow, Chemistry Publ., 1978, pp. 236–241 (In Russian).
18. Bazhenov S. L. Influence of the concentration of rubber particles on the mechanism of destruction of filled polypropylene. *Plastics Additives*, 1998, pp. 252–259.
19. Bazhenov S. L. Interfaces in Polymer matrix Composites. *Polymer. Eng. Sci.*, 1995, vol. 35, no. 10, pp. 813–819.
20. Topolkaev V. A., Gorbunova N. V., Dubnikova I. L., Paramzina T. V., D'yachkovskiy F. S. Regulation of the properties of polyethylene-based rubber plastics. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], series A, 1990, vol. 32, no. 10, pp. 2210–2217 (In Russian).
21. Bazhenov S. L., Li J. X., Hiltner A. X., Baer E. E. Incompatible polymer blends and composite materials based on them. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1994, vol. 52, no. 2, pp. 243–249.
22. Serenko O. A., Avinkin V. S., Bazhenov S. L. Investigation of highly filled composite materials based on thermoplastic elastomers. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], series A, 2002, vol. 44, no. 3, pp. 457–471 (In Russian).
23. Li J. X., Silverstein M. K., Hiltner A. V., Baer E. L. Structural and mechanical properties of highly filled polyolefin compositions. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1994, vol. 52, no. 2, pp. 255–259.
24. Serenko O. A., Bazhenov S. L., Rasrullaev I. N., Berlin A. A. New ways of creating polymer composite materials. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], series A, 2005, vol. 47, no. 1, pp. 64–72 (In Russian).
25. Serenko O. A., Grigor'ev Ju. A., Goncharuk G. P., Obolonkova E. S., Bazhenov S. L. Polymer composite materials: structure, properties. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2007, no. 12, pp. 5–11 (In Russian).
26. Serenko O. A., Karaeva A. A., Goncharuk G. P., Zaderenko T. V., Bazhenov S. L. Features of the destruction of composites based on polyethylene and elastic particles. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Technical Physics Journal], 2009, vol. 79, no. 6, pp. 92–97 (In Russian).
27. Prut E. V., Zelenskiy A. N. Influence of rubber particles on the mechanism of destruction of filled high-density polyethylene. *Uspekhi khimii* [Advances in chemistry], 2001, vol. 70, no. 1, pp. 72 (In Russian).

28. Makarov V. M., Drozdovskiy V. F. *Ispol'zovaniye amortizirovannykh shin i otkhodov rezinovykh izdeliy* [Use of amortized tires and waste rubber products]. Leningrad, Khimiya Publ., 1981. 249 p. (In Russian).
29. Brunnschweiler D., Hearle J. W. S. Polyester: Fifty Years of Achievement: Tomorrow's Ideas and Profits. Manchester, UK., The Textile Institute, 1993. 294 p.
30. Dolinskaya R. M., Shcherbina E. I., Vinogradova L. M. Study of the properties of finely dispersed phosphoanhydrite as a filler for rubber mixtures. *Proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov* [Production and use of elastomers], 1991, vol. 5, pp. 30–32 (In Russian).
31. Dolinskaya R. M., Kudinova G. D., Shcherbina E. I. Use of peat processing waste in rubbers. *Proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov* [Production and use of elastomers], 1992, vol. 1, pp. 37–39 (In Russian).
32. Dolinskaya R. M., Kudinova G. D., Shcherbina E. I. Study of zinc-containing waste as a vulcanizing agent of chloroprene rubber. *Trudy Belorusskogo tekhnologicheskogo instituta* [Proceedings of Belorussian technological institute], series 2, Chemistry and Technology of Organic Substances, 1993, issue 1, pp. 3–8 (In Russian).
33. Dolinskaya R. M., Evsey A. V., Shcherbina E. I., Prokopchuk N. R. New is a well-reworked old. Composite materials based on polymer waste. *Khimiya i biznes* [Chemistry and business], 2008, no. 6–7, pp. 30–41 (In Russian).
34. Dolinskaya R. M., Sviderskaya T. D., Shcherbina E. I., Prokopchuk N. R., Marusova S. N., Rusetskiy D. V. Waste rubber production – a promising material for the creation of new products. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 4: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, pp. 45–47 (In Russian).
35. Dolinskaya R. M., Shcherbina E. I., Kachur I. Ja., Voronkova V. F., Arkhipenko L. D. Composition for obtaining noise-absorbing material. Author's certificate USSR 1219549, 1986 (In Russian).
36. Snezhkov V. V. New technologies and equipment for processing polymer waste into products. *Polimernyye materialy* [Polymer materials], 2008, no. 8, pp. 8–11 (In Russian).
37. Dontsov A. A. *Kauchuk-oligomernyye kompozitsii v proizvodstve rezinovykh izdeliy* [Rubber-oligomeric compositions in the production of rubber products]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p. (In Russian).
38. Golub L. S., Soldatova T. A., Vashchenko T. V., Sirchenko I. A., Zakharov Yu. I., Vashchenko Yu. N. Aspects of the use of crushed vulcanizates in the composition of composite elastomeric materials. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy konferentsii po kauchuku i rezine* [Abstracts of the International Conference on Gum and Rubber]. Moscow, 2004, pp. 77–78 (In Russian).
39. Vol'fon S. A., Nikol'skiy V. G. Solid-phase deformation destruction and grinding of polymer materials. Powder technology. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], 1994, no. 6, pp. 1040–1056 (In Russian).
40. Girshik R. L. *Nizkotemperaturnaya ekologicheski chistaya ustanovka dlya pererabotki iznoshennykh shin* [Low-temperature environmentally friendly installation for the processing of used tires]. Nizhnekamsk, KamEkoTech Publ., 2000. 50 p. (In Russian).
41. Dolinskaya R. M. Not to waste, but to income or as the development of Belorussian chemists unexpectedly solved old problems. *Khimiya i biznes* [Chemistry and Business], 2008, no. 4, pp. 52–53 (In Russian).
42. Dolinskaya R. M., Sviderskaya T. D. The possibility of using waste to obtain products for structural purposes. *Energo- i materialosberegayushchiye ekologicheski chistyye tekhnologii: materialy IX Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Energy- and material-saving environmentally friendly technologies: Collection of articles in the materials of the IX International scientific-practical conference]. Grodno, 2012, pp. 357–364 (In Russian).
43. Dolinskaya R. M., Sviderskaya T. D., Korovina Yu. V., Krotova T. V. Use of polymer waste as secondary raw materials. *Elastomery: materialy, tekhnologiya, oborudovaniye: tezisy dokladov IX Ukrainskoy s mezhdunarodnym uchastiem nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Elastomers: materials, technology, equipment: Abstracts of the IX Ukrainian Scientific and Technical Conference with International Participation]. Dnepropetrovsk, 2012, pp. 155–156 (In Russian).
44. Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R., Rusetskiy D. V., Marusova S. N., Shcherbina E. I., Sviderskaya T. D. The Development of new Products using Recycled Materials Belorussian. Scientific and Technical cooperation and Technology transfer in the sphere of power efficiency and waste processing: Materials of the Belorussian-German Seminar. Minsk, 2012, p. 47.
45. Dolinskaya R. M., Sviderskaya T. D., Prokopchuk N. R., Rusetskiy D. V. Use of polymer waste as secondary raw materials. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Questions of chemistry and chemical technology], 2013, no. 1, pp. 81–83 (In Russian).
46. Shahovec S. E., Haddag Buzid, Bogdanov V. V. Low-cost regeneration of waste rubber and tire production. *Kauchuk i rezina* [Gum and Rubber], 2006, no. 2, pp. 30–31 (In Russian).

47. Novakov I. A., Novopol'tseva O. M., Krakshin M. A. *Metody otsenki i regulirovaniya plastoelasticheskikh i vulkanizatsionnykh svoystv elastomerov i kompozitsiy na ikh osnove* [Methods for assessing and regulating plastoelastic and vulcanization properties of elastomers and compositions based on them]. Moscow, Khimiya Publ., 2000. 239 p. (In Russian).

48. Drozdovskiy V. F. Application of modified and unmodified crushed vulcanizates. *Kauchuk i rezina* [Gum and Rubber], 1997, no. 2, pp. 48–50 (In Russian).

49. Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. New Rubber Products made on the Basis of Recycled scrap Tires. *Rubber–2016: Traditions and Innovations: Materials of the 6th Russian Rubber Conference*. Moscow, 2016, pp. 99–100:

50. Dolinskaya R. M., Shherbina E. I., Vinogradova L. M., Triputina Ja. I. Composition for obtaining roll insulating material. Author's certification USSR 925920, 1982 (In Russian).

51. Dolinskaya R. M., Shherbina E. I., Vinogradova L. M., Triputina Ja. I. Composition for obtaining roll insulating material. Author's certification USSR 925921, 1982 (In Russian).

52. Ermakov S. N., Kravchenko T. P. Molecular polymer-polymer compositions. Some aspects of obtaining. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2003, no. 12, pp. 21–25 (In Russian).

53. Guseynova Z. N. Modification of polyethylene and polypropylene compositions with various rubbers in the presence of tellurium. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2011, no. 4, pp. 43–45 (In Russian).

54. Trofimova G. M., Novikov D. D., Kompaniec L. V., Prut E. V. Influence of the conditions for the production of rubber plastics based on crumb rubber and LDPE on their mechanical properties. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2002, no. 1, pp. 38–39 (In Russian).

55. Min' T. T., Spiridonova R. R., Agzamov R. Z. Increase of compatibility and assessment of biodegradation of polymer compositions based on high pressure polyethylene and polyamide-6. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2013, no. 6, pp. 59–63 (In Russian).

56. Kontareva T. A., Yulovskaya V. D., Obolonkova E. S., Nasrullaev I. N., Serenko O. A. Influence of temperature on the mechanical properties of rubber plastics based on polyethylene. *Vestnik MITKhT* [Bulletin of the Moscow Institute of Fine Chemical Technologies], 2011, vol. 6, no. 1, pp. 33–36 (In Russian).

57. Serenko O. A., Goncharuk G. P., Obolonkova E. S., Bazhenov S. L. Brittle-plastic transition in composites polymer – rubber particles. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], series A, 2006, vol. 48, no. 3, pp. 481–494 (In Russian).

58. Serenko O. A., Goncharuk G. P., Nasrullaev I. N., Magomedov G. M., Obolonkova E. S., Bazhenov S. L. Influence of temperature on the mechanism of destruction of the polyethylene – rubber composite. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* [High-molecular compounds], series A, 2003, vol. 45, no. 11, pp. 1900–1908 (In Russian).

Информация об авторах

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.ru

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistente Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.ru

Поступила 23.10.2021

УДК 678.074.678.762.2

Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ РЕЗИНОВАЯ КРОШКА – ПЛАСТИК**

Композиции на основе пластиков, наполненных резиновой крошкой, активно используются в мировой практике в качестве сырья, альтернативного вулканизируемым резинам, из которых традиционно изготавливают резинотехнические изделия.

По своему составу такие композиции аналогичны термоэластопластам, представляющим собой частицы сшитого каучука, распределенные в термопластичной матрице.

В качестве основных объектов исследования использовались полиолефины: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 10803-020 (ГОСТ 16337–77), Вилотерм (продукт, представляющий отходы ПЭВД разных марок) (ТУ 6-11-0203492-18–89), резиновая крошка на основе каучуков СКЭПТ и СКИ.

При выборе термопластов в первую очередь принимали во внимание доступность и низкую стоимость (все марки ПЭВД выпускаются в РБ), физико-механические характеристики, стойкость к воздействию различных агрессивных факторов в реальных условиях эксплуатации и технологичность при переработке композиций.

В результате проведенных исследований установлены концентрационные интервалы, в которых композиции характеризуются эксплуатационной совместимостью при сосуществовании двух фаз:
– резиновая крошка на основе каучука СКЭПТ-60 и полиэтилена (30–80 мас. % полиэтилена);
– резиновая крошка на основе каучука СКИ-3 и полиэтилена (30–70 мас. % полиэтилена).

Таким образом, термодинамическая несовместимость компонентов не является препятствием для создания эксплуатационно устойчивых полимерных композиций.

Ключевые слова: полиолефины, полиэтилен высокого давления, резиновая крошка на основе каучуков СКЭПТ и СКИ, термодинамическая несовместимость, эксплуатационно устойчивые полимерные материалы.

Для цитирования: Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Оценка эксплуатационной совместимости композиций на основе модельных смесей резиновая крошка – пластик // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 48–53.

R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**EVALUATION OF OPERATIONAL COMPATIBILITY
OF COMPOSITIONS BASED ON MODEL RUBBER CRUSH MIXTURES**

Compositions based on plastics filled with crumb rubber are actively used in world practice as a raw material alternative to vulcanized rubbers, from which rubber products are traditionally made.

In their composition, such compositions are similar to thermoplastic elastomers, which are particles of crosslinked rubber distributed in a thermoplastic matrix.

Polyolefins were used as the main objects of research: high-pressure polyethylene (LDPE) grade of 10803-020 (GOST 16337–77) and Vilothem (a product representing LDPE waste of various grades) (TU 6-11-0203492-18–89) and crumb rubber based on EPDM and SKI rubbers.

When choosing thermoplastics, first of all, they took into account the availability and low cost (all LDPE grades are produced in the Republic of Belarus), physical and mechanical characteristics, resistance to various aggressive factors in real operating conditions and manufacturability during processing of compositions.

As a result of the studies carried out, concentration intervals were established in which the compositions are characterized by operational compatibility with the coexistence of two phases:

- crumb rubber based on EPDM-60 rubber and polyethylene (30–80 wt. % polyethylene);
- crumb rubber based on SKI-3 rubber and polyethylene (30–70 wt. % polyethylene).

Thus, the thermodynamic incompatibility of the components is not an obstacle to the creation of operationally stable polymer compositions.

Key words: polyolefins, high-pressure polyethylene, crumb rubber based on EPDM and SKI rubbers, thermodynamic incompatibility, operationally stable polymer materials.

For citation: Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Evaluation of operational compatibility of compositions based on model rubber crush mixtures. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 48–53 (In Russian).

Введение. Вышедшие из эксплуатации изношенные резинотехнические изделия являются источником длительного загрязнения окружающей среды, поскольку они не подвергаются биологическому разложению в течение сотен лет. Одним из рациональных способов их утилизации является измельчение [1, 2]. Полученный порошок резины используют в составе различных материалов, в частности порошок резины применяют как наполнитель для термопластов [2, 3]. Свойства дисперсно-наполненных композитов на основе термопластов и частиц резины определяются видом термопластичной матрицы, дисперсностью используемой резиновой крошки, типом резины, из которой получена резиновая крошка, а также условиями получения материала [4, 5].

Такого типа материалы нашли широкое применение в качестве гидроизоляционных, кровельных материалов, из них получают мягкий шифер, черепицу [6], соответственно к этим материалам предъявляются высокие требования по огнестойкости и горючести.

Композиции на основе пластиков, наполненных резиновой крошкой, активно используются в мировой практике в качестве сырья, альтернативного вулканизируемому резинам, из которых традиционно изготавливают резинотехнические изделия. Преимущества этих материалов перед обычными резинами состоят в следующем:

- переработка их в изделия не требует стадии вулканизации, что значительно упрощает и сокращает технологический процесс получения изделий из композиционных материалов [7];

- переработку можно осуществлять на современном высокопроизводительном оборудовании для пластмасс, что значительно снижает стоимость изготовления изделий и увеличивает производительность [8];

- образующиеся при переработке отходы и бракованные изделия можно снова перерабатывать без потери качества и заданных характеристик конечных изделий в отличие от традиционного производства резинотехнических изделий, при котором отходы резины и брак выбрасываются в связи с невозможностью их повторной переработки после процесса вулканизации;

- в сравнении с традиционными резинами они обладают повышенными озоностойкостью, масло- и бензостойкостью, устойчивостью к высоким температурам и более низкой удельной массой, что уменьшает массу изделия и повышает сроки его эксплуатации [9].

По своему составу такие композиции аналогичны термоэластопластам, представляющим собой частицы шитого каучука, распределенные в термопластичной матрице. Однако структура и свойства этих материалов отличаются.

Композиции, аналогичные термоэластопластам, представляют собой механическую смесь термопласта и эластомерной смеси. Полимеры, используемые для получения смесевых композиций, чаще всего относительно недорогие и крупнотоннажные. Кроме того, на их основе можно создавать новые изделия с необходимым комплексом свойств, который нельзя достигнуть, используя существующий в настоящее время ассортимент полимеров.

Проблема совмещения эластомеров и пластиков не нова, но работ, посвященных именно смесям пластик – эластомер очень мало. Это, в основном, патенты [10, 11] и рекламные сообщения.

Смеси полимеров обладают, как правило, пониженной вязкостью [12–14]. Это имеет значение при переработке смесей полимеров, так как уменьшает производственные затраты энергии на экструзию, каландрование и т. д.

К сожалению ни одна теория не может предсказать или количественно объяснить появление экстремумов на зависимостях свойство – состав, так как они являются результатом действия различных и иногда весьма сложных и в то же время не до конца выясненных причин. Однако в одном все теории едины – все особенности свойств смесей полимеров связаны с их гетерофазностью [15–20]. Гетерофазность сама по себе, с одной стороны, приводит к возникновению перенапряжений при деформации композита, а при возникновении (зарождении) микротрещин удлиняет путь их роста и увеличивает вероятность релаксации напряжений. С другой стороны, наличие гетерофазности приводит к возникновению межфазных слоев, где взаимодействие макромолекул разнородных полимеров ослаблено. В результате в межмолекулярных слоях концентрируется свободный объем (плотность понижается). Все это приводит к возникновению общей особенности смесей полимеров – повышенной способности их к релаксации напряжений, а отсюда к снижению внутренних напряжений и улучшению прочностных свойств в динамических условиях деформации, в которых особенно заметно замедление роста трещин при нагружении образца [13].

Основная часть. В качестве основных объектов исследования использовались полиолефины: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 10803–020 (ГОСТ 16337–77), Вилотерм – продукт, представляющий собой отходы ПЭВД разных марок (ТУ 6-11-0203492-18–89), и резиновая крошка на основе каучуков СКЭПТ и СКИ.

При выборе термопластов в первую очередь принимали во внимание доступность и низкую стоимость (все марки ПЭВД выпускаются в РФ), физико-механические характеристики, стойкость

к воздействию различных агрессивных факторов в реальных условиях эксплуатации и технологичность при переработке.

Композиции изготавливали на обогреваемых вальцах ЛВ 320 160/160 П при температурах, превышающих температуру текучести полиэтилена на 10–40°C. Затем образцы формовали методом прессования при температурах выше температуры плавления полиэтилена на 10–40°C в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением в течение 10 мин.

С целью оценки совместимости полимеров в композиции рассчитывали свободную энергию системы при смешении $\Delta G_{см}$, кДж/моль, по уравнению [15]:

$$\Delta G_{см} = RTV \left[\frac{\phi_1 \ln \phi_1}{V_1} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{V_2} + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right], \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура процесса смешения, К; V , V_1 , V_2 – мольные объемы композиции и каждого компонента соответственно, м³/моль; ϕ_1 , ϕ_2 – объемные доли смешиваемых компонентов; χ_{12} – параметр взаимодействия полимер – полимер.

Оценку значений термодинамических параметров взаимодействия производили расчетным путем на основании теории растворов Флори – Хаггингса [13–16]:

$$\chi_{12} = \frac{V_r}{RT(\delta_1 - \delta_2)}, \quad (2)$$

где χ_{12} – параметр взаимодействия между компонентами; V_r – сравнительный объем, который выбирается максимально приближенным к молярному объему наименьшего повторяющегося звена полимера, м³/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; δ_1 , δ_2 – параметры растворимости компонентов композиции по Гильдебрандту [21].

С целью получения наиболее достоверной информации о процессе смешения нами проведена оценка термодинамической устойчивости композиций пластик – резиновая крошка. Результаты проведенных расчетов представлены в таблице и на рис. 1–4.

Значения термодинамического параметра взаимодействия (χ_{12}) композиций

Композиции на основе резиновой крошки	χ_{12}
СКЭПТ-60 – ПЭВД (марки 10803–020)	0,0013
СКЭПТ-60 – ПЭ «Вилотерм»	0,0027
СКИ-3 – ПЭВД (марки 10803–020)	0,37
СКИ-3 – ПЭ «Вилотерм»	0,72

Достаточно высокие значения χ_{12} (таблица) для систем резиновая крошка на основе каучука СКИ-3 – ПЭВД и СКИ-3 – ПЭ «Вилотерм» указывают, вероятно, на отсутствие совместимости в этих системах, так как она проявляется лишь тогда, когда $\chi_{12} \rightarrow 0$ [22], как это наблюдается в системах резиновая крошка на основе каучука СКЭПТ-60 – ПЭВД и СКЭПТ-60 – ПЭ «Вилотерм».

Тем не менее результаты, представленные на рис. 1–4, свидетельствуют о том, что эксплуатационная совместимость в композициях резиновая крошка на основе каучука СКИ-3 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм» в определенном интервале существует.

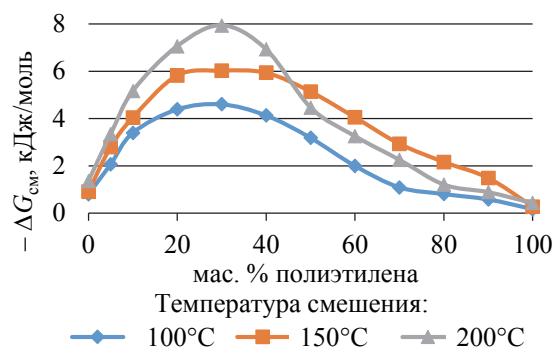


Рис. 1. Зависимость свободной энергии смешения ($-\Delta G_{см}$) композиций на основе резиновой крошки из каучука СКЭПТ-60 от содержания ПЭВД (марки 10803–020)

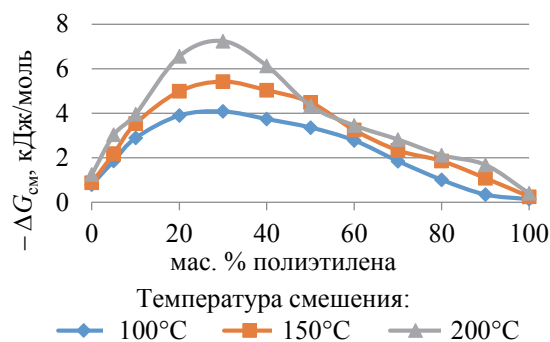


Рис. 2. Зависимость свободной энергии смешения ($-\Delta G_{см}$) композиций на основе резиновой крошки из каучука СКЭПТ-60 от содержания ПЭ (марки «Вилотерм»)

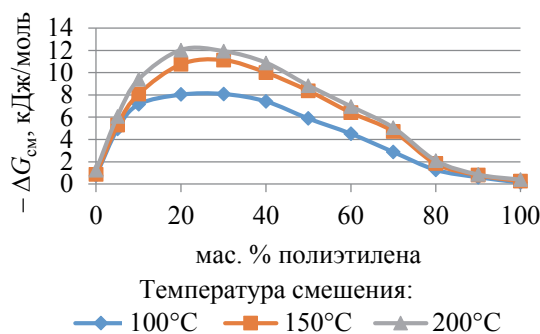


Рис. 3. Зависимость свободной энергии смешения ($-\Delta G_{см}$) композиций на основе резиновой крошки из каучука СКИ-3 от содержания ПЭВД (марки 10803–020)

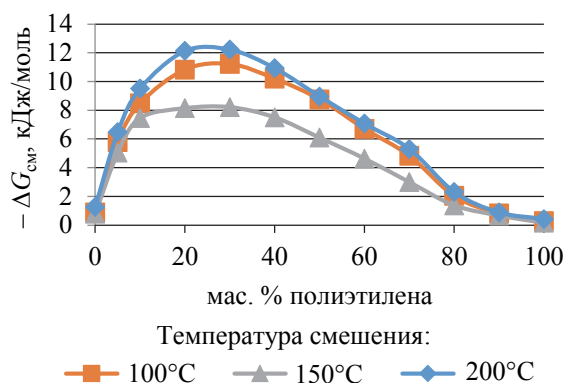


Рис. 4. Зависимость свободной энергии смешения ($-\Delta G_{см}$) композиций на основе резиновой крошки из каучука СКИ-3 от содержания ПЭ (марки «Вилотерм»)

Обнаруженная зависимость – это интерпретация условия термодинамической устойчивости системы совмещенных компонентов [13–16]. Максимальной устойчивостью композиция резиновая крошка на основе каучука СКЭПТ-60 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм» обладает при содержании полиэтилена 30 мас. %. Но именно при таком содержании полиэтилена, вероятно, появляются первые признаки метастабильного состояния, которое предшествует расслоению. А в интервале 30–80 мас. % полиэтилена композиция устойчива по отношению к разделению фазы. Система в этом интервале концентраций характеризуется устойчивым сочетанием двух фаз, обладающих эксплуатационной совместимостью и, следовательно, можно сделать предположение об их термодинамической устойчивости. Концентрационные изменения $-\Delta G_{см}$ для композиций резиновая крошка на основе каучука СКИ-3 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм» по характеру близки к аналогичным зависимостям для композиций резиновая крошка на основе каучука СКЭПТ-60 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм». Конечно, есть отклонения, это разные пределы изменений

Список литературы

1. Макаров В. М., Дроздовский В. Ф. Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. Л.: Химия, 1986. 249 с.
2. Соловьев Е. М., Соловьева О. Ю. Основные направления использования измельченного вулканизата // Каучук и резина. 1994. № 4. С. 36–46.
3. Вольфсон С. А. Новые пути создания полимерных композиционных материалов // ЖВХО. 1985. Т. 34, № 5. С. 530–536.
4. Резинопласты – новый класс дисперсно-наполненных композиционных материалов / О. А. Серенко [и др.] // Химическая промышленность. 2003. № 7. С. 34–39.
5. Критерий появления ромбовидных (diamond) пор в дисперсно-наполненных полимерах С. Л. Баженов [и др.] // Докл. РАН. 2003. Т. 343, № 3. С. 336–340.
6. Материал для защитных покрытий строительных сооружений и конструкций и способ его получения: пат. RU 2129133 / А. Н. Крючков, М. И. Кнунянц, А. А. Бурбелло, Г. П. Гончарук. Опубл. 20.04.99.
7. Влияние отходов резины на свойства полипропиленовых композиций / Б. М. Савченко [и др.] // Пластические массы. 2007. № 1. С. 31–33.

и разные величины $-\Delta G_{см}$. Изменение $-\Delta G_{см}$ в системах резиновая крошка на основе каучука СКИ-3 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм» по абсолютной величине примерно в 2 раза больше, чем в системах резиновая крошка на основе каучука СКЭПТ-60 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм». Вероятно, это можно объяснить тем, что расчетное значение $-\Delta G_{см}$ относится к молярному объему V_2 , величина которого для композиции резиновая крошка из каучука СКИ-3 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм» значительно больше условного молярного объема для композиции на основе резиновой крошки из каучука СКЭПТ-60. Однако главной причиной значительного возрастания величины $-\Delta G_{см}$, вероятно, является меньшая термодинамическая совместимость компонентов в композициях резиновая крошка на основе каучука СКИ-3 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм» по сравнению с композицией резиновая крошка на основе каучука СКЭПТ-60 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм», вызывающая необходимость достаточно больших энергетических затрат для совмещения.

В результате проведенных исследований установлены концентрационные интервалы, в которых композиции характеризуются сосуществованием двух фаз, обладающих устойчивостью (эксплуатационной совместимостью):

– резиновая крошка на основе каучука СКЭПТ-60 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм» – 30–80 мас. % полиэтилена;

– резиновая крошка на основе каучука СКИ-3 – ПЭВД и ПЭ «Вилотерм» – 30–70 мас. % полиэтилена.

Закключение. Таким образом, проведенные исследования показали, что термодинамическая несовместимость компонентов не является препятствием для создания устойчивых полимерных материалов. В зависимости от типа полимера, входящего в состав композиции, устойчивое сосуществование двух фаз наблюдается в интервале 30–80 мас. % полиэтилена.

8. Гиршик Р. Л. Низкотемпературная экологически чистая установка для переработки изношенных шин. Нижнекамск: КамЭкоТех. 2000. 50 с.
9. Исследование высоконаполненных композиционных материалов на основе термоэластопластов / Н. В. Костромина [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII, № 3. С. 34–37.
10. Yonekura Katsuyoshi, Uchiyama Akira, Matsuda Akira. Thermoplastic elastomer composition and process for preparation thereof: pat. USA 5128413. Publ. data 07.07.92.
11. Olefinic thermoplastic elastomer composition: pat. USA 5118753 / Hisaca Tadashi, Ibuki Hoichiro, Hamaoka Tatsuo, Mizumori Motoo. Publ. data 02.06.92.
12. Многокомпонентные полимерные системы / под ред. Р. Ф. Голда. М.: Химия. 1974. 328 с.
13. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1978. 310 с.
14. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Лабиринт, 1994. 368 с.
15. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
16. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем: в 2 т. / под ред. Ю. С. Липатова. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 2. 386 с.
17. Энциклопедия полимеров: в 4 т. / редкол.: В. А. Каргин [и др.]. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1. 244 с.
18. Многокомпонентные полимерные системы / под ред. А. Я. Малкина, В. Н. Кулезнева. М.: Химия, 1974. 328 с.
19. Кулезнев В. Н. Особенности структуры и свойств полимеров // Композиционные полимерные материалы. 1975. № 17. С. 93–109.
20. Липатов Ю. С. Структура и свойства наполненных полимерных систем // Пластические массы. 1976. № 11. С. 6–11.
21. Структурные особенности полиолефиновых термоэластопластов / Д. М. Хитеева [и др.] // Композиционные полимерные материалы. 1985. № 27. С. 3–8.
22. Полимерные смеси: в 2 т. / под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. Т. 1. 550 с.

References

1. Makarov V. M., Drozdovskiy V. F. *Ispol'zovaniye amortizovannykh shin i otkhodov proizvodstva rezinovykh izdeliy* [Use of depreciated tires and waste from rubber production]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986. 249 p. (In Russian).
2. Solov'ev E. M., Solov'eva O. Ju. The main directions of use of crushed vulcanizate. *Kauchuk i rezina* [Gum and Rubber], 1994, no. 4, pp. 36–46 (In Russian).
3. Vol'fson S. A. New ways of creating polymer composite materials. *ZhVKhO* [JVHO], 1985, vol. 34, no. 5, pp. 530–536 (In Russian).
4. Serenko O. A., Bazhenov S. L., Kryuchkov A. N., Avinkin V. S., Budnickiy Ju. M. Rubber plastics – a new class of dispersed-filled composite materials. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Chemical industry], 2003, no. 7, pp. 34–39 (In Russian).
5. Bazhenov S. L., Serenko O. A., Dubnikova I. L., Berlin A. A. Criterion for the appearance of diamond pores in dispersed-filled polymers. *Doklady RAN* [RAS reports], 2003, vol. 343, no. 3, pp. 336–340 (In Russian).
6. Kryuchkov A. N., Knunyanc M. I., Burbello A. A., Goncharuk G. P. Material for protective coatings of building structures and structures and a method for its production. Patent RU 2129133, 1999 (In Russian).
7. Savchenko B. M., Grinen'ko V. M., Paharenko A. V., Kostrickiy V. V., Paharenko V. A. Influence of rubber waste on the properties of polypropylene compositions. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 2007, no. 1, pp. 31–33 (In Russian).
8. Girshik R. L. *Nizkotemperaturnaya ekologicheski chistaya ustanovka dlya pererabotki iznoshennykh shin* [Low temperature environmentally friendly waste tire recycling plant]. Nizhnekamsk, KamEkoTekh Publ., 2000. 50 p. (In Russian).
9. Kostromina N. V., Borisova V. S., Ivashkina V. N., Osipchik V. S. Study of highly filled composite materials based on thermoplastic elastomers. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2014, vol. XXVIII, no. 3, pp. 34–37 (In Russian).
10. Yonekura Katsuyoshi, Uchiyama Akira, Matsuda Akira. Thermoplastic elastomer composition and process for preparation thereof. Patent USA 5128413, 1992.
11. Hisaca Tadashi, Ibuki Hoichiro, Hamaoka Tatsuo, Mizumori Motoo. Olefinic thermoplastic elastomer composition. Patent USA 5118753, 1992.
12. *Mnogokomponentnyye polimernyye sistemy* [Multicomponent polymer systems]. Edit. by R. F. Golda. Moscow, Khimiya. Publ., 1974. 328 p. (In Russian).

13. Kuleznev V. N. *Smesi polimerov* [Polymer blends]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 310 p. (In Russian).
14. Gul' V. E., Kuleznev V. N. *Struktura i mekhanicheskiye svoystva polimerov* [Structure and mechanical properties of polymers]. Moscow, Labirint Publ., 1994. 368 p. (In Russian).
15. Lipatov Yu. S. *Mezhfaznyye yavleniya v polimerakh* [Interfacial phenomena in polymers]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1980. 260 p. (In Russian).
16. *Fiziko-khimiya mnogokomponentnykh polimernykh sistem* [Physical Chemistry of Multicomponent Polymer Systems]. Edit. By Yu. S. Lipatov. Kiev, Naukova dumka Publ., 1986. Vol. 2. 386 p. (In Russian).
17. *Entsiklopediya polimerov* [Encyclopedia of polymers]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1972. Vol. 1. 244 p. (In Russian).
18. *Mnogokomponentnyye polimernyye sistemy* [Multifunctional polymer systems]. Edit. by A. Ya. Malkin, V. N. Kuleznev. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 328 p. (In Russian).
19. Kuleznev V. N. Features of the structure and properties of polymers. *Kompozitsionnyye polimernyye materialy* [Composite polymer materials], 1975, no. 17, pp. 93–109 (In Russian).
20. Lipatov Ju. S. Structure and properties of filled polymer systems. *Plasticheskiye massy* [Plastics], 1976, no. 11, pp. 6–11 (In Russian).
21. Hiteeva D. M., Ahundova F. A., Ogonyan V. A., Aliguliev G. M. Structural features of polyolefin thermoplastic elastomers. *Kompozitsionnyye polimernyye materialy* [Composite polymer materials], 1985, no. 27, pp. 3–8 (In Russian).
22. *Polimernyye smesi* [Polymer mixtures]. Edit. by D. Pol, S. N'yumen. Moscow, Mir Publ., 1981. Vol. 1. 550 p.

Информация об авторах

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – доктор химических наук, член-корреспондент НАН Беларуси, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.ru

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistante Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – DSc (Chemistry), Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.ru

Поступила 23.10.2021

УДК 575.22

П. А. Мирончик¹, О. В. Стасевич²¹РУП «Белмедпрепараты»²Белорусский государственный технологический университет**ПОЛИМОРФИЗМ ДНК-МАРКЕРОВ Y-ХРОМОСОМЫ ВЫБОРКИ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ БЕЛОРУССКОЙ ПОПУЛЯЦИИ**

Осуществлено генотипирование 153 образцов биологического материала (бuccального эпителия) доноров мужского пола, которые проживают на территории Республики Беларусь. По результатам исследования образцы были отнесены к определенной гаплогруппе Y-хромосомы и установлены их концевые мутации. Было показано, что в исследуемой выборке преимущественно встречается гаплогруппа R1a, следующими по количеству образцов в выборке были представлены гаплогруппы I2a1b3a, N1a1 и E1b1b. При этом в гаплогруппе R1a чаще всего встречались мутации Y5570 (14,8%), YP593 (7,4%), YP270 (6,2%). Таким образом, гаплогруппа R1a является самой многочисленной в представленной выборке белорусской популяции, что соответствует литературным данным и показывает принадлежность белорусов к восточно-европейским народам.

Ключевые слова: ДНК-анализ, молекулярно-генетическая идентификация, биологические образцы, STR-локусы Y-хромосомы, гаплотип, популяционные выборки, генотипирование.

Для цитирования: Мирончик П. А., Стасевич О. В. Полиморфизм ДНК-маркеров Y-хромосомы выборки представителей белорусской популяции // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 54–57.

P. A. Mironchik¹, O. V. Stasevich²¹RUPE “Belmedpreparaty”²Belarusian State Technological University**POLYMORPHISM OF DNA MARKERS OF Y-CHROMOSOMES OF A SAMPLE REPRESENTATIVES OF THE BELARUSIAN POPULATION**

Genotyping of 153 samples of biological material (buccal epithelium) of male donors who live at the territory of the Republic of Belarus has been carried out. According to the results of the study, the samples were assigned to a specific haplogroup of the Y-chromosome and their terminal mutations were established. It was shown that the studied sample predominantly contains the R1a haplogroup, followed by the number of samples in the sample were the I2a1b3a, N1a1 and E1b1b haplogroups. At the same time, in haplogroup R1a, mutations Y5570 (14.8%), YP593 (7.4%), YP270 (6.2%) were most often encountered. Thus, the haplogroup R1a is the most numerous in the presented sample of the Belarusian population, which corresponds to the literature data and shows that Belarusians belong to the Eastern European peoples.

Key words: DNA-analysis, molecular-genetic identification, biological samples, STR-locuses of Y-chromosome, haplotype, population samples, genotyping.

For citation: Mironchik P. A., Stasevich O. V. Polymorphism of DNA markers of Y-chromosomes of a sample representatives of the Belarusian population. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 54–57 (In Russian).

Введение. Анализ полиморфизма ДНК-маркеров Y-хромосомы в популяциях белорусов является важнейшим условием для использования ДНК-маркеров данного типа в отечественных судебно-экспертных исследованиях, поскольку распространение гаплотипов Y-хромосомы характеризуется высоким межэтническим разнообразием.

На основе анализа изменчивости ДНК-маркеров Y-хромосомы возможно изучение генетического разнообразия популяции, процессов эволюции, а также генетическая идентификация биологического материала человека. Последнее является весьма важным как в фундаментальных

работах научного характера при изучении генофонда, так и в криминалистике для идентификации биологических следов человека и установления биологического родства при проведении следственных мероприятий [1, 2].

Для проведения таких исследований одним из важнейших генетических маркеров является Y-хромосома (только отцовская линия передачи наследственной информации). Анализ принадлежности Y-хромосом представителей белорусской популяции определенной гаплогруппе и изучение их мутаций дают возможность применять полученные результаты в популяционных и криминалистических исследованиях. Использование

этих генетических маркеров в целях идентификации образцов биологического материала, личности, родственных связей может быть эффективным при наличии репрезентативной базы данных, отражающей особенности полиморфизма Y-хромосомы населения Беларуси. Таким образом, пополнение такой базы данных путем дополнительного изучения полиморфизма ДНК-маркеров Y-хромосомы выборки представителей белорусской популяции является актуальной задачей.

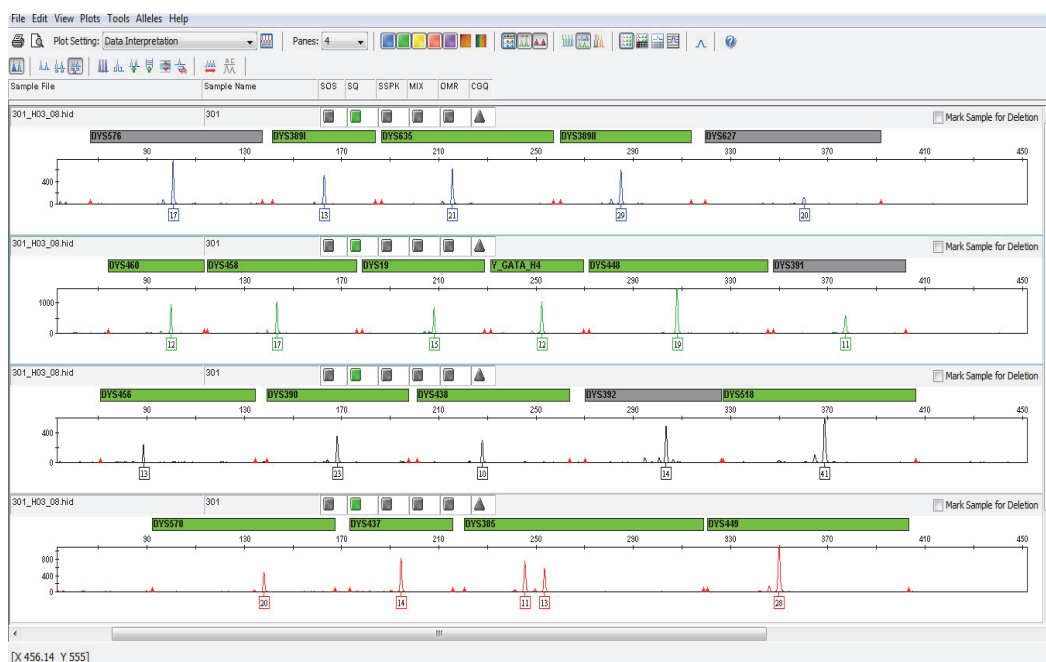
Целью настоящей работы является генотипирование выборки биологического материала мужчин белорусской популяции, определение принадлежности Y-хромосомы соответствующей гаплогруппе и оценка их концевой мутации.

Основная часть. В качестве объектов исследования выступали коллекционные образцы биологического материала (эпителий ротовой полости области щек) доноров мужского пола, которые проживают на территории Республики Беларусь (г. Минск). Исследования проводились в лаборатории государственного учреждения «Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь».

Выделение ДНК из образцов осуществляли фенольно-хромоформным способом. Процесс включал стадии лизирования клеток, экстракции ДНК смесью фенол – хлороформ, отделения экстрагированной ДНК центрифугированием, очистки ДНК неоднократной реэкстракцией органическими и водными растворителями с по-

следующим отделением мешающих компонентов центрифугированием. Полученный осадок, содержащий ДНК, перед проведением амплификации растворяли в Трис-ЭДТА-буфере [3]. ПЦР осуществляли с использованием олигонуклеотидных праймеров на автоматическом программируемом термоциклере С 1000 (Bio-Rad, США). Амплификацию проводили с использованием коммерческого набора Yfiler® Plus PCR Amplification Kit (Thermo Fisher Scientific, США), представляющего собой тест-систему для исследования коротких tandemных повторов (STR), позволяющую амплифицировать следующие локусы: DYS576, DYS389I, DYS635, DYS389II, DYS627, DYS460, DYS458, DYS19, YGATAH4, DYS448, DYS391, DYS456, DYS390, DYS438, DYS392, DYS518, DYS570, DYS437, DYS385 a/b, DYS449, DYS393, DYS439, DYS481, DYF387S1, DYS533.

Цикл амплификации состоял из трех фаз. В первой фазе под действием высокой температуры происходила денатурация молекул ДНК – разъединение каждой из них на две комплементарные цепи. Первая фаза протекала при 95°C и длилась 1 мин. Во второй фазе – отжига праймеров – внесенные в реакцию смесь праймеры находят на молекуле ДНК комплементарные им последовательности и соединяются с ними. Отжиг происходит при более низкой температуре, чем денатурация, соответствующей для данных праймеров. Температура отжига составляла 61,5°C и длилась 1 мин, количество подобных циклов составляло от 26 до 29.



Типичная электрофореграмма результатов генотипирования:
по оси X указан размер фрагментов в п. н. (парах нуклеотидов), по оси Y – интенсивность сигнала
(относительная интенсивность флуоресценции)

В третьей фазе – достраивания – происходит синтез комплементарных матрице последовательностей ДНК из находящихся в смеси нуклеотидов. В результате к концу цикла количество цепей двухцепочечной ДНК удваивается. Следующий цикл начинается также с температурной денатурации ДНК, при этом матрицей служат не только те молекулы ДНК, которые находились в пробе исходно, но и те цепи, которые были синтезированы в предыдущем цикле. Процесс протекал при 60°C и длился 22 мин [4].

Разделение амплифицированных объектов осуществлялось с помощью метода капиллярного электрофореза с флуоресцентной детекцией на автоматическом генетическом анализаторе ABI 3500 GeneticAnalyzer (Thermo Fisher Scientific, США).

Учет и анализ результатов электрофореза выполняли с использованием программного обеспечения Run 3500 DataCollection v.3.1 и GeneMapper™ ID-X SoftwareVersion 1.2.

Типичная электрофореграмма представлена на рисунке. Принадлежность прогенотипированных образцов соответствующей гаплогруппе Y-хромосомы и их концевые мутации были определены с использованием предиктора NEVGEN. Проведена первичная статистическая обработка данных генотипирования.

Результаты генотипирования образцов

Гаплогруппа	Количество образцов, шт.	Процентное соотношение, %
R1a	79	51,63
2a1b3a	2	1,31
E1b1b	7	4,58
G2a2a	2	1,31
I1	3	1,96
T	1	0,65
Q	1	0,65
I2a2a	2	1,31
N	1	0,65
I2a1b3a	33	21,57
R1b	4	2,61
J2a1	1	0,65
J2b2a	4	2,61
N1a1	13	8,50
Итого	153	100

В результате была выявлена принадлежность анализируемых образцов к 14 различным гаплогруппам: R1a, 2a1b3a, E1b1b, G2a2a, I1, T, I2a1b3a, R1b, I2a2a, J2b2a, J2a1, Q, N, N1a1. Доли гаплогрупп в процентном соотношении представлены в таблице.

В ходе анализа распространения гаплогрупп в исследованной выборке (153 образца), состоящей из образцов доноров мужского пола, было выявлено, что преимущественно встречается

гаплогруппа R1a (79 образцов). Она является одной из двух наиболее частых гаплогрупп Европы (встречается у 35–45% поляков и сербов и у 10–15% немцев), обширная зона максимальных частот находится в Восточной Европе, причем в этих популяциях она составляет почти половину генофонда. На востоке зону максимума ограничивает Волга, причем на всем ее протяжении – от Верхней Волги до низовий. На юге зона максимума доходит почти до Черного моря, на северо-западе – до Балтийского моря, а на юго-западе ограничивается Карпатами и Альпами. Для ее генотипирования используются разные маркеры – M198, M17, SRY1542 [5].

Следующими по количеству образцов в выборке были представлены гаплогруппы I2a1b3a (33 образца) N1a1 (13 образцов) и E1b1b (7 образцов).

В меньшей степени были представлены следующие гаплогруппы: 2a1b3a (2 образца), G2a2a (2 образца), I1 (3 образца), T (1 образец), R1b (4 образца), I2a2a (2 образца), J2b2a (4 образца), J2a1 (1 образец), Q (1 образец), N (1 образец), которые встречаются достаточно редко на территории Беларуси и обычно связаны с процессами миграции населения.

Это согласуется с литературными данными о распространении гаплогрупп в целом.

Также были проанализированы конечные мутации у образцов из каждой гаплогруппы. Результаты и частоты появления мутаций представлены ниже.

Гаплогруппа R1a: YP1370 (1), YP1034 (1), Y2905 (2), YP270 (5), L1029 (2), Z1907 (2), YP694 (1), YP406 (1), YP593 (6), YP619 (3), YP315 (3), Y5647 (3), FGC10360 (2), YP6048 (1), Y9 (1), S23592 (1), Y5570 (12), YP371 (1), YP5520 (1), FGC19283, Y2613 (2), P2782 (2), YP582 (1), YP968 (1), YP416 (2), Y12463 (1), YP5917 (2), YP417 (2), Z1907 (2), YP335 (2), Y11268 (2), YP451 (1), FGC11555 (1), YP1703 (1), Y10805 (2), FT72107 (1), YP263 (1), YP951 (1), BY30715 (1), CTS4179 (1), Y7094 (1), YP1258 (1).

Гаплогруппа 2a1b3a: Y3118 (1), Z17855 (1).

Гаплогруппа E1b1b: Y145455 (1), Z17107 (1), Z19851 (1), S7461 (1), Y3183 (2), Y14899 (1).

Гаплогруппа G2a2a: Z36520 (1), L14 (1).

Гаплогруппа I1: CTS10937 (1), Y11203 (1), L1237 (1).

Гаплогруппа T: CTS933 (1).

Гаплогруппа Q: Y2209 (1).

Гаплогруппа I2a2a: L623 (1).

Гаплогруппа N: F2905 (1).

Гаплогруппа I2a1b3a: A16413 (3), BY45622 (2), Z16971 (1), S17250 (3), Z17855 (2), A1328 (3), Y4460 (6), A6105 (1), FT41224 (2), A815 (3), S8 (1), Y3118 (4), BY183912 (1), A1221 (1).

Гаплогруппа R1b: FGC8410 (1), BY2928 (1), A5616 (1), Y14416 (1).

Гаплогруппа J2a1: Y12610 (1).

Гаплогруппа J2b2a: RH2967 (1), Z8425 (1), Y26712 (1), BY37869 (1).

Гаплогруппа N1a1: Z16981 (2), FGC13372 (3), Y5580 (3), L551 (2), Y4341 (1), Y10756 (1), M2783 (1).

Как видно, в самой распространенной в белорусской популяции гаплогруппе R1a чаще всего встречались мутации Y5570 (14,8%), YP593 (7,4%), YP270 (6,2%).

Заключение. Как видно, в исследуемой выборке биологического материала 153 мужчин преимущественно встречается гаплогруппа R1a, следующими по количеству образцов в выборке были представлены гаплогруппы I2a1b3a, N1a1 и E1b1b. При этом в гаплогруппе R1a чаще всего

встречались мутации Y5570 (14,8%), YP593 (7,4%), YP270 (6,2%).

Таким образом, гаплогруппа R1a является самой многочисленной в представленной выборке белорусской популяции, что соответствует литературным данным и показывает принадлежность белорусов к восточно-европейским народам.

Полученные данные позволяют расширить разработанную ранее в лаборатории государственного учреждения «Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь» автоматическую референтную базу данных ДНК-маркеров 16 STR-локусов Y-хромосомы.

Список литературы

1. Рычков Ю. Г. Генофонд и геногеография народонаселения. Генофонд населения России и сопредельных стран / под ред. Ю. Г. Рычкова. СПб.: Наука, 2000. Т. 1. 611 с.
2. Алтухов Ю. П. Генетические процессы в популяциях. М.: Наука, 2003. 431 с.
3. Методические рекомендации по выделению ДНК из биологических следов при судебно-экспертной идентификации криминалистических объектов / И. С. Цыбовский [и др.]; Центр соц.-экон. исследований Китая М-ва юстиции Респ. Беларусь. Минск: Право и экономика, 2010. 32 с.
4. A novel multiplex for simultaneous amplification of 20 Y chromosome STR markers / J. M. Butler [et al.] // *Forensic Sci. Int.* 2002. Vol. 129. P. 10–24.
5. Балановский О. П. Изменчивость генофонда в пространстве и времени: синтез данных о геногеографии митохондриальной ДНК и Y-хромосомы: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Москва, 2012. 45 с.

References

1. Rychkov U. G. *Genofond i genogeografiya narodonaseleniya. Genofond naseleniya Rossii i sopredel'nykh stran* [Gene pool and genogeography of the population. The gene pool of the population of Russia and neighboring countries]. St. Petersburg, Nauka Publ., 2000. Vol. 1. 611 p. (In Russian).
2. Altuhov U. P. *Geneticheskiye protsessy v populyatsiyakh* [Genetic processes in populations]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 431 p. (In Russian).
3. Cybovskiy I. S., Kuzub N. N., Kotova S. A., Veremejchik V. M., Kartel' N. A. *Metodicheskiye rekomendatsii po vydeleniyu DNK iz biologicheskikh sledov pri sudebno-ekspertnoy identifikatsii kriminalisticheskikh ob'yektov* [Guidelines for the extraction of DNA from biological traces in the forensic identification of forensic objects]. Minsk, Pravo i ekonomika Publ., 2010. 32 p. (In Russian).
4. Butler J. M., Schoske R., Vallone P. M., Kline M. C., Redd A. J., Hammer M. F. A novel multiplex for simultaneous amplification of 20 Y chromosome STR markers. *Forensic Sci. Int.*, 2002, vol. 129, pp. 10–24.
5. Balanovskiy O. P. *Izmenchivost' genofonda v prostranstve i vremeni: sintez dannykh o genogeografii mitokhondrial'noy DNK i Y-khromosomy: avtoreferat dissertatsii doktora biologicheskikh nauk* [Variability of the gene pool in space and time: synthesis of data on the genogeography of mitochondrial DNA and the Y-chromosome. Abstract of thesis DSc (Biology)]. Moscow, 2012. 45 p.

Информация об авторах

Мирончик Полина Алексеевна – мастер. РУП «Белмедпрепараты» (220007, г. Минск, ул. Фабрициуса, 30, Республика Беларусь). E-mail: polinamironchik@gmail.com

Стасевич Ольга Викторовна – 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: stasevich@belstu.by

Information about the authors

Mironchik Polina Alekseevna – works foreman. RUPE “Belmedpreparaty” (30, Fabritsiusa str., 220007, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: polinamironchik@gmail.com

Stasevich Ol'ga Viktorovna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Physical-Chemical Methods for Products Certification. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stasevich@belstu.by

Поступила 15.11.2021

УДК 612.51:631.461:576.8

А. В. Игнатенко

Белорусский государственный технологический университет

**АНАЛИЗ ОСМОУСТОЙЧИВОСТИ ПРОТОПЛАСТОВ БАКТЕРИЙ
В СВОБОДНОМ И ИММОБИЛИЗОВАННОМ СОСТОЯНИЯХ**

В работе рассмотрена устойчивость протопластов к осмоллизу в свободном и иммобилизованном в агаре состоянии методами светорассеивания, биокалориметрии и биолюминесценции с целью определения возможности применения протопластов для биосенсорного анализа водных сред. Изучение светорассеивания протопластов бактерий *B. subtilis* в физиологическом растворе (ФР) и присутствии различных концентраций сахарозы в диапазоне 0–30% показало, что оно связано как с увеличением размеров протопластов, так и с уменьшением их концентрации. Отмечены три стадии изменения светорассеивания при протопластировании бактерий *B. subtilis* и обсуждены их возможные причины. Анализ осмоустойчивости протопластов в иммобилизованном состоянии методом биокалориметрии показал 2-стадийный характер изменения их тепловыделения при помещении в ФР. Это объяснено с позиции теории стресса Селье как стрессовое и дистрессовое состояния протопластов. Анализ осмоллиза протопластов методами биокалориметрии и биолюминесценции дал сходные результаты. Иммобилизация протопластов в агаре показала, что их осмоустойчивость возрастала, однако 0,7%-ный агар не обеспечивал их достаточную осмоустойчивость и только 2%-ный агар позволял заменить гипертоническую среду на гелевое окружение, что дало возможность использовать протопласты в составе биосенсорных устройств.

Ключевые слова: бактерии, протопласты, иммобилизация, агар, осмоустойчивость, светорассеивание, биокалориметрия, биолюминесценция, биосенсорный анализ.

Для цитирования: Игнатенко А. В. Анализ осмоустойчивости протопластов бактерий в свободном и иммобилизованном состояниях // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 58–65.

A. V. Ignatenko

Belarusian State Technological University

**ANALYSIS OF OSMOTIC STABILITY OF BACTERIAL PROTOPLASTS
IN FREE AND IMMOBILIZED STATES**

The paper considers the resistance of protoplasts to osmolysis in a free and immobilized agar state by light scattering, biocalorimetry and bioluminescence methods in order to determine the possibility of using protoplasts for biosensory analysis of aqueous media. The study of changes in the light scattering of protoplasts of *B. subtilis* bacteria in physiological medium and from the sucrose concentration in the range of 0–30% showed that it is associated with both an increase in the size of protoplasts and a decrease in their concentration. Three stages of light scattering changes during protoplasts formation of *B. subtilis* bacteria were noted and discussed. The analysis of the osmotic stability of protoplasts in the immobilized state, carried out by the method of biocalorimetry, showed a 2-stage character of the change in their heat release when placed in physiological medium. This is explained from the standpoint of Selye's stress theory as the stress and distress states of protoplasts. The analysis of osmolysis of protoplasts by biocalorimetry and bioluminescence showed similar results. Immobilization of protoplasts in agar showed that their osmotic stability increases, however, 0.7% agar did not provide sufficient osmotic stability and only 2% agar allows replacing the hypertonic medium with a gel environment, which allows the use of protoplasts as part of biosensor devices.

Key words: bacteria, protoplasts, immobilization, agar, osmotic resistance, light scattering, biocalorimetry, bioluminescence, biosensor analysis.

For citation: Ignatenko A. V. Analysis of osmotic stability of bacterial protoplasts in free and immobilized states. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 58–65 (In Russian).

Введение. Биоаналитика – одно из перспективных направлений развития современной биотехнологии, основанное на использовании аналитических возможностей живых организмов и

их компонент [1]. Она находит практическое применение в экологии и медицине для контроля качества и безопасности внешней среды, анализа состояния человека и животных, для характеристики

биотехнологических процессов производства в перерабатывающей и пищевой промышленности, а также используется для анализа биологически активных веществ в фармацевтике [2–5].

В экологической биотехнологии наибольшее распространение получили методы биотестирования и биосенсорного контроля, при этом в качестве биообъектов часто используются клетки и одноклеточные организмы.

Клеточная биоаналитика имеет ряд преимуществ перед химическими и физическими сенсорами.

Это связано с большей универсальностью аналитического контроля сред живыми организмами и способностью обнаруживать любое природное вещество, а также способностью синергического ответа на его присутствие в комбинации с другими веществами, что позволяет оценивать общее состояние среды с точки зрения ее безопасности для жизнедеятельности биообъектов.

Несомненным преимуществом клеточной биоаналитики является дешевизна контроля, а также такие свойства живых организмов, как саморегенерация и саморазмножение, отсутствующие у искусственно созданных химических и физических устройств. Это предопределило основное направление применения клеточных систем в экологии и биотехнологии – контроль качества и безопасности внешней среды и технологических процессов.

Наряду с клетками в биоаналитике могут быть использованы и различные клеточные формы: протопласты, сферопласты, L-формы бактерий, грибов, растительных клеток [6–8].

Несомненным преимуществом прокариот является их более интенсивный метаболизм по сравнению с эукариотическими клетками, а также месторасположение биоэнергетики бактерий на их бактоплазматической мембране, в то время как эукариотические клетки используют для производства АТФ внутреннюю мембрану митохондрий. Это превращает бактоплазматическую мембрану в первичную мишень действия многих факторов внешней среды.

Бактерии, как и другие организмы с клеточной стенкой, не имеют системы осмотической регуляции, поэтому обеспечивают свою осмотическую устойчивость путем образования клеточной стенки, способной поддерживать внешнюю форму и выдерживать осмотическое давление в 20 атм.

Клеточная стенка обеспечивает не только механическую прочность прокариот, но и является одним из барьеров, задерживающим проникновение в клетку веществ с молекулярной массой, превышающей 1500 Да. Разрушение клеточной стенки расширяет перечень химических веществ, способных проникать к поверхности клеток и воздействовать на них.

Следствием удаления клеточной стенки бактерий является снижение их механической прочности, в результате чего форма клеток с палочковидной меняется на шаровидную и увеличиваются размеры протопластов, что влияет на их метаболизм, ограничивает способность размножаться и переводит их в стрессовое состояние. Это усиливает чувствительность клеточных форм бактерий к химическим веществам и обеспечивает им способность обнаруживать опасные вещества в меньших на 1–2 порядка концентрациях по сравнению с клетками [9].

К недостаткам использования протопластов при биотестировании относится необходимость применения гипертонических сред для поддержания жизнеспособности клеточных форм, что создает определенные неудобства в их применении.

Одним из путей устранения данного недостатка может быть применение протопластов в иммобилизованном состоянии. Среди способов иммобилизации клеток широкое распространение получили методы включения микроорганизмов в полимерные материалы [10]. Для протопластов вопросы их устойчивости и активности в связанном состоянии еще недостаточно изучены.

Основная часть. Цель работы – анализ осмоустойчивости протопластов бактерий в свободном и иммобилизованном состоянии.

Объектом исследования служили клетки Гр+ бактерий *B. subtilis* 162 из коллекции кафедры биотехнологии БГТУ и их протопласты. Протопласты бактерий в свободном и иммобилизованном состоянии получали ферментативным методом с использованием лизоцима [7]. В качестве гипертонической среды служила среда ММ9 с добавкой 20%-ного раствора сахарозы (ГС, рН 6,5).

Для анализа осмоустойчивости протопластов в свободном состоянии суточную культуру клеток *B. subtilis* (10^7 кл/мл) помещали в раствор лизоцима 1 мг/мл с содержанием сахарозы в интервале 0–30% и регистрировали их светорассеивание при 600 нм, а также тепловыделение и биолюминесценцию.

Об осмоустойчивости протопластов судили по скорости снижения их светорассеивания, тепловыделения, а также уменьшения интенсивности биолюминесценции при переводе протопластов в физиологический раствор (ФР).

Для получения протопластов в иммобилизованном состоянии использовали питательный агар-агар (ПА) бактериологический (ИнтерЛаб-Сервис, Минск). Суточную культуру клеток *B. subtilis*, содержащую 10^7 кл/мл, помещали в ПА при 50°C. После остывания агара в среду вносили лизоцим в ГС в концентрации 1 мг/мл и регистрировали процесс протопластирования клеток в агаре методом биокалориметрии по изменению мощности их тепловыделения образцов.

Выход протопластов, определенный методом посева и культивирования клеток, составил 94–95%.

Осмоустойчивость протопластов в иммобилизованном состоянии оценивали методом биокалориметрии. Для этого в кювету микрокалориметра, содержащую агаровую пленку с протопластами, помещали 1 мл ФР и записывали кинетику изменения тепловыделения протопластов в течение 2 ч.

Размеры клеток и протопластов определяли методом световой микроскопии с помощью микроскопа БИМАМ Р-11, окуляр-микрометра и объект-микрометра [11].

Измерение оптической плотности D_{600} образцов проводили с помощью спектрофотометра Specord M-40 (Германия). Тепловыделение образцов регистрировали на микрокалориметре МКМ-Ц (Казахстан). Биоллюминесцентные измерения проводили с помощью биоллюминометра System Sure II с устройством Ultraspap™ ATP (Великобритания).

Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Клеточная стенка Гр+ бактерий имеет толстый муреиновый слой и стабилизирующие его тейхоевые и липотейхоевые кислоты.

При воздействии лизоцима на клеточную стенку бактерий происходит расщепление β -1,4-гликозидных связей в муреиновых цепочках, что приводит к нарушению всего пептидогликанового каркаса, сдерживающего внутриклеточное осмотическое давление ($P_{вну}$) [8].

В этом случае целостность протопластов будет обеспечиваться бактоплазматической мембраной, возможности которой ограничены.

При $P_{вне} < P_{вну}$ (гипотоническая среда) размеры протопластов будут увеличиваться до $P_{вне} = P_{вну}$ (изотоническая среда).

При $P_{вне} > P_{вну}$ (гипертоническая среда) протопласты будут сжиматься. Эти изменения могут быть зарегистрированы с помощью метода светорассеивания.

На рис. 1 приведена зависимость изменения оптической плотности D протопластов при 600 нм от концентрации сахарозы в ФР.

Как видно из рис. 1, светорассеивание протопластов зависит от концентрации сахарозы, которая является регулятором внешнего осмотического давления среды. Она оказывает влияние как на размеры, так и на концентрацию протопластов.

В отсутствие клеточной стенки и сахарозы под действием некомпенсированного внутреннего осмотического давления в физиологическом растворе протопласты увеличиваются до максимально возможных размеров, а затем разрушаются. В результате этого концентрация протопластов снижается и их светорассеивание падает.

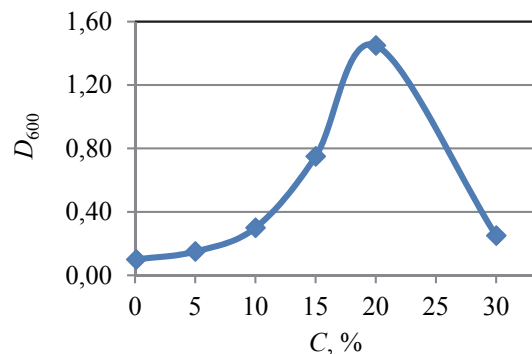


Рис. 1. Изменение светорассеивания (D_{600}) протопластов бактерий *B. subtilis* от концентрации сахарозы в ФР

Увеличение концентрации сахарозы до 20% приводит к возрастанию внешнего осмотического давления, уменьшению размеров протопластов ниже критического значения и увеличению концентрации не лопнувших клеточных форм, что приводит к росту светорассеивания среды.

Максимальное увеличение светорассеивания протопластов наблюдается при 20% дисахарида (рис. 1).

Это указывает на то, что внешнее ($P_{вне}$) и внутреннее ($P_{вну}$) осмотическое давление протопластов уравниваются при 20%-ном растворе сахарозы.

Повышение концентрации сахарозы с 20 до 30% приводит к снижению светорассеивания протопластов, что указывает на уменьшение их размеров в результате превышения $P_{вне}$ над давлением внутри протопластов.

В соответствии с Вант-Гоффом осмотическое давление (P , кПа) растворов низкомолекулярных недиссоциирующих веществ, таких как сахароза, определяется уравнением [12]

$$P = R \cdot T \cdot C, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К; C – концентрация сахарозы, моль/л.

Клетки и протопласты микроорганизмов содержат высокомолекулярные коллоидные структуры и диссоциирующие молекулы, поэтому в целом не подчиняются уравнению Вант-Гоффа.

Известно, что давление высокомолекулярных растворов зависит от концентрации биополимеров и определяется выражением Галлера:

$$\frac{P}{C} = \frac{R \cdot T}{M} + B \cdot C, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; M – относительная молекулярная масса полимеров, г/моль; C – их концентрация, г/л; B – коэффициент, характеризующий отклонение от уравнения Вант-Гоффа.

На рис. 2 приведена зависимость относительной величины D_{600}/C для протопластов от концентрации сахарозы.

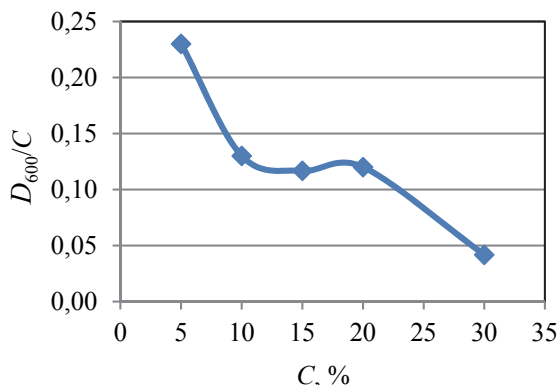


Рис. 2. Изменение величины D_{600}/C протопластов бактерий *B. subtilis* от концентрации сахарозы

Как видно из рис. 2, величина D_{600}/C в области концентрации сахарозы 10–20% не зависит от ее концентрации и светорассеивания протопластов в данном диапазоне пропорционально осмотическому давлению (концентрации сахарозы).

На рис. 3 представлена кинетика нарастания светорассеивания клеток при протопластировании Гр+ бактерий.

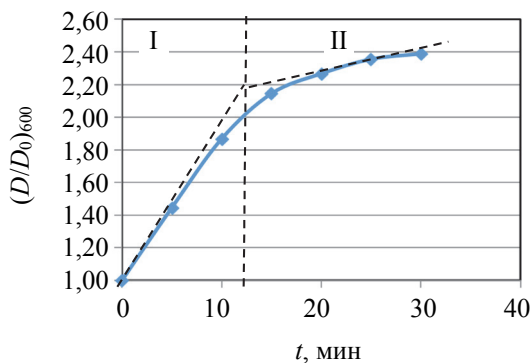


Рис. 3. Кинетика изменения $(D/D_0)_{600}$ при протопластировании клеток *B. subtilis* в ГС (20%-ная сахароза). $N = 10^7$ кл./мл; $C_{\text{лизозим}} = 1$ мг/мл

Как видно из рис. 3, при удалении клеточной стенки лизоцимом в ГС (20%-ная сахароза) наблюдаются 2 стадии изменения величины $(D/D_0)_{600}$: быстрая (I) и медленная (II).

Несбалансированность внутреннего и внешнего осмотического давления при разрушении клеточной стенки приводит к быстрому изменению формы клеток с палочковидной на сферическую, увеличению размеров протопластов и росту светорассеивания среды (рис. 3, I).

В условиях наличия полунепроницаемой бактоплазматической мембраны, которая не позволяет веществам диффундировать в клетки,

в них проникает вода под действием силы осмотического давления для уменьшения градиента концентрации веществ внутри клеток.

Движение воды в протопласты – более медленный процесс, чем выравнивание внешнего и внутреннего осмотического давления при разрушении клеточной стенки и увеличении их размеров (быстрая стадия, рис. 3, I).

Избыточное поступление воды в протопласты вызывает их гипергидратацию. Это сопровождается растяжением бактоплазматической мембраны и увеличением размера и площади поверхности протопластов по сравнению с клетками, что рассматривается как медленная стадия изменения светорассеивания среды (рис. 3, II).

На рис. 4 представлена кинетика изменения светорассеивания при протопластировании бактерий *B. subtilis* в зависимости от концентрации дисахарида в ГС.

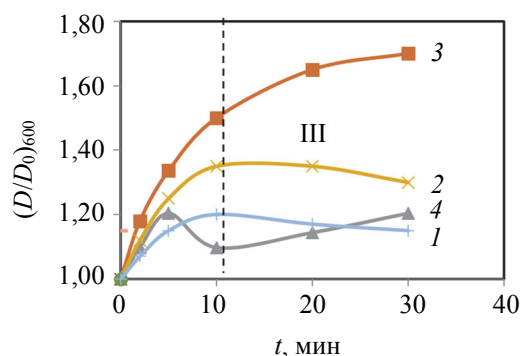


Рис. 4. Кинетика протопластирования клеток бактерий *B. subtilis* в среде с сахарозой: 1 – 5%; 2 – 10%; 3 – 15%; 4 – 30%; $N = 10^7$ кл./мл; $C_{\text{лизозим}} = 1$ мг/мл

При уменьшении концентрации сахарозы ниже 20% максимальное значение светорассеивания среды снижается. В кинетике светорассеивания появляется III стадия, указывающая на разрушение протопластов, усиливающееся с уменьшением концентрации осморегулятора.

Образующиеся при разрушении клеточной стенки бактерий протопласты покрыты бактоплазматической мембраной. Как известно, толщина мембраны 6–10 нм. Она содержит поры размерами 0,2–0,7 нм в количестве 10^7 пор/см² поверхности. Биомембраны способны растягиваться и сжиматься до критических размеров пор [13].

В соответствии с уравнением Лапласа, на искривленной границе поверхности липид – вода появляется добавочное давление:

$$\Delta P = 2\sigma/r, \tag{3}$$

где ΔP – разность между внутренним и внешним осмотическим давлением, Па; σ – межфазное натяжение внутри поры, Н/м; r – радиус пор, м.

Согласно теории устойчивости биомембран, они могут находиться в различных фазовых состояниях (жидкокристаллическом и гелевом) с разной степенью плотности упаковки молекул липидов и толщиной мембран, при этом целостность биомембраны сохраняется за счет силы ее поверхностного натяжения. Установлено, что осмоллиз биомембран наблюдается при достижении критических размеров пор в 0,2–2 нм в зависимости от природы и состава мембран [13].

В таблице приведены результаты анализа размеров клеточных форм методом микроскопии.

Средние размеры клеточных форм бактерий *B. subtilis* в ФР и растворах сахарозы

Показатели	Клетки <i>B. subtilis</i> в ФР	Протопласты		
		ФР	20%-ная сахароза	30%-ная сахароза
Размеры, мкм	1–3	6,0	4,5	3,5
Площадь (S , мкм ²)	11,0	113,0	63,6	38,5
Объем (V , мкм ³)	14,6	113,0	47,7	22,4
S/V , мкм ⁻¹	4,67	1,0	1,33	0,81

Поступление химических веществ в клетку и эффективность дыхания бактерий зависят от отношения площади поверхности (S) к объему (V). Для клеток *B. subtilis* в ГС величина $(S/V)_{\text{кл}} = 14/3$, для их протопластов $(S/V)_{\text{прот}} = 4/3$.

Это означает, что эффективность дыхания протопластов бактерий с увеличением их объема снижается в 3–4 раза по сравнению с клетками и соответственно увеличивается теплопродукция протопластов, что согласуется с наблюдаемым изменением их тепловыделения (рис. 5).

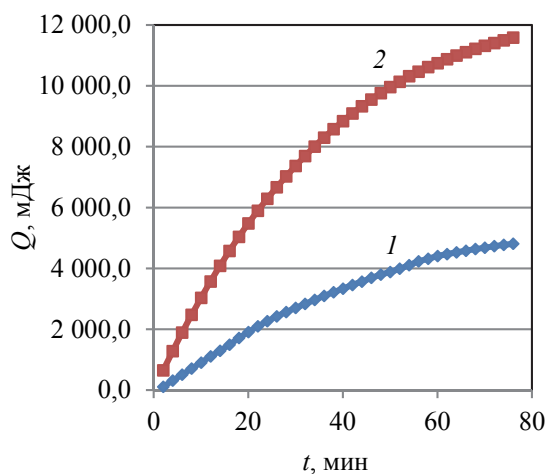


Рис. 5. Тепловыделение клеток и протопластов бактерий *B. subtilis* в ГС. $N = 10^7$ кл./мл:
1 – клетки; 2 – протопласты

Рост тепловыделения протопластов по сравнению с клетками указывает на их переход в стрессовое состояние.

Увеличение размеров протопластов может приводить к снижению выработки в них АТФ из-за растяжения мембраны и смещения переносчиков электронов относительно друг друга.

На рис. 6 приведены результаты биолюминесцентного анализа содержания АТФ в клетках и протопластах.

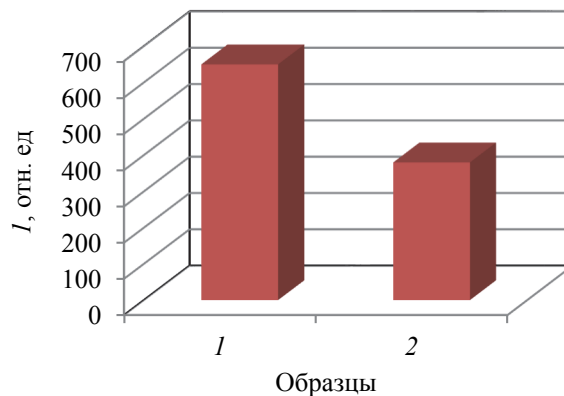


Рис. 6. Интенсивность биолюминесценции клеток *B. subtilis* (1) и их протопластов (2)

Как видно из рис. 6, интенсивность биолюминесценции клеток выше, чем протопластов в 1,7 раза. Поскольку интенсивность биолюминесценции пропорциональна содержанию АТФ, то снижение уровня АТФ в протопластах по сравнению с клетками может быть связано с разобщением дыхания и фосфорилирования в результате деформации бактоплазматической мембраны при увеличении размеров протопластов.

На рис. 7 приведены результаты анализа осмоллиза протопластов в свободном и иммобилизованном в 0,7%-ном и 2%-ном питательном агаре состоянии при помещении их в ФР.

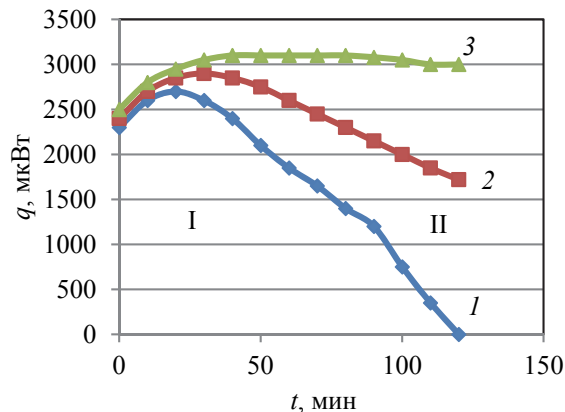


Рис. 7. Изменение мощности тепловыделения протопластов *B. subtilis*:

1 – протопласты в ФР; 2 – протопласты в 0,7%-ном агаре; 3 – протопласты в 2%-ном агаре

После осаждения протопластов центрифугированием и перевода в ФР их разрушение по данным метода микрокалориметрии наблюдается в течение 2 ч (рис. 7, 1). При этом выделяются две стадии – медленного (I) и быстрого (II) снижения тепловыделения.

С позиции учения о стрессе и его 2-стадийности [9] медленная стадия может отражать протекание репарационных процессов и противодействие протопластов внешнему воздействию, а быстрая стадия – характеризует дистрессовое состояние протопластов и их разрушение.

Анализ кинетики изменения тепловыделения протопластов, иммобилизованных в 0,7%-ном агаре, показывает (рис. 7, 2), что их устойчивость возрастает в 1,5–2 раза по сравнению с ФР, но недостаточна для сдерживания их внутреннего осмотического давления.

Агар-агар представляет собой смесь линейного полисахарида агарозы и разветвленного полисахарида амилопектина с их примерным процентным содержанием 70:30. Застывание агара при температуре ниже 45°C вызывает образование крупноячеистой, связанной водородными связями, обратимой сетки физического геля, через поры которой могут проникать вещества с молекулярной массой в несколько сотен килодальтон.

Повышение концентрации агара до 2% приводит к стабилизации тепловыделения протопластов (рис. 7, 3). Сеточная структура агара ограничивает рост размеров протопластов. Это снижает уровень стресса и уменьшает тепловыделение иммобилизованных протопластов.

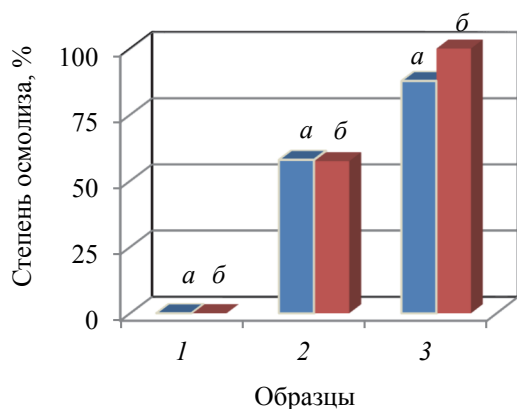


Рис. 8. Степень осмозиса протопластов бактерий *B. subtilis* в ФР от времени наблюдения по данным биолуминесценции (а) и биокалориметрии (б): 1 – 0; 2 – 60 мин; 3 – 120 мин

На рис. 8 приведены результаты определения степени осмозиса протопластов в физиологическом растворе по данным методов биолуминесценции и биокалориметрии.

Оба метода дали хорошо совпадающие результаты. По данным биокалориметрии за время

наблюдения 60 мин была достигнута степень осмозиса в ФР – 42,56%, а по данным биолуминесценции – 42,04%. После 120 мин осмозиса биокалориметрия показала 100% разрушение протопластов, биолуминесценция – 87,8%.

Несовпадение результатов анализа при длительном времени осмозиса протопластов связано с тем, что метод биолуминесценции является более чувствительным, чем метод биокалориметрии и позволяет определять минимальные концентрации бактерий на уровне 10^4 кл/мл в реальном времени, тогда как метод биокалориметрии – 10^5 кл/мл за 10–20 мин. Вместе с тем метод биолуминесценции относится к разрушающим реагентным методам контроля, тогда как метод биокалориметрии – к неразрушающим безреагентным и позволяет записывать кинетику осмозиса.

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что протопласты сохраняют осмоустойчивость в иммобилизованном состоянии в 2%-ном агаре в отсутствие гипертонической среды и они могут быть использованы в биоаналитике не только для биотестирования, но и для биосенсорного анализа токсичных веществ в водных средах.

Заключение. Использование микроорганизмов в клеточной биоаналитике является перспективным направлением экологической биотехнологии, позволяющим быстро и дешево определять разнообразные опасные вещества в окружающей среде.

Протопласты, как формы Гр+ бактерий, лишенные клеточной стенки, обладают на 1–2 порядка более высокой чувствительностью к вредным веществам, чем клетки, что обеспечивает возможность их раннего обнаружения в водных средах методом биотестирования. Вместе с тем многие свойства протопластов бактерий остаются до настоящего времени слабоизученными по сравнению с клетками.

В данной работе проведен анализ осмоустойчивости протопластов бактерий *B. subtilis* в свободном и связанном состояниях с целью выяснения возможности замены гипертонической жидкой среды на гелевое окружение для использования протопластов не только при биотестировании сред, но и в составе биосенсоров.

Проведенный анализ осмоустойчивости протопластов показал, что удаление клеточной стенки бактерий приводит к изменению формы клеток с палочковидной на сферическую и росту размеров протопластов бактерий в 1,5–2 раза по сравнению с клетками в зависимости от содержания сахарозы в среде как регулятора осмотического давления. Увеличение размеров протопластов в ГС (20%-ная сахароза) уменьшает соотношение их площади поверхности к объему (S/V) в 3–4 раза по сравнению с клетками, что

снижает эффективность транспортных и энергетических процессов в протопластах.

Протопластирование клеток с низким содержанием сахарозы во внешней среде сопровождалось стадиями быстрого и медленного увеличения светорассеивания, сменявшегося его падением. Максимальный рост светорассеивания протопластов наблюдался для 20%-ных растворов сахарозы, когда их внутреннее осмотическое давление было уравновешено внешним осмотическим давлением среды и степень осмолиза протопластов была минимальна.

Уменьшение концентрации сахарозы ниже 20% вызывало падение уровня светорассеивания среды за счет роста осмолиза протопластов и снижения их концентрации.

Увеличение концентрации осморегулятора с 20 до 30% приводило к снижению светорассеивания протопластов за счет их сжатия.

Метод светорассеивания удобен для анализа состояния протопластов в жидких средах, но не способен характеризовать их поведение в иммобилизованном состоянии в составе гелей.

Для этого был использован метод биокалориметрии, который позволяет анализировать поведение протопластов в свободном и связанном состояниях.

Биокалориметрический анализ клеток и протопластов в ГС показал, что уровень тепловыделения протопластов в 3–4 раза выше, чем у клеток. Это говорит о снижении эффективности энергетических процессов протопластов, связанном с увеличением их размеров и уменьше-

нием соотношения (S/V) в 3–4 раза по сравнению с клетками. Все это указывает на то, что удаление клеточной стенки у протопластов переводит их в стрессовое состояние.

На кривой изменения мощности тепловыделения протопластов при их осмолизе в физиологическом растворе выделяется медленная и быстрая стадии, которые можно объяснить с точки зрения теории стресса Селье переходом из стрессового в дистрессовое состояние. При нахождении протопластов в стрессовом состоянии они борются за выживание, что приводит к медленному изменению тепловыделения образцов. В дистрессовом состоянии, когда ресурсы для борьбы исчерпаны, наблюдается быстрая стадия уменьшения тепловыделения протопластов.

Анализ осмолиза протопластов в ФР методами биокалориметрии и биолюминесценции показал, что они дают хорошо совпадающие результаты, что позволяет характеризовать биоэнергетику протопластов с разных сторон.

Перевод протопластов в гелевое окружение в составе 0,7% агара повышает их осмоустойчивость в 1,5–2 раза по сравнению с ФР, но не защищает их полностью от осмолиза, и уровень тепловыделения образцов снижается со временем. Повышение концентрации агара до 2% обеспечивает высокий уровень выхода протопластов в иммобилизованном состоянии и сохранение их жизнеспособности в отсутствии гипертонической среды. Это позволяет использовать протопласты в составе биосенсорных устройств для анализа безопасности окружающей среды.

Список литературы

1. Юркова И. Л. Биоаналитика. Минск: БГУ, 2017. 359 с.
2. Тернер Э., Карубе И., Уилсон Дж. Биосенсоры: основы и приложения. М.: Мир, 1992. 614 с.
3. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование / под ред. О. П. Мелехова, Е. И. Сарapultцева. М.: Академия, 2010. 288 с.
4. Ферментные биосенсоры для экспресс-анализа содержания глюкозы, этанола и крахмала в ферментационных средах / А. Е. Китова [и др.] // Микробные биокатализаторы и перспективы развития ферментных технологий в перерабатывающих отраслях АПК. М.: Пищепромиздат, 2004. С. 255–262.
5. Фармацевтическая биотехнология / под ред. Д. В. Моисеева. Витебск: ВГМУ, 2019. 293 с.
6. Fedorova G. I. Properties of bacterial protoplasts and spheroplasts // Bull. Exp. Biol. Med. 1969. No. 68. P. 66–69.
7. A role of latent, difficultly cultivated or non-cultivated persistent bacteria in human pathology / I. V. Eliseeva [et al.] // Annals of Mechnikov's Institute. 2006. No. 1. P. 12–46.
8. Яковенко К. Н., Троицкий Н. А. Протопласты микроорганизмов. Минск: Наука и техника, 1985. 160 с.
9. Игнатенко А. В. Биокалориметрический анализ безопасности водных сред с помощью протопластов бактерий // Биотехнология: взгляд в будущее: материалы III Междунар. науч.-практ. конф.: Ставрополь, 28 апр. 2017 г. Ставрополь, 2017. С. 267–271.
10. Иммобилизованные клетки и ферменты. Методы / под ред. Дж. Вудворда. М.: Мир, 1988. 215 с.
11. Игнатенко А. В. Микробиологические методы контроля качества пищевых продуктов. Минск: БГТУ, 2015. Ч. 2. 202 с.
12. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Альянс, 2004. 424 с.
13. Биофизика / В. Ф. Антонов [и др.]. М.: Владос, 1999. 288 с.

References

1. Yurkova I. L. *Bioanalitika* [Bioanalytics]. Minsk, BGU Publ., 2017. 359 p. (In Russian).
2. Terner A., Karube I., Uilson Dzh. *Biosensory: osnovy i prilozheniya* [Biosensors: Fundamentals and Applications]. Moscow, Mir Publ., 1992. 614 p. (In Russian).
3. *Biologicheskiy kontrol' okruzhayushchey sredy: bioindikatsiya i biotestirovaniye* [Biological control of the environment: bioindication and biotesting]. Edit. by O. P. Melekhov, E. I. Sarapul'cev. Moscow, Akademiya Publ., 2010. 288 p. (In Russian).
4. Kitova A. E., Alferov V. A., Ponamoreva O. N., Kuzmichev A. V., Ezhkov A. A., Arsen'ev D. V., Reshetilov A. N. Enzyme biosensors for express analysis of glucose, ethanol and starch content in fermentation media. *Mikrobnyye biokatalizatory i perspektivy razvitiya fermentnykh tekhnologiy v pererabatyvayushchikh otraslyakh APK* [Microbial biocatalysts and prospects for the development of enzyme technologies in the processing industries of agriculture]. Moscow, Pishchepromizdat Publ., 2004, pp. 255–262 (In Russian).
5. *Farmatsevticheskaya biotekhnologiya* [Pharmaceutical biotechnology]. Edit. by D. V. Moiseev. Vitebsk, VGMU Publ., 2019. 293 p. (In Russian).
6. Fedorova G. I. Properties of bacterial protoplasts and spheroplasts. *Bull. Exp. Biol. Med.*, 1969, no. 68, pp. 66–69.
7. Eliseeva I. V., Babich E. M., Volyanskij Yu. L., Sklyar N. I., Belozerskij V. I. A role of latent, difficultly cultivated or non-cultivated persistent bacteria in human pathology. *Annals of Mechnikov's Institute*, 2006, no. 1, pp. 12–46.
8. Yakovenko K. N., Troickiy N. A. *Protoplasty mikroorganizmov* [Protoplasts of microorganisms]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1985. 160 p. (In Russian).
9. Ignatenko A. V. Bio-calorimetric analysis of the safety of aquatic environments using bacterial protolayers. *Biotehnologiya: vzglyad v budushchee: materialy III Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Biotechnology: a look into the future: materials of the III International scientific and practical conference]. Stavropol', 2017, pp. 267–271 (In Russian).
10. *Immobilizovannyye kletki i fermenty. Metody* [Immobilized cells and enzymes. Methods]. Edit. by J. Woodward. Moscow, Mir Publ., 1988. 215 p. (In Russian).
11. Ignatenko A. V. *Mikrobiologicheskiye metody kontrolya kachestva pishchevykh produktov* [Microbiological methods of food quality control], Minsk, BSTU Publ., 2015. Part 2. 202 p. (In Russian).
12. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoy khimii* [Colloidal chemistry]. Moscow, Al'yans Publ., 2004. 424 p. (In Russian).
13. Antonov V. F., Chernysh A. M., Pasechnik V. I., Voznesenskij S. A., Kozlova E. K. *Biofizika* [Biophysics]. Moscow, Vldos Publ., 1999. 288 p. (In Russian).

Информация об авторе

Игнатенко Аркадий Васильевич – кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Information about the author

Ignatenko Arkadiy Vasil'yevich – PhD (Biology), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ignatenko_av@tut.by

Поступила 24.11.2021

УДК 628.355

С. О. Лукашевич, Р. М. Маркевич
Белорусский государственный технологический университет

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА (ОБЗОР)

Способы и технологии, рассмотренные в обзоре литературных источников, относятся к области очистки промышленных сточных вод, в частности к методам очистки сточных вод, образующихся при производстве пива. Пивоваренная промышленность является одним из самых больших потребителей свежей воды на производственные нужды, а образующиеся сточные воды характеризуются высоким уровнем содержания органических загрязняющих веществ и требуют повышенного внимания к их удалению перед сбросом очищенных сточных вод в окружающую среду.

Целью данной работы является обзор способов очистки сточных вод пивного производства, в основе которых лежит технология биологического удаления загрязняющих веществ. Обзор фокусируется на ключевых вопросах: водопотребление пивоваренной промышленности, количество и состав образующихся сточных вод, их экологическое воздействие, традиционные способы очистки сточных вод, а также современные направления развития данной области.

В обзоре описаны основные конструктивные особенности различных биореакторов, принципы очистки, положенные в основу их работы, и отмечено, насколько эффективно данные биореакторы могут быть использованы для очистки сточных вод пивного производства.

Ключевые слова: сточные воды, гранулированный активный ил, пивное производство, химическая потребность в кислороде, анаэробно-аэробный метод очистки, UASB-реактор, SBR-реактор.

Для цитирования: Лукашевич С. О., Маркевич Р. М. Биологическая очистка сточных вод пивного производства // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 66–79.

S. O. Lukashevich, R. M. Markevich
Belarusian State Technological University

BIOLOGICAL TREATMENT OF BREWERY WASTEWATER (OVERVIEW)

This literature review considers methods and techniques for industrial wastewater treatment, particular for wastewater generating in beer processing. Beer production are one of the largest users of fresh water for processing needs and the resulting wastewater is characterized by high level of organic pollutants content and require higher attention for remediation before discharge to environment.

This paper aims to review methods of brewery wastewater treatment based on biological pollutants removal technology. The review focuses on some key issues: water consumption and wastewater generation, its quantity and composition, the environmental impact, traditional wastewater treatment methods as well as modern directions of development in this area.

It is described the main constructive features of various bioreactors, the underlying principles of their work. It is noted how efficiently these bioreactors can be utilized for treating brewery wastewater.

Key words: waste water, granulated activated sludge, brewery production, chemical oxygen demand, anaerobic-aerobic treatment method, UASB-reactor, SBR-reactor.

For citation: Lukashevich S. O., Markevich R. M. Biological treatment of brewery wastewater. *Proceeding of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 66–79 (In Russian).

Введение. Пивоваренная промышленность составляет важный экономический сегмент любой страны. По потреблению среди напитков пиво занимает пятое место в мире после чая, газированных напитков, молока и кофе [1].

Пивоварение – многостадийное производство, которое сопровождается образованием загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду – воздух, воду и почву.

Загрязняющими компонентами сточных вод являются побочные продукты (например, отработанное зерно от затирания, избыточная масса дрожжей и т. д.). Кроме того, сточные воды образуются при мойке резервуаров, бутылок, машин и производственных помещений. Следует отметить, что сточные воды отдельных стадий процесса изменчивы. Например, при мойке бутылок образуются большие объемы сточных

вод, но они вносят лишь незначительную часть от общего содержания органических веществ в сточных водах, сбрасываемых в процессе пивоварения. С другой стороны, сточные воды процессов брожения и фильтрования вносят 97% биологической потребности в кислороде (БПК), но, как правило, образуются в небольшом количестве, составляя около 3% от общего объема сточных вод [2].

Количество образующихся сточных вод зависит от потребления воды на производственные нужды. Как правило, расход воды на объем произведенного пива составляет около 6–9 м³ на 1 м³ производимого пива, однако количество образующихся сточных вод может составлять от 1 до 3 м³/м³, поскольку часть воды входит в готовый продукт, утилизируется с побочными продуктами и теряется при испарении [3].

В странах с интенсивной эксплуатацией природных ресурсов, например в Китае, потребление пресной воды составляет 10–40 м³ на 1 м³ производимого пива и образуется 7–35 м³ сточных вод [4].

Источниками образования сточных вод на пивоваренных заводах являются различные производственные подразделения, сточные воды которых поступают в общезаводскую канализацию [5]: отделение приготовления сусле; бродительное отделение; отделение варочного цеха; отделение фильтрации; отделение наполнения; моечное отделение; отделение котельной, компрессорной; отделение транспортного цеха; туалеты, душевые, столовая.

Наиболее существенная часть в водном балансе пивоваренных заводов приходится на теплообменные воды. Вода для целей охлаждения может быть использована однократно, но может рециркулировать. Обратная система требует межоперационного охлаждения воды, но более выгодна в отношении расхода воды, а при недостатке свежей воды необходима [6].

Сброс сточных вод пивоваренного производства в водные объекты без предварительной очистки приводит к явлению эвтрофикации водоемов и, как следствие, к снижению растворенного кислорода и прозрачности воды, появлению неприятного запаха, увеличению расходов на водоподготовку, а также к подкислению воды и нарушению пищевых цепей (явление ацидофикации) [7].

Таким образом, сброс неочищенных (или частично очищенных) сточных вод пивоваренных заводов в водные объекты может представлять потенциально серьезную проблему их загрязнения. По мере того как ужесточаются требования по сбросу сточных вод, призыв к повторному использованию воды и поиску новых решений в области очистки сточных вод набирает обороты.

Задачей данного обзора является рассмотрение состава сточных вод пивного производства, анализ существующих и развивающихся методов очистки данного вида сточных вод, обсуждение результатов лабораторных и полномасштабных исследований в этом направлении.

Основная часть. *Состав сточных вод.* Состав сточных вод пивного производства может значительно колебаться, так как он зависит от различных процессов, которые имеют место при производстве пива [3].

Одним из важных факторов, определяющих состав сточных вод, являются потери пива, которые могут составлять от 8 до 15% и значительно увеличивают концентрацию загрязняющих веществ в сточных водах [8].

Источниками загрязняющих компонентов сточных вод пивоваренных заводов являются [9–11]:

- остатки сусле и пива;
- промывная вода;
- сточные воды, содержащие взвеси;
- сточные воды, содержащие остатки хмеля;
- сточные воды со станции СІР (Cleaning in Place, т. е. безразборная мойка);
- темные щелочные сточные воды из поливинилпирролидинового фильтра;
- сточные воды, содержащие кизельгур;
- щелочные ополоски;
- отработанный раствор из бутыломоечной машины с нерастворенными твердыми веществами, такими как бумажная пульпа от этикеток, шлам и прочие загрязнения;
- растворимые вещества, такие как клей, едкий натр, соли металлов;
- следы масел, жиров, средства для смазывания ленты транспортера;
- остатки пива из возвратных бутылок, бочек и кегов, смывы остатков пива из разливочного аппарата.

Сточные воды пивного производства можно отнести к разряду концентрированных. Наиболее загрязненные сточные воды получают от замачивания зерна, экстракции хмеля, промывки фильтромассы, отмывки дрожжей. По объему они составляют около 27% от всех сточных вод. Дрожжевые отделения пивоваренных заводов дают менее загрязненные сточные воды [9].

Большая часть сточных вод пивоваренных заводов поступает в результате операций по очистке и содержит щелочные моющие средства (каустическая сода), дезинфицирующие средства, кислоты (фосфорная, азотная) и отходы процесса пивоварения. Так как в общий сток регулярно попадают моечные воды из установок СІР, рН загрязненных сточных вод колеблется в диапазоне 5–9 [10].

Сточные воды пивоваренных заводов, охлаждающиеся в охлаждающих и моечных установках, имеют высокие показатели химической потребности в кислороде (ХПК), но они малотоксичны [12]. Сточные воды бутылкомоечных отделений пивзавода образуются в удельном количестве 3 дм³ на 1 дм³ вместимости бутылки и характеризуются БПК₅ 280–310 мг О₂/дм³ [9].

Содержание азота и фосфора в основном зависит от способа обращения с сырьем и количества отработанных дрожжей, присутствующих в сточных водах. Высокое содержание фосфора также может быть результатом использования химикатов в установке СР [3]. Органические компоненты в сточных водах пивного производства, как правило, легко поддаются биологическому удалению и в основном состоят из сахаров, растворимого крахмала, этанола, летучих жирных кислот и т. д. Соотношение БПК_{полн}/ХПК составляет от 0,6 до 0,7. Эти показатели благоприятны для процессов биологической очистки [3]. Сточные воды обычно имеют температуру от 25 до 38°С, но иногда могут наблюдаться гораздо более высокие температуры [8].

На основании данных различных источников [12–19] в таблице приведены интервалы, в которых могут находиться показатели загрязнения сточных вод отделений пивного производства. В общем случае количество сточных вод, концентрация загрязнений зависят от принятой на данном предприятии технологии производства пива.

Биологические способы очистки. При планировании постройки очистных сооружений на пивоваренном производстве необходимо учитывать как экологические, так и социальноэкономические факторы. Процесс производства пива относится к периодическим производствам, поэтому для него характерны так называемые «залповые выбросы», когда концентрация загрязнений и количество сточных вод подвержены существенным колебаниям во времени [9]. Основная цель – выбрать технологию, достаточно гибкую, чтобы справляться с колебаниями нагрузок по

органическим веществам и другим характеристикам сточных вод, поддерживая при этом как можно более низкие капитальные и эксплуатационные затраты [20].

Сточные воды пивоварения содержат главным образом органические загрязнения в высоких концентрациях (ХПК до 5–7 тыс. мг/дм³). Биологическая очистка таких сточных вод традиционными аэробными методами с использованием аэротенков или биофильтров имеет ряд недостатков [12, 21, 22]:

- необходимость разбавления, что ведет к увеличению объемов перерабатываемой воды и очистных сооружений, потребляемой технологической воды, энергозатрат на прокачивание сточных вод;

- высокие энергозатраты на аэрацию сточных вод (до 70–80% совокупных энергозатрат на очистку);

- образование вторичного отхода – избытка биомассы (активного ила, биопленки), утилизация или захоронение которого также является экологической проблемой;

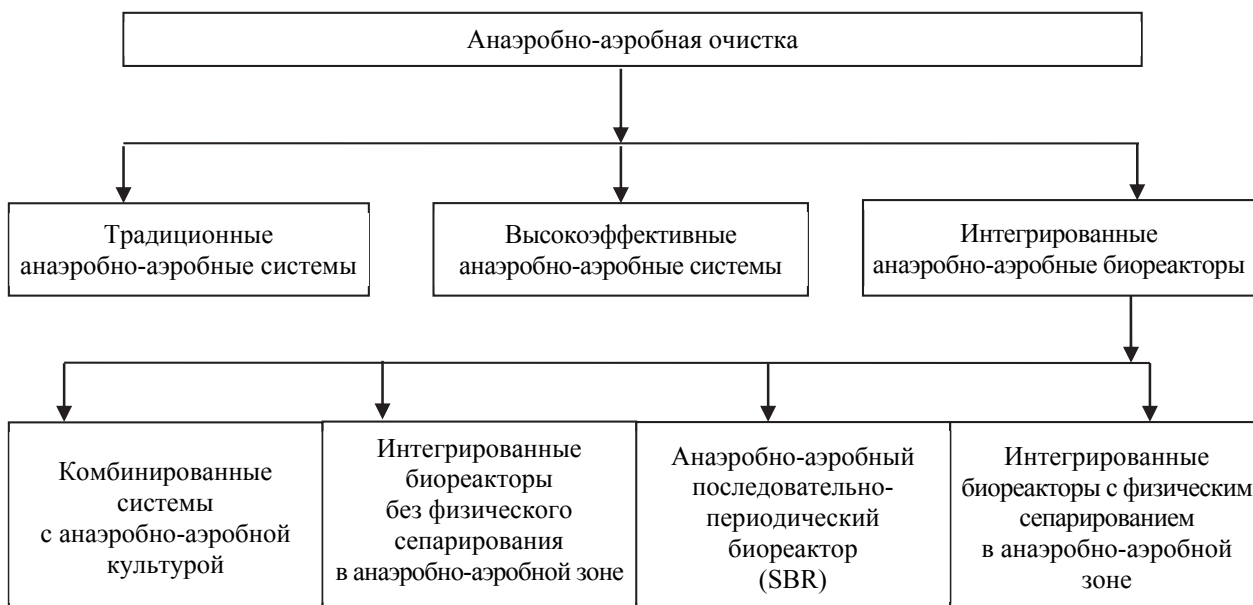
- необходимость введения дополнительных количеств биогенных элементов в случае их дефицита в перерабатываемом потоке, при этом их несбалансированное добавление приводит к дополнительному загрязнению окружающей среды;

- сложность обеспечения требуемых нормативов содержания остаточных загрязнений в случае очистки без разбавления сточных вод, особенно в условиях холодного климата и низкой способности к самоочищению природных экосистем.

Несмотря на отмеченные недостатки, аэробная очистка успешно применяется для очистки сточных вод пивоваренных заводов, однако в последнее время анаэробные системы стали более привлекательным вариантом [20]. При сбросе очищенных сточных вод в поверхностные водоемы наилучшим решением считается анаэробная предварительная очистка в сочетании с последующей дополнительной аэробной стадией для удаления загрязняющих веществ [3].

Показатели загрязнения сточных вод отделений пивного производства

Показатель	Значение показателя для обще-заводского потока	Значение показателя для отделений			
		замачивания зерна, экстракции хмеля, отмывки фильтромассы	дрожжевого	бродильного	моечного, розлива продукции
ХПК, мг О ₂ /дм ³	680–90 000	22 500–32 500	2000–5000	1030–1370	150–550
БПК ₅ , мг О ₂ /дм ³	1100–65 000	5000–10 000	1200–3000	850–1000	280–310
рН	3,5–10,0	3,2–3,9	4,0–7,2	4,2–4,9	5,0–9,0
Азот по Кьельдалю, мг/дм ³	110–210	–	60–250	320–450	–
Азот аммонийный, мг/дм ³	18–22	–	–	–	–
Фосфор общий, мг/дм ³	50–124	144–216	100	–	–
Взвешенные вещества, г/дм ³	5–8	10–15	0,5–2,0	0,75	0,09–0,2
Сульфаты, мг/дм ³	20–50	–	–	–	–



Типы интегрированных анаэробно-аэробных систем

При очистке сточных вод пивоваренных заводов анаэробная и аэробная обработки часто сочетаются. Как показано на рисунке, существует четыре типа интегрированных анаэробно-аэробных биореакторов [21].

Преимущества интегрированных анаэробно-аэробных биореакторов следующие [23]: во-первых, в анаэробном реакторе основная часть ХПК (70–85%) преобразуется в небольшом объеме биореактора в биогаз, который может успешно послужить в качестве замены ископаемого топлива в котельных пивоварни или как источник для выработки электроэнергии; во-вторых, на этапе последующей аэробной (или кислородной) обработки удаляется до 98% ХПК и биогенных элементов. Кроме того, несомненными преимуществами комбинированной анаэробно-аэробной очистки сточных вод пивоваренного завода по сравнению с полной аэробной являются положительный энергетический баланс, уменьшение образования осадка и незначительные площади очистных сооружений [21]. Недавняя разработка башенных анаэробных (например, с внутренней циркуляцией) и аэробных (например, эрлифтных) реакторов позволяет создавать чрезвычайно компактные конструкции очистных сооружений, при этом отвечающие строгим требованиям к качеству сбрасываемых вод [20].

Есть сообщения, что используя высокопроизводительные анаэробные реакторы, такие как анаэробный последовательный реактор периодического действия (AnSBR), реактор с восходящим потоком через слой анаэробного ила (UASB), анаэробный реактор с перегородками и слоем гранулированного ила (GRABBR), анаэробный

реактор с псевдооживленным слоем (AnFB), успешно очищают сточные воды пивоваренных заводов и получают удовлетворительное снижение ХПК [17, 24, 25]. Рассмотрим некоторые из них.

AnSBR. Анаэробный последовательный реактор периодического действия – это относительно недавно разработанная технология очистки сточных вод, которая была тщательно изучена благодаря своим преимуществам [8]:

- отсутствие засоров по сравнению с реакторами с неподвижным слоем (FBR);
- высокая эффективность как удаления ХПК, так и получения биогаза;
- отсутствие первичных и вторичных отстойников;
- гибкий контроль и т. д.

Последовательность процессов в AnSBR-реакторе следующая: в ходе фазы 1 (заполнения), входной поток направляется в реактор, где в свою очередь смешивается с биомассой, которая осталась от предыдущего цикла. Подача сточных вод может осуществляться в состоянии покоя либо при простом перемешивании. Фаза 2 (реакции) SBR-реакторов может организовываться различным образом (в аэробных, анаэробных условиях, с чередованием анаэробной, аноксидной и аэробных зон и т. д.). В данном случае для реактора AnSBR используется анаэробный резервуар. В конце фазы 3 (седиментации) производится выгрузка (фаза 4) очищенных сточных вод, избыточный активный ил отводится, а оставшийся готовится к новому циклу [26]. Испытание AnSBR-реактора с использованием гранулированного активного ила [8] показало хорошую степень удаления ХПК (90%) при средней нагрузке по ХПК 1,5–5,0 кг/(м³·сут);

кроме того, в процессе образовывался дополнительный источник энергии – биогаз (в количестве $2,4 \text{ дм}^3/(\text{дм}^3 \cdot \text{сут})$) с содержанием метана 50–80%.

Таким образом, анаэробный последовательный реактор периодического действия является потенциальной альтернативной технологией очистки сточных вод пивоваренных заводов.

UASB. Наиболее распространенной системой, применяемой на пивоваренных заводах, являются реакторы типа UASB с восходящим потоком сточных вод через слой анаэробного ила, в которых анаэробный ил присутствует в гранулированной форме, а сточные воды перекачиваются снизу-вверх в вертикальном резервуаре [27]. Сепаратор в верхней части реактора UASB служит для отделения биомассы от биогаза и сточных вод [20].

Реактор UASB эффективен при высоких концентрациях ХПК $> 2000 \text{ мг/дм}^3$ при средней нагрузке по ХПК $10 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ [28]. На 1 кг снижаемого ХПК образуется около $0,4\text{--}0,5 \text{ м}^3$ (н. у.) биогаза, который имеет в составе 70–85% метана CH_4 , 15–30% углекислого газа CO_2 и следовые количества H_2S [29].

Системы предварительной очистки сточных вод UASB представляют собой проверенную устойчивую технологию для снижения нагрузки по загрязняющим веществам в сточных водах пивоваренного завода, однако сообщается, что процесс анаэробной очистки, в т. ч. и в реакторе UASB, имеет низкую эффективность удаления соединений азота и фосфора, поскольку в системе не образуется больших количеств ила [28, 30–32]. Таким образом, для полного удаления этих биогенных элементов в крупномасштабных установках UASB требуются дальнейшие исследования. Также UASB-реактор малоэффективен при низких нагрузках по ХПК (ниже 2000 мг/дм^3) [32]. Другими словами, производительность рассматриваемого в настоящее время UASB-реактора может быть улучшена [17].

Частично приведенные недостатки UASB-реактора могут быть решены в его модификации – реакторе с расширяющимся слоем активного ила (EGSB), который отличается более высокой скоростью пропускания восходящего потока сточных вод. Интенсификация гидравлического перемешивания способствует диспергированию гранулированного слоя и лучшему контакту гранул со сточными водами. Высокая скорость потока достигается за счет конструктивных особенностей реакторов EGSB (в виде высоких узких колонн) или за счет включения в схему рециркуляции потока [33, 34].

GRABBR. Основная масса органических веществ может быть удалена в анаэробном реакторе. Однако если промышленные сточные воды богаты соединениями азота, только небольшая

часть органического азота будет преобразована в аммонийный на потребности клеток. Оставшийся аммоний в сточных водах после анаэробного процесса может быть нитрифицирован при последующей аэробной очистке. В этом случае требуется установка денитрификации и часто внешний источник углерода для полного удаления азота, поскольку сточные воды из аэробной установки, вероятно, будут содержать недостаточное количество углерода для достижения полной денитрификации [31].

Объединение процессов денитрификации и метаногенеза в одном реакторе является методом, альтернативным традиционной схеме очистки. Большинство исследований по комбинированной денитрификации и метаногенезу проводилось в реакторах с полным перешиванием. Чтобы уменьшить ингибирование нитратами метаногенеза, были исследованы двухступенчатые анаэробные системы, однако и они не были лишены недостатков [35].

Считается, что GRABBR может оказаться более подходящей системой для комбинированного удаления углерод- и азотсодержащих загрязнений в одной анаэробной установке, чем традиционные анаэробные биореакторы, в основном из-за наличия поршневого протока, разделения фаз и характеристик гранулированного слоя [31].

Реактор с перегородками и гранулированным слоем (GRABBR), который представляет собой поршневой проточный многофазный биореактор, сочетающий в себе свойства анаэробного реактора с перегородками (ABR) и системы анаэробного гранулированного слоя.

GRABBR-реактор был испытан на сточных водах пивного производства [31]. В этом исследовании в GRABBR-реакторе было достигнуто полное удаление нитратов, эффективность снижения ХПК составила от 97 до 98% при нагрузках органических веществ и оксида азота $3,57 \text{ кг ХПК}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ и $0,04\text{--}0,05 \text{ кг NOx-N}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ соответственно. Последующее использование аэробной установки второй ступени позволило удалить оставшийся углерод органических соединений и достигнуть общей эффективности снижения ХПК более 99%.

AnFB. Анаэробные реакторы с псевдооживленным слоем являются реакторами башенного типа, в которых поток жидкости направлен снизу вверх. Частицы активного ила увлекаются сточными водами вверх, таким образом создается суспендированный слой. Для увеличения концентрации биомассы и площади контакта активного ила со сточными водами часто используются носители (например, цеолит).

Таким образом, положительными чертами реакторов с псевдооживленным слоем являются

высокая концентрация биомассы и скорость массообмена, устойчивость к динамической нагрузке вследствие высокого времени удержания биомассы (до 72 ч), низкий прирост биомассы. Один из главных недостатков – затраты энергии на поддержание псевдооживленного слоя [36].

Исследование очистки сточных вод пивного производства [25] показало тенденцию к увеличению снятия ХПК с увеличением скорости подаваемых сточных вод, что связано с повышением массообмена при большей турбулентности потока. Однако эффект увеличения снятия ХПК при повышении скорости потока не был значительным из-за гашения турбулентности по высоте псевдооживленного слоя. При увеличении скорости потока сточных вод с 1 до 4 см/с снятие ХПК увеличилось только на 15%.

Наряду с явными преимуществами анаэробной очистки существуют проблемы, связанные с запуском и функционированием анаэробных реакторов. Многостадийный анаэробный процесс осуществляется консорциумом неидентифицированных и взаимозависимых микроорганизмов, что делает процесс нестабильным и затрудняет мониторинг и регулирование. Ситуация усложняется сложным и непостоянным составом сточных вод пивоваренных заводов, низким рН и высокой нагрузкой по органическим веществам [28].

Ранее было продемонстрировано, что анаэробные системы, такие как реакторы с восходящим потоком через слой анаэробного ила (UASB), анаэробные последовательные реакторы периодического действия (AnSBR) и реакторы со слоем гранулированного ила (GRABBR), являются надежными технологиями, которые обеспечивают высокую эффективность удаления органического углерода и дополнительно дают возможность рекуперации энергии за счет вырабатываемого биогаза.

Тем не менее очищенные сточные воды в анаэробных процессах содержат остаточные загрязнения, которые требуют дополнительной очистки перед сбросом в окружающую среду.

Обычно биологическая очистка сточных вод пивоваренных заводов включает комбинацию анаэробных и аэробных процессов [20]. Как традиционные системы с активным илом (CAS), так и последовательные реакторы периодического действия (SBR) можно использовать для аэробной очистки и доочистки сточных вод [21, 37].

Среди различных методов аэробной доочистки использование аэробного гранулированного ила (AGS) считается многообещающей и конкурентоспособной технологией. В течение последнего десятилетия доказана осуществимость данной технологии по отношению к

очистке разнообразных промышленных сточных вод из-за малой занимаемой площади и высокой эффективности удаления питательных веществ [22, 38, 39].

Различные исследования показали, что аэробный гранулированный ил может успешно культивироваться в реакторе типа SBR на подпитке из сточных вод пивного производства и активно удалять соединения углерода и азота [37–40]. В этих исследованиях изучалась возможность получения гранулированного активного ила, а также его устойчивость к низким рН сточных вод и различным нагрузкам.

После окончания процесса гранулирования была достигнута высокая и стабильная эффективность удаления ХПК (88,7%) и азота аммонийного (88,9%) при продолжительности цикла 6 ч. Среднее значение ХПК в очищенных сточных водах составило 212 мг/дм³, а концентрация ионов аммония в среднем менее 14,4 мг/дм³. Удаление азота происходило за счет нитрификации и одновременной денитрификации во внутреннем ядре гранул [37].

Для гранулированного активного ила испытывались различные нагрузки при следующих соотношениях элементов: 100C:10N:1P и 100C:6N:1P. Степень удаления углерода органических соединений не зависела от нагрузки (в выбранном диапазоне) и для обоих случаев соотношения элементов составила 80–85%. Степень удаления общего азота была выше в случае меньшей нагрузки по азоту, т. е. 100C:6N:1P. Однако содержание общего фосфора на выходе составляло 14 мг/дм³, что не соответствовало требованиям законодательства Канады (менее 10 мг/дм³) [40].

В исследовании [41] сравнивались два различных режима аэрации – периодическая аэрация с чередованием аноксидных условий и непрерывная аэрация – для изучения степени удаления загрязняющих веществ, грануляции аэробного гранулированного активного ила и разнообразия микробного сообщества. Результаты показали, что периодическая аэрация способствует более высокой эффективности удаления органических веществ, соединений азота и фосфора и более быстрому процессу грануляции, формированию большего размера гранул и разнообразию микробного сообщества, нежели непрерывная аэрация. В частности, активно развивались такие роды, как *Nitrosopumilus*, *Nitrospina*, факультативные анаэробы, участвующие в удалении соединений азота (до 98%) и фосфора (до 80%). Временное отключение аэрации позволило сэкономить примерно 40% энергии.

В исследовании [42] в два SBR-реактора подавали равные объемы активного ила и сточные воды пивоваренного завода без аэрации и

механического перемешивания во время периода заполнения (для предотвращения вспухания ила). Реакторы работали в течение 15 недель с 5-дневным гидравлическим временем удерживания для каждого цикла. Оба SBR-реактора работали по стандартной схеме, но с отличиями на фазе аэрации. Один из реакторов работал по схеме непрерывной аэрации с поддержанием низкой концентрации растворенного кислорода ($1,5 \text{ мг/дм}^3$). Второй реактор работал по схеме циклической аэрации, когда концентрация кислорода 3 мг/дм^3 поддерживалась в течение 9 ч в день, затем аэрация прекращалась.

Показатель ХПК сточных вод изменялся от 2976 до $10\,860 \text{ мг/дм}^3$ (для каждого цикла использовались свежие сточные воды с пивоваренного завода). После очистки по первой схеме (в условиях низкокислородной аэрации) значения ХПК находились в диапазоне от 232 до 1000 мг/дм^3 (эффективность очистки 90%), в то время как в реакторе, работающем по схеме циклической аэрации, значения ХПК варьировались от 964 до 4136 мг/дм^3 (эффективность очистки 78%). Более высокая производительность SBR-реактора, работающего по схеме непрерывной аэрации, объяснена тем, что активность микроорганизмов, разлагающих органические вещества, увеличивалась из-за постоянной доступности кислорода по сравнению с реактором, работающим по схеме циклической аэрации.

На сегодняшний день технология аэробного гранулированного ила (AGS) в SBR-реакторе принята в качестве устойчивой альтернативы системе CAS для очистки сточных вод и уже применяется в полном масштабе [40].

SBR-реакторы составляют 91% всех типов реакторов, используемых для очистки промышленных сточных вод гранулированным активным илом [43].

Сообщается, что бывает сложно разработать процесс, при котором 100% активного ила находится в гранулированном виде. Например, в реакторе может содержаться около 50% ила в виде работоспособных гранул, а остальная часть может находиться в виде плотных хлопьев [44].

Поскольку на процесс гранулирования влияет множество факторов и нет единого мнения о механизме дезинтеграции гранул, необходима оптимизация рабочих параметров для долгосрочного использования аэробного гранулированного ила [43].

За последние несколько лет многие исследования с применением аэробного гранулированного ила для очистки промышленных сточных вод дали положительные результаты. Однако все еще существуют некоторые проблемы при использовании технологии AGS для очистки промышленных сточных вод [43]:

– устойчивость к ударным нагрузкам и режимам эксплуатации, сложность эксплуатации, стоимость и степень автоматизации, которые могут быть улучшены в будущем;

– должны быть дополнительно исследованы рабочие параметры для соответствия различным типам промышленных сточных вод. До сих пор не существует единых правил эксплуатации или параметров очистки промышленных сточных вод с использованием гранулированного активного ила. Таким образом, дальнейшие исследования могут быть сосредоточены также на том, как в той или иной степени стандартизировать процесс очистки;

– сфера применения технологии очистки промышленных сточных вод с использованием гранулированного активного ила нуждается в расширении. Почти все исследования аэробных гранул, о которых сообщалось до сих пор, проводились с применением SBR-реакторов. Однако для реальной очистки сточных вод во всем мире используются в основном проточные реакторы (аэротенки-вытеснители). Таким образом, применение технологии гранулированного активного ила в проточных реакторах без необходимости реконструкции существующих сооружений может быть рассмотрено в дальнейших исследованиях [44];

– практически отсутствуют исследования по удалению соединений азота и фосфора. Большинство предыдущих исследований по очистке промышленных сточных вод гранулированным активным илом были сосредоточены на снижении ХПК, значительная часть исследований не учитывала эффективность удаления азота и фосфора [43].

Также изучается вопрос о хранении гранул активного ила и их регенерации (реактивации). Исследование [45] показало, что гранулированный активный ил после 12 месяцев хранения при 4°C может быть реактивирован для очистки промышленных сточных вод, однако стабильными оказывались гранулы при ступенчатом увеличении содержания органических веществ (вариант реактивации 1) в воде, в которой гранулы культивировались для регенерации. Гранулы, которые сразу подвергались высоким нагрузкам (вариант реактивации 2), частично разрушались и уменьшались в размерах. После кратковременной регенерации гранулы активного ила далее использовались для очистки сточных вод. Эффективность удаления органических веществ для гранул после двух вариантов реактивации составила 87 и 97% соответственно. Более высокая эффективность удаления органических соединений во втором варианте регенерации гранул объясняется тем, что, несмотря на разрушение гранул, они все же были более адаптированными к среде,

очистка происходила как за счет процесса адсорбции загрязнений, так и за счет биодеградации сложных веществ. После первого варианта регенерации процесс очистки осуществлялся преимущественно только за счет адсорбции загрязняющих веществ.

Стабильность гранул обычно определяется как сохранение биоактивности и состава микробного сообщества. Стабильность аэробных гранул также характеризуется как способность противостоять гидродинамическим силам сдвига или другим механическим влияниям [46].

Режим голодания и анаэробные условия приводят к включению процесса эндогенного клеточного дыхания и лизису клеток, поверхность гранулы постепенно становится пористой, и гранула разрушается [47]. Хотя механизм нестабильности гранул активного ила все еще плохо изучен, для поддержания стабильности гранул необходимы исследования в области сокращения времени отстаивания, изучение гидродинамических аспектов и периода голодания [48].

Последние достижения. Возникающие экологические проблемы и растущие потребности пивоваренной промышленности в воде и энергии стали стимулом для развития и усовершенствования технологий очистки сточных вод пивного производства [13]. Ниже представлены последние достижения в очистке сточных вод пивного производства.

Мембранные реакторы (MBR-реакторы) наиболее часто применяются для очистки сточных вод. Эффективность MBR-реакторов была изучена для очистки различных городских и промышленных сточных вод [13]. Как показали исследования, MBR-реактор обеспечивал снижение ХПК на 99% при очистке пивоваренных сточных вод в течение 440 дней непрерывного эксперимента при следующих характеристиках сточных вод: ХПК 2200–4800 мг/дм³, ион аммония 125–240 мг/дм³, общий фосфор 25–40 мг/дм³, рН 6,0–9,0. Таким образом, эта система достаточно эффективна и надежна для очистки сточных вод пивоваренных заводов с высоким содержанием органических веществ [49].

Мембранная фильтрация считается неотъемлемым компонентом систем очистки сточных вод и питьевой воды, эффективность этого процесса зависит от оптимального подбора размеров пор мембраны и размеров частиц удаляемых примесей [20]. Мембранную фильтрацию можно разделить на четыре категории в порядке увеличения размера пор: гиперфильтрация, нанофильтрация, ультрафильтрация и микрофильтрация. Были проведены исследования использования нанофильтрации для очистки сточных вод пивоваренных заводов. Результаты показали удаление в среднем 99, 55 и 70% загрязнений по ХПК, ионов

натрия и хлора соответственно. Это подтверждает, что нанофильтрация достаточно для очистки сточных вод [50]. Однако метод ограничен объемом поступающих сточных вод и содержанием взвешенных и растворенных веществ, которые необходимо предварительно удалять коагуляцией или флокуляцией [51].

Биореактор с псевдооживленным слоем (FBR) работает за счет накопления на насадках активной биомассы, образующей биопленку с большой площадью поверхности. Очистка сточных вод осуществляется на поверхности и внутри биопленки в процессе ее омывания восходящим потоком жидкости. В одном из исследований протестировали два носителя (измельченный в порошок полиэтилен и экстендосферы (Extendspheres™) с активным объемом 25%) для удаления органических веществ из сточных вод пивоваренных заводов с различной степенью нагрузки по органическому веществу (OLR). Реактор работал непрерывно с пошаговым увеличением OLR до тех пор, пока не было достигнуто условие ограничения. Такой реактор с псевдооживленным слоем достиг 90% эффективности удаления загрязнений по ХПК [16].

Микробный топливный элемент (MFC) – это многоцелевая технология, которая может использоваться для более чистого производства электроэнергии, очистки сточных вод, извлечения чистых элементов, удаления органических веществ, смягчения воды, биоремедиации, обесцвечивания красителей. Это новый многообещающий подход и к очистке сточных вод пивоваренных заводов. Система сочетает анаэробную очистку с размещаемыми в воде анодом и катодом, на последнем в качестве акцептора электронов выступает кислород или альтернативный акцептор. Микроорганизмы, прикрепленные к аноду MFC, окисляют субстраты (например, органические вещества сточных вод пивоваренного завода) с образованием CO₂ и высвобождают электроны и протоны. Затем электронный поток перемещается на катод через внешнюю цепь. В катодной реакции используются различные акцепторы электронов, чаще всего кислород (O₂). Другие изученные акцепторы электронов включают восстановление металлов, восстановление воды до водорода, восстановление нитратов и восстановление сульфатов [52].

Сточные воды пивоваренных заводов характеризуются высокими значениями ХПК и высоким содержанием органических веществ (сахаров, крахмала, белковых компонентов). Различные легко разлагаемые соединения, включая ацетат, глюкозу, сахарозу, были использованы в качестве субстрата в опытах с микробным топливным элементом [18]. В этом исследовании MFC были опробованы для очистки сточных вод

с точки зрения меньших затрат энергии. Эффективность очистки сточных вод пивоваренных заводов с ХПК 2250 мг/дм³ при 20 и 30°C составила 85 и 87% соответственно. Также были протестированы характеристики МФС с последовательным соединением анод – катод и достигнута эффективность удаления загрязнений по ХПК более 90% при снижении значения этого показателя с 1250 до 60 мг/дм³ [53]. Другие авторы сообщили об удалении до 94% загрязнений по ХПК с помощью аналогичного подхода [12].

Заключение. Анализ информации по теме очистки сточных вод пивного производства показывает, что при выборе или разработке технологии очистки данного типа сточных вод следует придерживаться сочетания анаэробных и аэробных методов, так как индивидуально оба подхода не лишены недостатков. Также показано, что особое внимание в последние два десятилетия уделяется технологиям с применением активного ила в гранулированном виде. Многими исследованиями подтверждено явное пре-

имущество гранулированного активного ила перед флокулированным, однако все еще существует ряд нерешенных вопросов, препятствующих широкомасштабному внедрению данной технологии в промышленную практику.

Набирает обороты использование реакторов последовательно-периодического действия (SBR), в которых все стадии очистки организованы в одной емкости, а использование гранулированного активного ила в этих реакторах подкрепляет преимущества данной технологии очистки сточных вод.

Современные тенденции очистки сточных вод с использованием мембранной фильтрации и микробного топливного элемента способствуют эффективному извлечению загрязняющих веществ из сточных вод, а последняя технология позволяет также производить электроэнергию. Данные способы очистки были успешно протестированы в лабораторных условиях, однако их применение в полном масштабе лимитируется объемом поступающих сточных вод и содержанием взвешенных веществ.

Список литературы

1. Fillaudeau L., Blanpain-Avet P., Daufin G. Water, wastewater and waste management in brewing industries // *Journal of Cleaner Production*. 2006. Vol. 14. P. 463–471. DOI: 10.1016/j.jclepro.2005.01.0022.
2. Huige N. J. *Handbook of Brewing*. Boca Raton: CRC Press Publ., 2006. 60 p.
3. Brewery and Winery Wastewater Treatment: Some Focal Points of Design and Operation / A. G. Brito [et al.] // *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*. 2007. P. 109–131. DOI: 10.1007/978-0-387-35766-9_77.
4. Water system integration of a brewhouse / X. Feng [et al.] // *Energy Conversion and Management*. 2009. Vol. 50. P. 354–359. DOI: 10.1016/j.enconman.2005.11.0011.
5. Гавриленков А. М., Зарцына С. С., Зуева С. Б. Экологическая безопасность пищевых производств. СПб: Гиорд, 2006. 272 с.
6. Крамарева Т. Н. Оценка воздействия на окружающую среду предприятий пищевой промышленности. М.: Сам полиграфист, 2015. 118 с.
7. Qin R. The characteristics of beer industrial wastewater and its influence on the environment // *Earth and Environmental Sciences: 2nd International Symposium on Resource Exploration and Environmental Science Series*. 2018. Vol. 170. No. 3. P. 1–5. DOI: 10.1088/1755-1315/170/3/032068.
8. Treatment of brewery wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) / X. Shao [et al.] // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 3182–3186. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.05.050.
9. Очистные сооружения пивоваренных заводов. Проектировщикам // Компания Argel, 2013. URL: <https://www.vo-da.ru/articles/ochistnye-sooruzeniya-pivzavodov/sostav-i-harakteristiki> (дата обращения: 05.09.2021).
10. Palmer J. J., Kaminski C. Water. A comprehensive study for brewers. Colorado: A Division of the Brewers Association Publ., 2013. 315 p.
11. Иванченко О. Б., Хабибулин О. Б. Пути образования и токсические свойства сточных вод пивоваренных предприятий // *Экологическая биотехнология*. 2015. С. 433–436.
12. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells / Y. Feng [et al.] // *Environmental Biotechnology*. 2008. Vol. 78. P. 873–880. DOI: 10.1007/s00253-008-1360-2.
13. Werkneh A. A., Osunkunle A., Beyene H. D. Recent advances in brewery wastewater treatment; approaches for water reuse and energy recovery: a review // *Environmental Sustainability*. 2019. Vol. 2. P. 199–209. DOI: 10.1007/s42398-019-00056-22.
14. Organic pollutants abatement and biodecontamination of brewery effluents by a non-thermal quenched plasma at atmospheric pressure / A. Doubla [et al.] // *Chemosphere*. 2007. Vol. 69. P. 332–337. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.0077.
15. Inert COD production in a membrane anaerobic reactor treating brewery wastewater / B. K. Ince [et al.] // *Water Research*. 2000. Vol. 34. P. 3943–3948. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00170-6.

16. Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors / A. Alvarado-Lassman [et al.] // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 3009–3015. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.06.0222.
17. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge / W. Parawira [et al.] // *Process Biochemistry*. 2005. Vol. 40. P. 593–599. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.01.036.
18. Production of electricity from the treatment of continuous brewery wastewater using a microbial fuel cell / Q. Wen [et al.] // *Fuel*. 2010. Vol. 89, no. 7. P. 1381–1385. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.11.004.
19. Charakterystyka jakościowa ścieków powstających w browarach i słodowniach / W. Janczukowicz [et al.] // *Rocznik Ochrona Środowiska*. 2013. Vol. 15. P. 729–748.
20. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art / G. S. Simate [et al.] // *Desalination*. 2011. Vol. 273. P. 235–247. DOI: 10.1016/j.desal.2011.02.035.
21. Driessen W., Vereijken T. Recent developments in biological treatment of brewery effluent // *The Institute and Guild of Brewing Convention: Livingstone, Zambia, March 2–7, 2003*. 10 p.
22. Данилович Д. А. Будущее, которое уже наступило: технология гранулированного активного ила. НДТ. 2017. № 3. С. 10–11.
23. Biogas Production in Brewery // *BioThane*. URL: <http://www.biothane.com/en/articles/14856.html> (дата обращения: 15.10.2021).
24. Baloch M. I., Akunna J. C., Collier P. J. The performance of a phase separated granular bed bioreactor treating brewery wastewater. *Bioresource Technology*. 2007. Vol. 98. No. 9. P. 1849–1855. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.06.014.
25. Ochieng A. A. Brewery wastewater treatment in a fluidised bed bioreactor // *Journal of Hazardous Materials*. 2002. Vol. 90. P. 311–321. DOI: 10.1016/S0304-3894(01)00373-9.
26. Sequencing Batch Reactors (SBR) // *Ethics™*. URL: <http://www.ethicsinfinity.com/EthicsProduct-sequencing-batch-reactors-sbr> (дата обращения: 15.10.2021).
27. Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen / M. K. Arantes [et al.] // *International journal of hydrogen energy*. 2017. Vol. 42. P. 26243–26256. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.206.
28. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge / W. Parawira [et al.] // *Process Biochemistry*. 2005. Vol. 40. P. 593–599. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.01.036.
29. Performance of a pilot-scale sewage treatment: an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) and a down-flow hanging sponge (DHS) reactors combined system by sulfur-redox reaction process under low-temperature conditions / M. Takahashi [et al.] // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102, no. 2. P. 753–757. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.081.
30. Wastewater-based resource recovery technologies across scale / N. Diaz-Elsayed [et al.] // *Resource Conservation Recycling*. 2019. Vol. 145. P. 94–112. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.12.035.
31. Baloch M. I., Akunna J. C., Collier P. J. Carbon and nitrogen removal in a granular bed baffled reactor // *Environmental Technology*. 2010. Vol. 27. P. 201–208. DOI: 10.1080/09593332708618634.
32. Seung J. L. Applicability and trends of anaerobic granular sludge treatment processes // *Biomass and Bioenergy*. 2014. Vol. 60. P. 189–202. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.11.011.
33. Simultaneous biological removal of sulfur, nitrogen and carbon using EGSB reactor / C. Chen [et al.] // *Applied microbiology and biotechnology*. 2008. Vol. 78. P. 1057–1063. DOI: 10.1007/s00253-008-1396-3.
34. Performance of ANAMMOX-EGSB reactor / T. Chen [et al.] // *Desalination*. 2011. Vol. 278, no. 1. P. 281–287. DOI: 10.1016/j.desal.2011.05.038.
35. Baloch M. I., Akunna J. C. Granular bed baffled reactor (GraBBR): Solution to a two-phase anaerobic digestion system // *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*. 2003. Vol. 129. P. 1015–1021. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:11(1015).
36. Performance of an anaerobic fluidized bed bioreactor (AnFBR) for digestion of primary municipal wastewater treatment biosolids and bioethanol thin stillage / M. Andalib [et al.] // *Renewable Energy*. 2014. Vol. 71. P. 276–285. DOI: 10.1016/j.renene.2014.05.039.
37. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor / S. Wang [et al.] // *Bioresource Technology*. 2006. Vol. 98, no. 11. P. 2142–2147. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.018.
38. Formation of aerobic granular sludge and the influence of the pH on sludge characteristics in a SBR fed with brewery/bottling plant wastewater / H. Stes [et al.] // *Water Science and Technology*. 2018. Vol. 77, no. 9. P. 132–143. DOI: 10.2166/wst.2018.132.
39. Effect of extended famine conditions on aerobic granular sludge stability in the treatment of brewery wastewater / S. F. Corsino [et al.] // *Bioresource Technology*. 2017. Vol. 227. P. 150–157. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.12.026.

40. Biase A., Corsino S. F., Devlin T., Munz G., Torregrossa G. Aerobic granular sludge treating anaerobically pretreated brewery wastewater at different loading rates // *Water Science and Technology*. 2020. Vol. 12. P. 2295–2298. DOI: 10.2175/193864718825137115.
41. Intermittent aeration improving activated granular sludge granulation for nitrogen and phosphorus removal from domestic wastewater / J. Huanf [et al.] // *Bioresource Technology Report*. 2021. Vol. 15. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100739.
42. Bakar B. F., Shabangu K., Chetty M. Brewery wastewater treatment using laboratory scale aerobic sequencing batch reactor // *South African Journal of Chemical Engineering*. 2017. Vol. 24, no. 1. P. 128–134.
43. Zheng S., Lu H., Zhang G. The recent development of the aerobic granular sludge for industrial wastewater treatment // *Environmental Technology Reviews*. 2020. Vol. 9, no. 1. P. 55–66. DOI: 10.1080/21622515.2020.1732479.
44. Sarma S. J., Tay J. H. Aerobic Granulation for a Future Wastewater Treatment Technology: Challenges Ahead // *Environmental Science. Water research and technology*. 2017. Vol. 4. P. 9–15. DOI: 10.1039/C7EW00148G.
45. Reactivation of aerobic granular sludge for the treatment of industrial shipboard slop wastewater: Effects of long-term storage on granules structure, biofilm activity and microbial community / R. Campo [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. 2021. Vol. 42. P. 1–11. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102101.
46. Sheng J. P., Yu H. Q., Li X. Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems // *Biotechnol. Adv.* 2010. Vol. 28, no. 6. P. 882–894. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.08.001.
47. Effects of wastewater type on stability and operating conditions control strategy in relation to the formation of aerobic granular sludge / N. A. Harnirrudin [et al.] // *Water Science and Technology*. 2021. P. 1–18. DOI: 10.2166/wst.2021.415.
48. Shifts in bacterial community composition and abundance of nitrifiers during aerobic granulation in two nitrifying sequencing batch reactors / X. Y. Fan [et al.] // *Bioresource Technology*. 2018. Vol. 251. P. 99–107. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.12.038.
49. Brewery wastewater treatment and resource recovery through long term continuous-mode operation in pilot photosynthetic bacteria membrane bioreactor / H. Lu [et al.] // *Scientific Total Environment*. 2019. Vol. 646. P. 196–205. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.268.
50. Braeken L., Bruggen B., Vandecasteele T. Regeneration of brewery wastewater using nanofiltration // *Water Resource and Technology*. 2004. Vol. 38, no. 13. P. 3075–3082. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.028.
51. Zahrim A. Y., Tizaoui C., Hilal N. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: a review // *Desalination*. 2011. Vol. 266. P. 1–16. DOI: 10.1016/j.desal.2010.08.012.
52. Olajire A. A. The brewing industry and environmental challenges // *Journal of Cleaner Production*. 2012. Vol. 30. P. 313–320. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.03.003.
53. Pandey P. Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery // *Applied Energy*. 2016. Vol. 168. P. 706–723. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.01.056.

References

1. Fillaudeau L., Blanpain-Avet P., Daufin G. Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production*, 2006, vol. 14, pp. 463–471. DOI: 10.1016/j.jclepro.2005.01.0022.
2. Huige N. J. Handbook of Brewing. Boca Raton, CRC Press Publ., 2006. 60 p.
3. Brito A. G., Oliveira J. M., Peixoto J., Costa C. Brewery and Winery Wastewater Treatment: Some Focal Points of Design and Operation. *Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*, 2007, pp. 109–131. DOI: 10.1007/978-0-387-35766-9_77.
4. Feng X., Huang L., Zhang X., Liu Y. Water system integration of a brewhouse. *Energy Conversion and Management*, 2009, vol. 50, pp. 354–359. DOI: 10.1016/j.enconman.2005.11.0011.
5. Gavrilenkov A. M., Zartsyna S. S., Zuyeva S. B. *Ekologicheskaya bezopasnost' pishchevykh proizvodstv* [Ecological safety of food production]. Saint Petersburg, Giord Publ., 2006. 272 p. (In Russian).
6. Kramareva T. N. *Otsenka vozdeystviya na okruzhayushchuyu sredyu predpriyatiy pishchevoy promyshlennosti* [Assessment of environmental impact of food industry enterprises]. Moscow, Sam poligrafist Publ., 2015. 118 p. (In Russian).
7. Qin R. The characteristics of beer industrial wastewater and its influence on the environment. *Earth and Environmental Sciences: 2nd International Symposium on Resource Exploration and Environmental Science Series*, 2018, vol. 170, no. 3, pp. 1–5. DOI: 10.1088/1755-1315/170/3/032068.
8. Shao X., Peng D., Teng Z., Ju X. Treatment of brewery wastewater using anaerobic sequencing batch reactor (ASBR). *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 3182–3186. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.05.050.

9. Brewery wastewater facilities. To designers. *Kompaniya Argel* [Argel company], 2013. Available at: <https://www.vo-da.ru/articles/ochistnye-sooruzheniya-pivzavodov/sostav-i-harakteristiki> (accessed 05.09.2021).
10. Palmer J. J., Kaminski C. Water. A comprehensive study for brewers. Colorado, A Division of the Brewers Association Publ., 2013. 315 p.
11. Ivanchenko O. B., Khabibulin O. B. Formation pathways and toxic properties of brewery wastewater. *Ecologicheskaya biotekhnologiya* [Environmental biotechnology], 2015, pp. 433–436 (In Russian).
12. Feng Y., Logan B., Wang X., Lee H. Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Environmental Biotechnology*, 2008, vol. 78, pp. 873–880. DOI: 10.1007/s00253-008-1360-2.
13. Werkneh A. A., Osunkunle A., Beyene H. D. Recent advances in brewery wastewater treatment; approaches for water reuse and energy recovery. *Environmental Sustainability*, 2019, vol. 2, pp. 199–209. DOI: 10.1007/s42398-019-00056-22.
14. Doubla A., Laminsi S., Nzali S., Njoyim E. Organic pollutants abatement and biodecontamination of brewery effluents by a non-thermal quenched plasma at atmospheric pressure. *Chemosphere*, 2007, vol. 69, pp. 332–337. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.04.0077.
15. Ince B. K., Ince O., Sallis P., Anderson J. K. Inert COD production in a membrane anaerobic reactor treating brewery wastewater. *Water Research*, 2000, vol. 34, pp. 3943–3948. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00170-6.
16. Alvarado-Lassman A., García-Alvarado M. A., Rustrian E., Rodriguez-Jimenes G. Brewery wastewater treatment using anaerobic inverse fluidized bed reactors. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 3009–3015. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.06.0222.
17. Parawira W., Zvauya R., Kudita I., Nyandoroh N. G. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge. *Process Biochemistry*, 2005, vol. 40, pp. 593–599. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.01.036.
18. Wen Q., Wu Y., Zhao L., Sun Q. Production of electricity from the treatment of continuous brewery wastewater using a microbial fuel cell. *Fuel*, 2010, vol. 89, no. 7, pp. 1381–1385. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.11.004.
19. Janczukowicz W., Mielcarek A., Rodziejewicz J., Ostrowska K. Charakterystyka jakościowa ścieków powstających w browarach i słodowniach. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 2013, vol. 15, pp. 729–748.
20. Simate G. S., Cluett J., Iyuke S. E., Musapatika E. T. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination*, 2011, vol. 273, pp. 235–247. DOI: 10.1016/j.desal.2011.02.035.
21. Driessen W., Vereijken T. Recent developments in biological treatment of brewery effluent. *The Institute and Guild of Brewing Convention*. Livingstone, Zambia, March 2–7, 2003. 10 p.
22. Danilovich D. A. A future that has already arrived: granulated activated sludge technology. *NDT [BAT]*, 2017, no. 3, pp. 10–11 (In Russian).
23. Biogas Production in Brewerier. BioThane. Available at: <http://www.biothane.com/en/articles/14856.html> (accessed 15.10.2021).
24. Baloch M. I., Akunna J. C., Collier P. J. The performance of a phase separated granular bed bioreactor treating brewery wastewater. *Bioresource Technology*, 2007, vol. 98, no. 9, pp. 1849–1855. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.06.014.
25. Ochieng A. A. Brewery wastewater treatment in a fluidised bed bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, vol. 90, pp. 311–321. DOI: 10.1016/S0304-3894(01)00373-9.
26. Sequencing Batch Reactors (SBR). *Ethics™*. Available at: <http://www.ethicsinfinity.com/EthicsProduct-sequencing-batch-reactors-sbr> (accessed 15.10.2021).
27. Arantes M. K., Alves H., Sequinel R., Silva E. Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 2017, vol. 42, pp. 26243–26256. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.206.
28. Parawira W., Zvauya R., Kudita I., Nyandoroh M. G. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge. *Process Biochemistry*, 2005, vol. 40, pp. 593–599. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.01.036.
29. Takahashi M., Yamaguchi T., Kuramoto Y., Nagano A. Performance of a pilot-scale sewage treatment: an up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) and a down-flow hanging sponge (DHS) reactors combined system by sulfur-redox reaction process under low-temperature conditions. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, no. 2, pp. 753–757. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.08.081.
30. Diaz-Elsayed N., Rezaei N., Guo T., Mohebbi S. Wastewater-based resource recovery technologies across scale. *Resource Conservation Recycling*, 2019, vol. 145, pp. 94–112. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.12.035.

31. Baloch M. I., Akunna J. C., Collier P. J. Carbon and nitrogen removal in a granular bed baffled reactor. *Environmental Technology*, 2010, vol. 27, pp. 201–208. DOI: 10.1080/09593332708618634.
32. Seung J. L. Applicability and trends of anaerobic granular sludge treatment processes. *Biomass and Bioenergy*, 2014, vol. 60, pp. 189–202. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.11.011.
33. Chen C., Ren N.-Q., Wang A., Yu Z. Simultaneous biological removal of sulfur, nitrogen and carbon using EGSB reactor. *Applied microbiology and biotechnology*, 2008, vol. 78, pp. 1057–1063. DOI:10.1007/s00253-008-1396-3.
34. Chen T., Zheng P., Tang C., Wang S. Performance of ANAMMOX-EGSB reactor. *Desalination*, 2011, vol. 278, no. 1, pp. 281–287. DOI:10.1016/j.desal.2011.05.038.
35. Baloch M. I., Akunna J. C. Granular bed baffled reactor (GraBBR): Solution to a two-phase anaerobic digestion system. *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, 2003, vol. 129, pp. 1015–1021. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:11(1015).
36. Andalib M., Elbeshbishy E., Nizara M., Hisham H. Performance of an anaerobic fluidized bed bioreactor (AnFBR) for digestion of primary municipal wastewater treatment biosolids and bioethanol thin stillage. *Renewable Energy*, 2014, vol. 71, pp. 276–285. DOI: 10.1016/j.renene.2014.05.039.
37. Wang S., Liu X., Gong W., Gao B. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, 2006, vol. 98, no. 11, pp. 2142–2147. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.08.018.
38. Stes H., Caluwe M., Aerts S., Dobbeleers T. Formation of aerobic granular sludge and the influence of the pH on sludge characteristics in a SBR fed with brewery/bottling plant wastewater. *Water Science and Technology*, 2018, vol. 77, no. 9, pp. 132–143. DOI: 10.2166/wst.2018.132.
39. Corsino S. F., Biase A., Devlin T., Munz G., Torregrossa G. Effect of extended famine conditions on aerobic granular sludge stability in the treatment of brewery wastewater. *Bioresource Technology*, 2017, vol. 227, pp. 150–157. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.12.026.
40. Biase A., Corsino S.F., Devlin T., Munz G., Torregrossa G. Aerobic granular sludge treating anaerobically pretreated brewery wastewater at different loading rates. *Water Science and Technology*, 2020, vol. 12, pp. 2295–2298. DOI: 10.2175/193864718825137115.
41. Huang J., Xu L., Guo Y., Liu D., Chen S. Intermittent aeration improving activated granular sludge granulation for nitrogen and phosphorus removal from domestic wastewater. *Bioresource Technology Report*, 2021, vol. 15, pp. 1–11. DOI: 10.1016/j.biteb.2021.100739.
42. Bakar B. F., Shabangu K., Chetty M. Brewery wastewater treatment using laboratory scale aerobic sequencing batch reactor. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2017, vol. 24, no. 1, pp. 128–134.
43. Zheng S., Lu H., Zhang G. The recent development of the aerobic granular sludge for industrial wastewater treatment. *Environmental Technology Reviews*, 2020, vol. 9, no. 1, pp. 55–66. DOI: 10.1080/21622515.2020.1732479.
44. Sarma S. J., Tay J. H. Aerobic Granulation for a Future Wastewater Treatment Technology: Challenges Ahead. *Environmental Science. Water research and technology*, 2017, vol. 4, pp. 9–15. DOI: 10.1039/C7EW00148G.
45. Campo R., Vassalo A., Rabbeni G., Arancio W. Reactivation of aerobic granular sludge for the treatment of industrial shipboard slop wastewater: Effects of long-term storage on granules structure, biofilm activity and microbial community. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, vol. 42, pp. 1–11. DOI: 10.1016/j.jwpe.2021.102101.
46. Sheng J. P., Yu H. Q., Li X. Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems. *Biotechnol. Adv.*, 2010, vol. 28, no. 6, pp. 882–894. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.08.001.
47. Harnirudin N. A., Awang N. A., Zaidi N. S., Said M. A. M. Effects of wastewater type on stability and operating conditions control strategy in relation to the formation of aerobic granular sludge. *Water Science and Technology*, 2021, pp. 1–18. DOI: 10.2166/wst.2021.415.
48. Fan X. Y., Gao J., Pan K.-L., Li D.-C. Shifts in bacterial community composition and abundance of nitrifiers during aerobic granulation in two nitrifying sequencing batch reactors. *Bioresource Technology*, 2018, vol. 251, pp. 99–107. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.12.038.
49. Lu H., Zhang G., Peng M., Li B. Brewery wastewater treatment and resource recovery through long term continuous-mode operation in pilot photosynthetic bacteria membrane bioreactor. *Scientific Total Environment*, 2019, vol. 646, pp. 196–205. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.268.
50. Braeken L., Bruggen B., Vandecasteele T. Regeneration of brewery wastewater using nanofiltration. *Water Resource and Technology*, 2004, vol. 38, no. 13, pp. 3075–3082. DOI: 10.1016/j.watres.2004.03.028.

51. Zahrim A. Y., Tizaoui C., Hilai N. Coagulation with polymers for nanofiltration pre-treatment of highly concentrated dyes: a review. *Desalination*, 2011, vol. 266, pp. 1–16. DOI: 10.1016/j.desal.2010.08.012.

52. Olajire A. A. The brewing industry and environmental challenges. *Journal of Cleaner Production*, 2012, vol. 30, pp. 313–320. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.03.003.

53. Pandey P. Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Applied Energy*, 2016, vol. 168, pp. 706–723. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.01.056.

Информация об авторах

Лукашевич Стефания Олеговна – магистрант кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: stefani.lukashevich@gmail.com

Маркевич Раиса Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: marami@tut.by

Information about the authors

Lukashevich Stefania Olegovna – Master's degree student, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: stefani.lukashevich@gmail.com

Markevich Raisa Mikhailovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Biotechnology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: marami@tut.by

Поступила 15.11.2021

УДК 676.038:676.017.44

А. А. Пенкин¹, Я. В. Казаков²¹Белорусский государственный технологический университет²Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова**ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКОН,
ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РОСПУСКЕ ВЛАГОПРОЧНОЙ МАКУЛАТУРЫ**

Влагопрочная макулатура ввиду непрерывно возрастающей технико-экономической и социально-экологической целесообразности ее переработки является перспективным источником вторичных волокон. Роспуск влагопрочной макулатуры как первичная стадия ее рециклинга имеет ряд особенностей по сравнению с обычной, невлагопрочной макулатурой: существенно большую продолжительность, повышенную температуру и рН макулатурной массы в ванне гидроразбивателя, присутствие специальных окислительных реагентов. Особые условия роспуска влагопрочной макулатуры находят свое отражение в изменении фундаментальных свойств получаемых вторичных волокон, которые определяют их бумагообразующий потенциал. В связи с этим в статье выполнена комплексная оценка 5 фундаментальных свойств вторичных волокон из макулатуры в виде влагопрочной бумаги на основе сульфатной беленой хвойной целлюлозы.

Установлено, что средняя длина волокон (L_n, L_l, L_w, L_v) является практически индифферентной по отношению к двух- и трехкратному сокращению продолжительности роспуска влагопрочной макулатуры, достигаемому за счет ее специальной реагентно-щелочной обработки.

Показано, что собственная прочность вторичных волокон, полученных при ускоренном роспуске влагопрочной макулатуры в результате реагентно-щелочной обработки, при аналогичной степени помола (24°ШР) в среднем на 11% выше прочности волокон, полученных при более длительной щелочной обработке. При этом способность вторичных волокон к уплотнению во влажном состоянии и их когезионная способность уменьшаются незначительно – на 5 и 8% соответственно, а грубость вторичных волокон возрастает со 171 до 193–213 мг/м.

Ключевые слова: влагопрочная макулатура, роспуск, вторичные волокна, фундаментальные свойства.

Для цитирования: Пенкин А. А., Казаков Я. В. Фундаментальные свойства вторичных волокон, полученных при роспуске влагопрочной макулатуры // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 80–88.

А. А. Penkin¹, Ya. V. Kazakov²¹Belarusian State Technological University²Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov**PRINCIPAL PROPERTIES OF SECONDARY FIBERS
OBTAINED BY WET-STRENGTH PAPER REPULPING**

Wet-strength recovered paper, due to the continuous growth of economic, social and environmental significance of its recycling, is becoming an important source of secondary fiber. Repulping of wet-strength paper, as the primary stage of its recycling process, has a number of features in comparison with ordinary recovered paper: a much longer repulping time, higher temperature and pH, the usage of oxidizing reagents. The special conditions for the repulping of wet-strength paper affect the principal properties of the secondary fibers that determine their papermaking potential. In this regard, the article contains a comprehensive assessment of the 5 principal properties of secondary fibers obtained by repulping of wet-strength paper from bleached softwood kraft pulp.

The results showed that the values of average fiber length (L_n, L_l, L_w, L_v) were almost indifferent in relation to 2–3 times shortening of wet-strength paper repulping time due to the application of sodium persulfate or potassium monopersulfate. It was found that intrinsic strength of the secondary fibers obtained by fast oxidizer-alkaline repulping at 24°SR is on average 11% higher than the strength of fibers obtained by long alkaline repulping. At the same time, the wet fiber compactability and the fiber cohesiveness decreased insignificantly (5 and 8%, respectively), while the coarseness of fibers increased from 171 to 193–213 mg/m.

Key words: wet-strength paper, repulping, secondary fibers, principal properties.

For citation: Penkin A. A., Kazakov Ya. V. Principal properties of secondary fibers obtained by wet-strength paper repulping. *Proceeding of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 80–88 (In Russian).

Введение. Высокий спрос и растущие цены на массово используемые марки макулатуры, непрерывное совершенствование экологического законодательства, необходимость рационального использования вторичных материальных ресурсов, а также расширяющаяся база вторичного влагопрочного сырья являются основными факторами, определяющими целесообразность эффективного рециклинга влагопрочной макулатуры как в настоящее время, так и в ближайшей перспективе [1, 2].

Внутренними источниками влагопрочной макулатуры в Республике Беларусь являются технологические отходы производства и переработки различных видов бумажной продукции: бумаги и изделий санитарно-гигиенического назначения, бумаги документной, бумаги упаковочной с барьерными свойствами, бумаги для изготовления обоев на флизелиновой основе, бумаги-основы декоративных облицовочных материалов [1, 2].

Все перечисленные виды бумаги содержат в своем композиционном составе полиамидамин-эпихлоргидриновую смолу. Она придает бумаге необходимую прочность во влажном состоянии и поэтому существенно затрудняет стадию роспуска ее технологических отходов в процессе рециклинга [3–5]. Последнее сопровождается снижением производительности оборудования узла роспуска и понесением дополнительных энергетических затрат. Поэтому роспуск влагопрочной макулатуры имеет ряд особенностей по сравнению с обычной, невлагопрочной макулатурой: существенно большую продолжительность, повышенную температуру и рН макулатурной массы в ванне гидроразбивателя, присутствие специальных окислительных реагентов [6–8].

Очевидно, что перечисленные особенности роспуска влагопрочной макулатуры могут оказывать влияние на главные или, так называемые, фундаментальные свойства получаемых вторичных волокон. К ним относят 5 основных свойств: среднюю длину волокон, грубость волокон, собственную прочность волокон, способность к уплотнению во влажном состоянии, когезионную способность [9].

Фундаментальные свойства вторичных волокон применительно к влагопрочной макулатуре до настоящего времени являются все еще мало освещенными в специальной научной и технической литературе, в связи с чем их комплексное исследование представляется несомненно актуальным. Определенную значимость имеет и то, что в качестве вторичного сырья авторами впервые исследована влагопрочная макулатура на основе сульфатной беленой целлюлозы, произведенной из районированного в Республике Беларусь древесного сырья на вновь

освоенном в 2017 г. единственном отечественном сульфатцеллюлозном производстве на ОАО «Светлогорский ЦКК».

Целью исследования является комплексная оценка фундаментальных свойств вторичных волокон, полученных из влагопрочной макулатуры.

Основная часть. В качестве влагопрочной макулатуры использована санитарно-гигиеническая бумага, состоящая из сульфатной беленой хвойной целлюлозы. Выбор объекта исследования обусловлен двумя основными причинами. Во-первых, производство тисью относится к одному из самых быстрорастущих сегментов картоно-бумажной промышленности. Так, по прогнозам до 2030 г. среднее увеличение мирового спроса на бумагу и картон в целом будет составлять около 1% в год, тогда как санитарно-гигиенических видов бумаги – около 3% в год [10]. Во-вторых, рециклинг влагопрочной бумаги из сульфатной хвойной беленой целлюлозы, являющейся дорогостоящим полуфабрикатом с высоким бумагообразующим потенциалом, имеет вследствие этого не только социально-экологическую, но и технико-экономическую целесообразность. Влагопрочность использованной бумаги составила 21%.

Роспуск влагопрочной макулатуры осуществлялся в лабораторном гидроразбивателе ЛГ-3. 3D-модель гидроразбивателя и его вид изнутри во время роспуска макулатуры представлены на рис. 1.

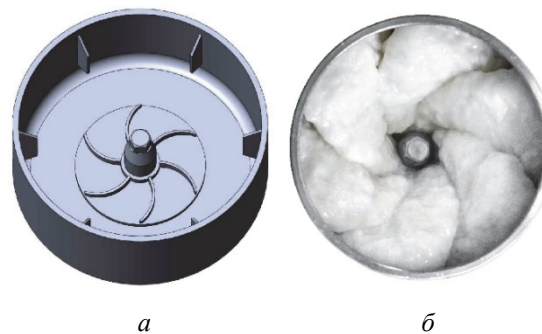


Рис. 1. Лабораторный гидроразбиватель:
а – 3D-модель; б – вид изнутри

Для того чтобы исключить влияние на результат роспуска размеров распускаемого влагопрочного сырья, выполнялось его предварительное измельчение на прямоугольные фрагменты размером 2,5×2,5 см.

В качестве методов ускорения роспуска влагопрочной макулатуры использованы: горячая щелочная обработка массы в гидроразбивателе – контрольный вариант, реагентно-щелочная обработка массы персульфатом натрия и реагентно-щелочная обработка массы пероксомоносульфатом калия. Первый способ, судя по наблюдаемой

динамике разволокнения макулатуры, являлся наименее результативным, поэтому продолжительность роспуска по нему составила максимальное значение – 120 мин. Второй способ показал существенно большую результативность продолжительность роспуска по нему составила 60 мин, третий способ являлся наиболее результативным, продолжительность роспуска по нему составила 40 мин.

Использование для реагентной обработки влагопрочной макулатуры персульфата натрия и пероксомоносульфата калия было обусловлено тем, что они являются кислородсодержащими окислителями, которые в отличие от хлорсодержащих окислителей, например, гипохлоритов, не вызывают образования в процессе роспуска макулатуры и последующего накопления в сточных водах бумажного производства таких токсичных веществ, как тетрахлордифенилоксидин, хлороформ, адсорбируемые органические галогениды [11–13].

После основного роспуска влагопрочной макулатуры в гидроразбивателе с целью окончательного разделения на волокна остаточных фрагментов макулатуры осуществлялся дороспуск волокнистой массы в лабораторной дисковой мельнице. Степень помола готовой волокнистой массы по всем вариантам роспуска составила 24°ШР, что соответствовало степени помола исходной бумажной массы, из которой была изготовлена влагопрочная бумага.

Для расширенной количественной оценки структурно-морфологических свойств вторичных волокон, в том числе и для определения их средней длины, использован оптический анализатор L&W Fiber Tester (Lorentzen & Wettre, Швеция) [14–16], внешний вид которого представлен на рис. 2.



Рис. 2. Анализатор волокна L&W Fiber Tester

В основе принципа работы данного прибора лежит автоматический анализ цифровых изображений, полученных в поляризованном свете, для сильно разбавленной волокнистой суспензии

при прохождении ее через специальную измерительную ячейку прибора [14–16].

Для всех вариантов полученной волокнистой массы на анализаторе L&W Fiber Tester проведено по 3 параллельных измерения. При этом высокая достоверность каждого параллельного измерения основана на анализе большой выборки волоконистых элементов – до 20 тыс. единиц [14]. На основании автоматического анализа размерных характеристик каждого волокнистого элемента анализатор L&W Fiber Tester позволяет получить распределение волокон по длине, ширине, фактору формы (прямоизне). По полученным распределениям показателей определяются их средние величины [14–18]. Последние могут быть рассчитаны как среднеарифметические значения, но гораздо чаще рассчитываются в виде средневзвешенных значений, которые наиболее точно характеризуют фактическую длину волокон. В качестве факторов взвешивания наиболее широко используется длина и масса волокон, реже их объем [14–18]. Для всесторонней характеристики длины вторичных волокон в настоящем исследовании используются 4 показателя [15–18]:

– среднеарифметическая длина L_n :

$$L_n = \frac{\sum_{i=1}^m n_i l_i}{\sum_{i=1}^m n_i}; \quad (1)$$

– средневзвешенная длина по длине L_l :

$$L_l = \frac{\sum_{i=1}^m n_i l_i^2}{\sum_{i=1}^m n_i l_i}; \quad (2)$$

– средневзвешенная длина по массе L_w :

$$L_w = \frac{\sum_{i=1}^m n_i l_i^3}{\sum_{i=1}^m n_i l_i^2}; \quad (3)$$

– средневзвешенная длина по объему L_v :

$$L_v = \frac{\sum_{i=1}^m n_i l_i v_i}{\sum_{i=1}^m n_i v_i}, \quad (4)$$

где i – количество классов длин (от 1 до m классов, $m = 10$: 0,2–0,5 мм, 0,5–1,0 мм, 1,0–1,5 мм, 1,5–2,0 мм, 2,0–2,5 мм, 2,5–3,0 мм, 3,0–3,5 мм, 3,5–4,0 мм, 4,0–5,0 мм, 5,0–7,5 мм); n_i – количество волокон в i -том классе, шт.; l_i – средняя

длина волокон в i -том классе, мм; v_i – средний объем волокон в i -том классе (произведение квадрата ширины и длины волокон в i -том классе [15]).

Известно, что большое влияние на свойства бумаги оказывает не только длина волокон исходных полуфабрикатов, но и их форма [15, 19]. Это объясняется тем, что форма волокон отражает наличие различного рода деформаций волокон, образующихся на технологических этапах получения волокнистых полуфабрикатов, переработки их в бумагу и, наконец, рециклинга бумаги [16–18]. Использование современных оптических методов анализа структурно-морфологических свойств волокнистых полуфабрикатов, которые непосредственно реализованы в анализаторе L&W Fiber Tester, позволяет производить автоматическую оценку как размеров самих волокон, так и их формы [14–16].

Количественная оценка формы вторичных волокон выполнена с помощью показателя фактора формы S , характеризующего отсутствие деформированности или прямизну волокон [15, 20]:

$$S = \frac{l}{L} 100, \quad (5)$$

где l – проекционная длина волокна, определяемая расстоянием между его концами (диаметр Ферета), мм; L – истинная длина волокна, мм, т. е. длина вдоль его контура (рис. 3).

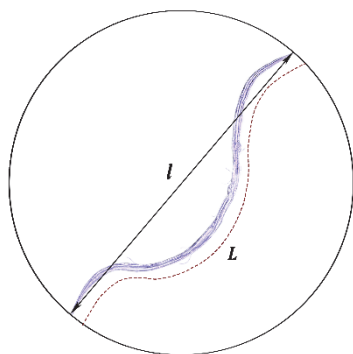


Рис. 3. К определению фактора формы волокон

Фактор формы волокон рассчитан как средневзвешенное значение по длине волокон S_l [15]:

$$S_l = \frac{\sum_{i=1}^m n_i l_i s_i}{\sum_{i=1}^m n_i l_i}, \quad (6)$$

где s_i – средний фактор формы волокон в i -том классе длины.

С помощью оптического анализатора L&W Fiber Tester также выполнена оценка еще одного

фундаментального свойства волокон – их грубости, представляющей собой массу волокон в единице длины [16, 18].

Для характеристики собственной прочности волокон использован широко применяемый для этой цели показатель нулевой разрывной длины [21], т. е. разрывной длины, определенной при нулевом расстоянии между зажимами разрывной машины. Измерение нулевой разрывной длины выполнено на разрывной машине Pulmac Zero Span Tensile Tester, представленной на рис. 4.

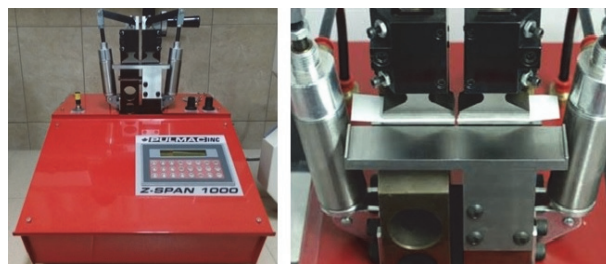


Рис. 4. Разрывная машина Pulmac Zero Span Tensile Tester: a – общий вид; b – образец после испытания

Способность вторичных волокон к уплотнению во влажном состоянии характеризуется показателем плотности лабораторных образцов бумаги ρ , которую рассчитывали исходя из массы 1 м^2 и средней толщины:

$$\rho = \frac{m}{D_{\text{cp}} 1000}, \quad (7)$$

где m – массы 1 м^2 бумаги, г; D_{cp} – средняя толщина бумаги, м.

Когезионная способность вторичных волокон определена в Z-направлении бумаги и характеризуется показателем энергии внутренних связей по Скотту, измерение которого выполнено на аппарате Internal Bond Tester (TMI Group, США).

На рис. 5 представлена гистограмма распределения полученных вторичных волокон по длине. При этом доля волокон рассчитана как процентное отношение суммарной длины волокон i -того класса к общей длине волокон во всех классах.

Как видно из рис. 5, двух- и трехкратное сокращение продолжительности процесса розпуска за счет использования реагентно-щелочной обработки массы практически не оказывает влияния на фракционный состав получаемой волокнистой массы. Это подтверждается и данными о средней длине волокон, представленными в таблице.

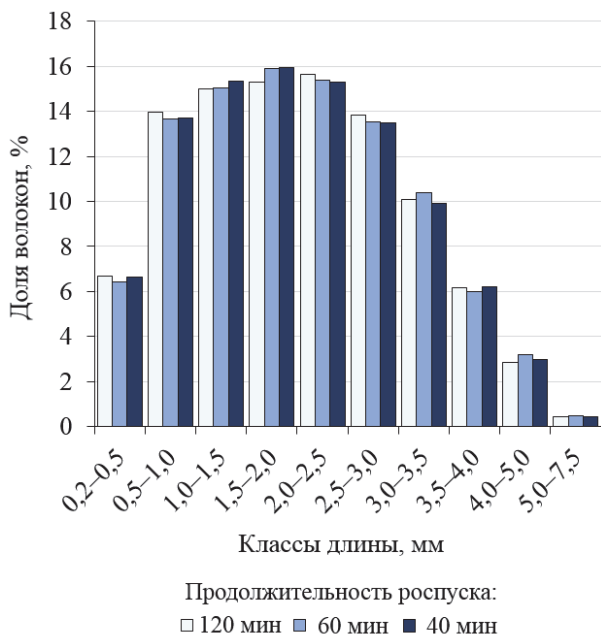


Рис. 5. Распределение волокон по длине

Данные о средней длине вторичных волокон

Длина волокон, мм	Продолжительность роспуска, мин		
	120	60	40
Среднеарифметическая L_n	1,28	1,29	1,28
Средневзвешенная по длине L_l	2,01	2,02	2,01
Средневзвешенная по массе L_w	2,58	2,58	2,58
Средневзвешенная по объему L_v	2,12	2,12	2,12

Как видно из таблицы, значения длины волокон сильно зависят от метода их оценки. Так, среднеарифметическая длина вторичных волокон составляет 1,28–1,29 мм, средневзвешенная по длине – 2,01–2,02 мм, средневзвешенная по массе – 2,58 мм, средневзвешенная по объему – 2,12 мм. Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными данными [20] для первичных волокон сульфатной хвойной целлюлозы. Дж. Кларк отмечает [9], что средняя длина, например, волокон черной ели в зависимости от методов ее оценки по данным разных авторов колеблется в очень широком диапазоне – от 0,74 до 3,48 мм. Таким образом, оценка средней длины, выполненная одновременно по 4 показателям, позволяет впоследствии исключить их неоднозначное толкование из-за возникновения отмеченных методических противоречий.

Относительная доля мелочи, т. е. волокнистых элементов, имеющих длину менее 0,2 мм, для всех полученных волокнистых масс составила 3,7–3,8% и практически не зависела от продолжительности роспуска. Такое же содержание мелочи – 3,7% при аналогичной степени помола (24°ШР) имеет сульфатная беленая хвойная

целлюлоза, из которой была получена влагопрочная бумага. Таким образом, роспуск влагопрочной макулатуры даже при большой продолжительности процесса не приводит к возникновению дополнительных количеств вторичной мелочи.

На рис. 6 показано влияние продолжительности роспуска влагопрочной макулатуры на нулевую разрывную длину во взаимосвязи с фактором формы вторичных волокон.

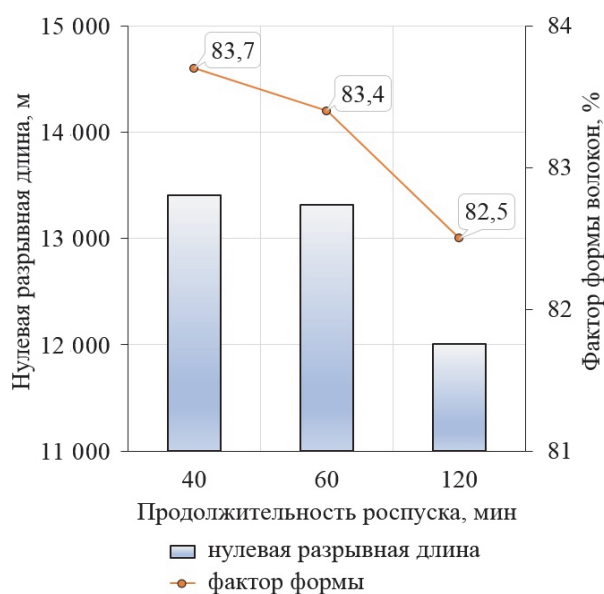


Рис. 6. Влияние продолжительности роспуска на нулевую разрывную длину и фактор формы волокон

Как видно из рис. 6, сокращение продолжительности роспуска влагопрочной макулатуры в результате применения реагентно-щелочной обработки массы сопровождается получением вторичных волокон с большей собственной прочностью по показателю нулевой разрывной длины – 13 320–13 410 м (в среднем 13 370 м) против 12 010 м, что соответствует относительной разнице в 11%. Получение вторичных волокон с большей собственной прочностью можно рационально объяснить через соответствующее увеличение фактора их формы с 82,5 до 83,4–83,7% следующим образом. Известно, что фактор формы кумулятивно и количественно отражает все виды деформаций волокон, т. е. чем выше его значение, тем меньше степень деформированности и выше прямизна волокон [15, 16, 18]. С позиций механики разрушения материалов, деформации волокон могут быть рассмотрены как своеобразные локальные концентраторы напряжений. Последние вызывают разрушение материала, в данном случае бумаги, при существенно меньших растягивающих усилиях. В свою очередь, степень деформированности вторичных волокон зависит от накопленного количества

механических воздействий, оказываемых на них в процессе дезинтеграции макулатуры активными элементами гидроразбивателя. С этой точки зрения становится понятным, почему сокращение продолжительности роспуска влагопрочной макулатуры благоприятно сказывается на собственной прочности вторичных волокон.

На рис. 7 представлена гистограмма распределения фактора формы по классам длины вторичных волокон.

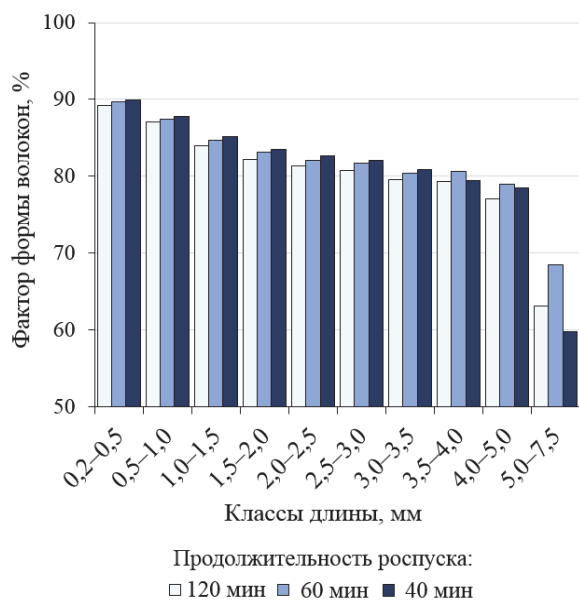


Рис. 7. Распределение фактора формы по длине волокон

Из рис. 7 видно, что прямизна вторичных волокон, полученных из влагопрочной макулатуры, снижается при увеличении их длины, т. е. она демонстрирует типичное поведение, характерное как для первичных, так и для вторичных волокон. При этом во всех классах длины значения фактора формы волокон, полученных при ускоренном роспуске влагопрочной макулатуры, больше аналогичных значений для волокон, полученных при длительной щелочной обработке массы (контрольный вариант).

На рис. 8 представлено влияние продолжительности роспуска влагопрочной макулатуры на способность вторичных волокон к уплотнению во влажном состоянии по показателю плотности отливок, а на рис. 9 – на когезионную способность волокон по показателю энергии внутренних связей по Скотту.

Как видно из рис. 8, сокращение продолжительности роспуска влагопрочной макулатуры приводит к незначительному, порядка 5%, снижению показателя плотности бумаги. Снижение плотности бумаги можно было бы объяснить снижением фактора формы, однако в нашем случае он, напротив, демонстрирует рост.

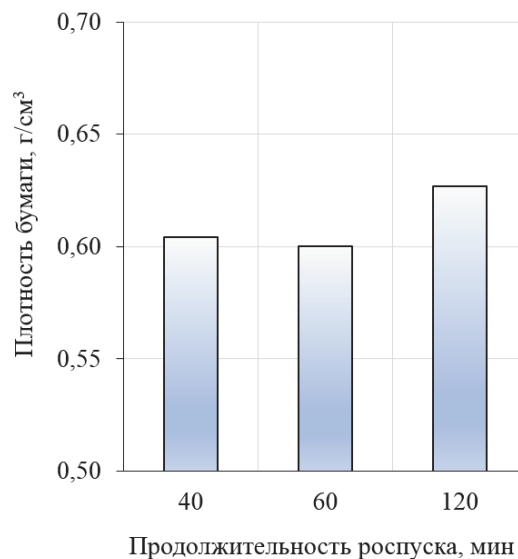


Рис. 8. Влияние продолжительности роспуска на плотность бумаги

Наиболее вероятное объяснение этому можно получить при рассмотрении плотности бумаги во взаимосвязи с другим фундаментальным свойством волокон – их грубостью. В частности, грубость вторичных волокон при продолжительности роспуска 120 мин составила 171 мг/м, при сокращении времени роспуска до 60–40 мин она возросла соответственно до 193–213 мг/м.

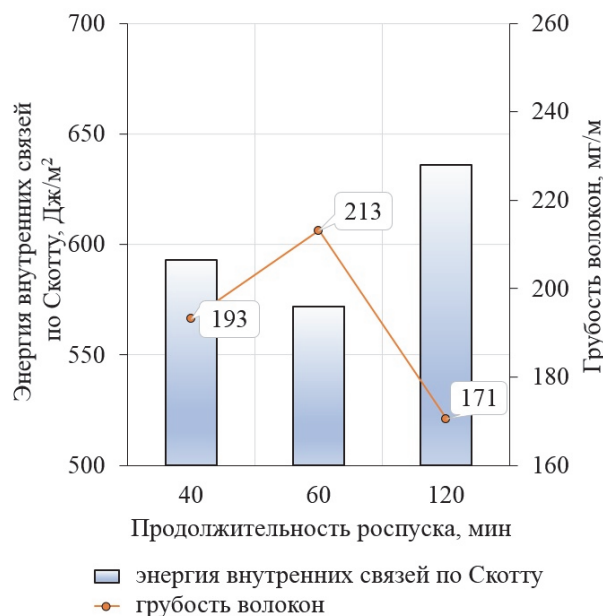


Рис. 9. Влияние продолжительности роспуска на энергию внутренних связей по Скотту и грубость волокон

С учетом стандартного отклонения показателя грубости, которое для оптических методов оценки по известным данным [22] достигает 12 мг/м, можно констатировать, что вторичные

волокна, полученные при ускоренном роспуске влагопрочной макулатуры, имеют грубость в среднем на 17% больше, чем при длительной щелочной обработке массы. Более грубые волокна менее пластичны и поэтому дают при формировании более пухлый, т. е. менее плотный лист [9, 22].

Изменение грубости вторичных волокон при сокращении продолжительности роспуска со 120 до 40–60 мин, как видно из рис. 9, также отражается еще на одном фундаментальном свойстве волокон – их когезионной способности. Так, при увеличении грубости вторичных волокон происходит некоторое снижение когезионной способности волокон по показателю энергии внутренних связей по Скотту с 635 Дж/м² до 570–595 Дж/м² (в среднем до 585 Дж/м²), или на 8%. Это связано с тем, что более грубые волокна являются менее пластичными и конформными, образуя более рыхлую структуру листа бумаги с меньшим количеством межволоконных контактов [9, 22]. Несмотря на отмеченное снижение, показатель энергии внутренних связей по Скотту для всех вариантов вторичных волокон все же находится на высоком уровне – 600 ± 50 Дж/м².

Заключение. Выполненная комплексная оценка фундаментальных свойств вторичных волокон из влагопрочной макулатуры на основе сульфатной беленой хвойной целлюлозы позволила получить следующие новые научные результаты.

Установлено, что средняя длина вторичных волокон является практически индифферентной по отношению к двух-, трехкратному сокращению продолжительности процесса роспуска влагопрочной макулатуры за счет реагентно-щелочной обработки массы. При степени помола волокнистой массы 24°ШР среднеарифме-

тическая длина вторичных волокон составила 1,28–1,29 мм, средневзвешенная по длине – 2,01–2,02 мм, средневзвешенная по массе – 2,58 мм, средневзвешенная по объему – 2,12 мм. Относительная доля мелочи для всех полученных волокнистых масс составила 3,7–3,8%. Такое же содержание мелочи – 3,7% при аналогичной степени помола – имела сульфатная беленой хвойная целлюлоза, из которой была получена влагопрочная бумага.

Установлено, что собственная прочность вторичных волокон, полученных при ускоренном роспуске влагопрочной макулатуры за счет использования ее реагентно-щелочной обработки на 11% выше соответствующей прочности вторичных волокон, полученных при более длительной щелочной обработке.

Показано, что способность вторичных волокон к уплотнению во влажном состоянии, судя по показателю плотности бумаги, уменьшается при сокращении продолжительности роспуска влагопрочной макулатуры незначительно – на 5%. Более значимое изменение характерно для грубости волокон, которая увеличивается со 171 до 193–213 мг/м и тем самым вызывает снижение когезионной способности волокон на 8%. Несмотря на это, показатель энергии внутренних связей по Скотту для всех вариантов вторичных волокон остается на высоком уровне – 600 ± 50 Дж/м².

Полученные результаты характеризуют исследованную влагопрочную макулатуру как перспективную вторичное волокнистое сырье, а реагентно-щелочную обработку массы как эффективный способ повышения производительности оборудования узла роспуска, снижения энергетических затрат и получения вторичных волокон с высоким бумагообразующим потенциалом.

Список литературы

1. Пенкин А. А. Перспективы рециклинга труднорастворимой макулатуры, содержащей полиамидамин-эпихлоргидриновые смолы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2. С. 159–165.
2. Пенкин А. А. Химическая интенсификация процесса роспуска вторичного влагопрочного сырья // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов: материалы VI Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. памяти профессора В. И. Комарова, Архангельск, 9–11 сент. 2021 г. / Архангельск, 2021. С. 184–191.
3. Yang D., Sotra A., Pelton R. H. Switching of PAE wet strength // Nordic Pulp and Paper Research Journal. 2019. Vol. 34, no 1. P. 88–95. DOI: 10.1515/npprj-2018-0074.
4. Effect of chemical additives on the degradation of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) films and PAE based papers made from bleached kraft pulps / E. Siqueira [et al.] // Nordic Pulp and Paper Research Journal. 2013. Vol. 28, no 4. P. 529–540. DOI: 10.3183/npprj-2013-28-04-p529-540.
5. Carboxymethylcellulose (CMC) as a model compound of cellulose fibers and polyamideamine epichlorohydrin (PAE) – CMC interactions as a model of PAE – fibers interactions of PAE-based wet strength papers / E. Siqueira [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. 2015. Vol. 132, no 26. DOI: 10.1002/app.42144.
6. Holik H. Handbook of Paper and Board. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. 2013, 992 p.

7. Nagiopol C., Johnston J.W. Chemistry of Modern Papermaking. Georgia-Pacific Chemicals LLC, 2012. 415 p.
8. Особенности переработки трудноразволокняемой макулатуры / С. С. Пузырёв [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. 2006. № 10. С. 40–44.
9. Кларк Дж. Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе в бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытания) / пер. с англ. А. В. Оболенской, Г. А. Пазухиной. М.: Лесная пром-ть, 1983. 456 с.
10. Suhonen T., Oksanen N. Future outlook for the forest industry // Swedish Association of Pulp and Paper Engineers (SPCI), 2016. URL: http://www.spci.se/shared/files/SPCI_forest_industry_future_scenarios_FINAL.pdf (date of access: 03.03.2017).
11. Espy H. H., Geist W. G. Persulfates as repulping reagents for neutral/alkaline wet-strength broke // TAPPI Journal. 1993. Vol. 76, no. 2. P. 139–141.
12. Fischer S. A. Repulping wet-strength paper // TAPPI Journal. 1997. Vol. 80, no. 11. P. 141–147.
13. Yang R., Luetgen C. Repulping of wet strength paper towel with potassium monopersulfate // TAPPI Journal. 2020. Vol. 19, no. 9. P. 463–470. DOI: 10.32964/TJ19.9.463.
14. Казаков Я. В. Характеристика геометрических параметров волокон целлюлозных полуфабрикатов с использованием вероятностных методов // Химия растительного сырья. 2014. № 1. С. 269–275. DOI: 10.14258/jcprm.1401269.
15. Hakan Karlsson, Rinnevuoto Timo. Fibre guide: fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry: a handbook. Kista: AB Lorentzen & Wettre, 2006. 120 p.
16. Fiber Quality Analysis: OpTest Fiber Quality Analyzer versus L&W Fiber Tester / B. Li [et al.] // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2011. Vol. 50. P. 12572–12578. DOI: 10.1021/ie201631q.
17. Ferritsius O., Ferritsius R., Rundlöf M. Average fibre length as a measure of the amount of long fibres in mechanical pulps – ranking of pulps may shift // Nordic Pulp and Paper Research Journal. 2018. Vol. 33, no. 3. P. 468–481. DOI: 10.1515/npprj-2018-3058.
18. Measurement of fiber length, coarseness, and shape with the fiber quality analyzer / G. Robertson [et al.] // TAPPI Journal. 1999. Vol. 82, no. 10. P. 93–98.
19. Ferreira P. J., Matos S., Figueiredo M. M. Size characterization of fibres and fines in hardwood kraft pulps // Particle and Particle Systems Characterization. 1999. Vol. 16. P. 20–24.
20. An Analyzer for fibre shape and length / J. A. Olson [et al.] // Journal of Pulp and Paper Science. 1995. Vol. 21, no. 11. P. 367–373.
21. Fiserova M., Gigac J., Balbercak J. Relationship between fibre characteristics and tensile strength of hardwood and softwood kraft pulps // Cellulose Chemistry and Technology. 2010. Vol. 44, no. 7–8. P. 249–253.
22. Joutsimo O. P., Asikainen S. Effect of fiber wall pore structure on pulp sheet density of softwood kraft pulp fibers // BioResources. 2012. Vol. 8, no. 2. P. 2719–2737. DOI: 10.15376/BIORES.8.2.2719-2737.

References

1. Penkin A. A. Future perspectives in recycling of wet-strength paper containing polyamidoamine-epichlorohydrin resins. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2021, no. 2, pp. 159–165 (In Russian).
2. Penkin A. A. Properties of secondary fibers obtained from wet-strength paper in the presence of activated persulfates. *Problemy mekhaniki tsellyulozno-bumazhnykh materialov: materialy VI Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii, posvyashchennoy pamyati professora V. I. Komarova* [The issues in mechanics of pulp-and-paper materials: proceedings of 6th International conference in memory of professor Valery Komarov]. Arkhangelsk, 2021, pp. 184–191 (In Russian).
3. Yang D., Sotra A., Pelton R. H. Switching of PAE wet strength. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2019, vol. 34, no. 1, pp. 88–95. DOI: 10.1515/npprj-2018-0074.
4. Siqueira E., Naoui W., Marlin N., Schott S., Mauret E. Effect of chemical additives on the degradation of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) films and PAE based papers made from bleached kraft pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2013, vol. 28, no. 4, pp. 529–540. DOI: 10.3183/npprj-2013-28-04-p529-540.
5. Siqueira E., Salon M.-C. B., Belgacem M. N., Mauret E. Carboxymethylcellulose (CMC) as a model compound of cellulose fibers and polyamideamine epichlorohydrin (PAE) – CMC interactions as a model of PAE – fibers interactions of PAE-based wet strength papers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no. 26. DOI: 10.1002/app.42144.
6. Holik H. Handbook of Paper and Board. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2013. 992 p.

7. Hagiopol C., Johnston J. W. Chemistry of Modern Papermaking. Georgia-Pacific Chemicals LLC, 2012. 415 p.
8. Puzyrev S. S., Tyurin E. T., Loginova T. V., Kovaleva O. P. Recycling of waste paper hard to defiber. *Селлюлоза. Бумага. Картон* [Pulp. Paper. Board], 2006, no. 10, pp. 40–44 (In Russian).
9. Clark J. Pulp technology and treatment for paper. San Francisco, Miller Freeman Publications Inc., 1978. 751 p. (Russ. ed.: Clark J. *Технология целлюлозы (наука о целлюлозной массе в бумаге, подготовка массы, переработка ее на бумагу, методы испытания)*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1983. 456 p.).
10. Suhonen T., Oksanen N. Future outlook for the forest industry. Available at: http://www.spci.se/shared/files/SPCI_forest_industry_future_scenarios_FINAL.pdf (accessed 03.03.2017).
11. Espy H. H., Geist W. G. Persulfates as repulping reagents for neutral/alkaline wet-strength broke. *TAPPI Journal*, 1993, vol. 76, no. 2, pp. 139–141.
12. Fischer S. A. Repulping wet-strength paper. *TAPPI Journal*, 1997, vol. 80, no. 11, pp. 141–147.
13. Yang R., Luettgen C. Repulping of wet strength paper towel with potassium monopersulfate. *TAPPI Journal*, 2020, vol. 19, no. 9, pp. 463–470. DOI: 10.32964/TJ19.9.463.
14. Kazakov Ya. V. The characteristic of geometrical parameters of cellulose fibers in pulp using probabilistic approach. *Химия Растительного Сырья* [Chemistry of Plant Raw Material], 2014, no. 1, pp. 269–275 (In Russian). DOI: 10.14258/jcprm1401269.
15. Hakan Karlsson, Rinnevuoto Timo. Fibre guide: fibre analysis and process applications in the pulp and paper industry: a handbook. Kista, AB Lorentzen & Wettre, 2006. 120 p.
16. Li B., Bandekar R., Zha Q., Alsaggaf A., Ni Y. Fiber Quality Analysis: OpTest Fiber Quality Analyzer versus L&W Fiber Tester. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, vol. 50, pp. 12572–12578. DOI: 10.1021/ie201631q.
17. Ferritsius O., Ferritsius R., Rundlöf M. Average fibre length as a measure of the amount of long fibres in mechanical pulps – ranking of pulps may shift. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2018, vol. 33, no. 3, pp. 468–481. DOI: 10.1515/npprj-2018-3058.
18. Robertson G., Olson J., Allen P., Chan B., Seth A. Measurement of fiber length, coarseness, and shape with the fiber quality analyzer. *TAPPI Journal*, 1999, vol. 82, no. 10, pp. 93–98.
19. Ferreira P. J., Matos S., Figueiredo M. M. Size characterization of fibres and fines in hardwood kraft pulps. *Particle and Particle Systems Characterization*, 1999, vol. 16, pp. 20–24.
20. Olson J. A., Robertson A. G., Finnigan T. D., Turner R. R. H. An Analyzer for fibre shape and length. *Journal of Pulp and Paper Science*, 1995, vol. 21, no. 11, pp. 367–373.
21. Fiserova M., Gigac J., Balbercak J. Relationship between fibre characteristics and tensile strength of hardwood and softwood kraft pulps. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2010, vol. 44, no. 7–8, pp. 249–253.
22. Joutsimo O. P., Asikainen S. Effect of fiber wall pore structure on pulp sheet density of softwood kraft pulp fibers. *BioResources*, 2012, vol. 8, no. 2, pp. 2719–2737. DOI: 10.15376/BIORES.8.2.2719-2737.

Информация об авторах

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

Казakov Яков Владимирович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств. Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова (163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, 17, Российская Федерация). E-mail: j.kazakov@narfu.ru

Information about the authors

Penkin Anton Anatol'yevich – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Chemical Wood Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: penkin@belstu.by

Kazakov Yakov Vladimirovich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Pulp and Paper and Wood Chemical Production. Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Severnaya Dvina emb., 163002, Arkhangelsk, Russian Federation). E-mail: j.kazakov@narfu.ru

Поступила 30.11.2021

УДК 678.046.3

**В. В. Боброва¹, Н. Р. Прокопчук¹,
С. А. Ефремов², С. В. Нечипуренко²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УГЛЕРОД-КРЕМНИСТЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Разработка полимерных композиционных материалов с использованием различных экологически чистых наполнителей является областью активных исследований. Основная цель данной работы заключается в изучении структуры и химического состава углерод-кремнистого композита (УКК), полученного путем карбонизации смеси рисовой шелухи и рисового стебля в пиролизной печи без доступа кислорода, при температуре 550–600°C, до и после механоактивации. Химический состав УКК определен методом рентгенофазового анализа. Установлено, что композит состоит из углерода (35,0–60,0 ± 2,0%), диоксида кремния (30,0–50,0 ± 2,0%) и примесей оксидов металлов различной природы, а также содержит аморфную фракцию оксида кремния. Изучены основные физико-химические характеристики углерод-кремнистого композита. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура композита. Выявлено, что она представляет собой в основном агрегаты со средним размером частиц 50,9 мкм, состоящие из слоистых образований с развитой внутренней системой пор. Определена площадь поверхности композита методом многоточечной адсорбции газов азота по методу БЭТ, которая составляет 36 м²/г. Осуществлена механоактивация УКК путем измельчения в вибрационной и планетарной мельницах при различном времени. Зафиксировано, что продолжительность механоактивации углерод-кремнистого композита способствует увеличению удельной поверхности композита.

Ключевые слова: рисовая шелуха, механоактивация, углерод, диоксид кремния, активность.

Для цитирования: Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 89–95.

**V. V. Bobrova¹, N. R. Prokopchuk¹,
S. A. Efremov², S. V. Nechipurenko²**

¹Belarusian State Technological University

²Al-Farabi Kazakh National University

CARBON-SILICON FILLER FOR ELASTOMER COMPOSITIONS

The development of polymer composite materials using various environmentally friendly fillers is an area of active research. The main purpose of this work is to study the structure and chemical composition of a carbon-silicon composite (CSC) obtained by carbonization of a mixture of rice husks and a rice stalk in a pyrolysis furnace, without oxygen, at a temperature of 550–600°C, before and after mechanical activation. The chemical composition of CSC was determined by X-ray phase analysis. It has been established that the composite consists of carbon 35.0–60.0 ± 2.0%, silicon dioxide 30.0–50.0 ± 2.0%, and impurities of metal oxides of various nature. It has been established that CSC contains an amorphous fraction of silicon oxide. The main physicochemical characteristics of the carbon-silicon composite have been studied. The structure of the composite was studied by scanning electron microscopy. It has been established that the structure of the CSC is mainly aggregates with an average particle size of 50.9 μm, consisting of layered formations with a developed internal system of pores. The surface area of the composite was determined by the method of multipoint adsorption of nitrogen gases according to the BET method, which is 36 m²/g. The mechanical activation of the CSC was carried out by grinding in a vibratory and planetary mill at different times. It has been established that the duration of mechanical activation of the carbon-silicon composite contributes to an increase in the specific surface area of the composite.

Key words: rice husk, mechanical activation, carbon, silicon dioxide, activity.

For citation: Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Carbon-silicon filler for elastomer compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 89–95 (In Russian).

Введение. Нестабильность цен, экологические проблемы и высокие затраты на производство технического углерода, который является основным наполнителем в резиновой промышленности [1–3], стимулируют проведение исследований, нацеленных на создание новых типов наполнителей, отвечающих современным требованиям, предъявляемым к ингредиентам для производства резины. Среди них могут быть наполнители, полученные из природного сырья [4]. Возобновляемое сырье растительного происхождения является доступным и достаточно дешевым источником для производства ингредиентов и эластомерных композиций. Широко распространенным натуральным растительным сырьем для производства аморфного кремнезема является рисовая шелуха (РШ) и рисовая лузга [5, 6] – органические отходы, которые производятся в больших количествах. РШ – основной побочный продукт производства риса, который представляет собой волокна на основе целлюлозы и содержит приблизительно 20% кремнезема [7, 8]. Диоксид кремния является основным минеральным компонентом РШ, которая также содержит примеси металлов, процентное содержание каждого при этом составляет меньше 1% [9–10]. При сжигании РШ может быть получено около 20% золы [11, 12], которая в свою очередь содержит около 87–98% диоксида кремния [13, 14].

Ранее [15] нами проведено исследование химического состава и поверхности углерод-кремнистого композита. Целью данной работы стало исследование влияния процесса механоактивации на важнейшие характеристики УКК, определяющие его усиливающую способность: удельная поверхность частиц, их морфология (структура), пористость (количество и размер пор), наличие функциональных групп на поверхности.

Основная часть. Для получения углерод-кремнистого композита рисовый стебель (РС) измельчали на роторно-ножевой мельнице до фракции 5,0 мм. Затем смешивали рисовый стебель и рисовую шелуху в пропорции 2,0:0,5 или 0,5:2,0 соответственно. Высушенная композиция подвергалась процессу карбонизации в пиролитической печи без доступа кислорода, при температуре 550–600°C. Далее полученный карбонизат измельчали до фракции ниже 25,0 мкм.

Полученный дисперсный материал – углерод-кремнистый композит, является готовым продуктом для использования в качестве наполнителя для эластомерных композиций, а также в виде углеродного наполнителя для композиционных материалов и имеет химический состав, полученный рентгеноспектральным анализом (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав углерод-кремнистого композита

Химический состав	Содержание, %
Углерод	47,26
SiO ₂	50,38
Na ₂ O	0,04
MgO	0,16
Al ₂ O ₃	0,01
P ₂ O ₅	0,11
K ₂ O	1,72
CaO	0,28
TiO ₂	0,01
MnO	0,02
Fe ₂ O ₃	0,01

Как видно из табл. 1, карбонизат включает углеродсодержащую и минеральную части, в состав которых входят компоненты в количестве, достаточном для производства активированного углеродного материала и диоксида кремния. Т. е. карбонизат может являться объектом исследований для процессов выделения диоксида кремния из минеральной составляющей и активации для углеродсодержащей составляющей.

Были исследованы основные физико-химические характеристики УКК:

- плотность – 0,5 кг/м³;
- фракция помола – ниже 25,0 мкм;
- pH водной суспензии – 7–9;
- абсорбция дибутилфталата 100 – от 45 до 90 см³/100 г;
- зольность (более 90% SiO₂) – до 45%;
- содержание углерода – до 50%;
- содержание летучих веществ – не более 5%;
- удельное электросопротивление – 218 54,4 Ом·м·10⁻⁶;
- удельная теплота сгорания – 2700 ккал/кг;
- содержание Fe₂O₃ – не более 0,04%;
- содержание общего фосфора – не более 0,05%;
- содержание общей серы – не более 0,03%;
- насыпная плотность – 420 кг/м³;
- структура – аморфная.

Морфологию и структуру образца УКК анализировали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-5610 LV при разном увеличении (рис. 1).

Из приведенных микрофотографий видно, что структура УКК представляет собой в основном агрегаты со средним размером частиц 50,9 мкм, состоящие из слоистых образований с развитой внутренней системой пор (рис. 1, б). Как известно [16], кремний, образующийся в процессе естественной эволюции рисовой шелухи, распределяется в материале в виде монокремниевой кислоты, которая перемещается к внешней оболочке шелухи, где в результате испарения и концентрирования она превращается в целлюлозно-кремнеземную мембрану [17, 18].

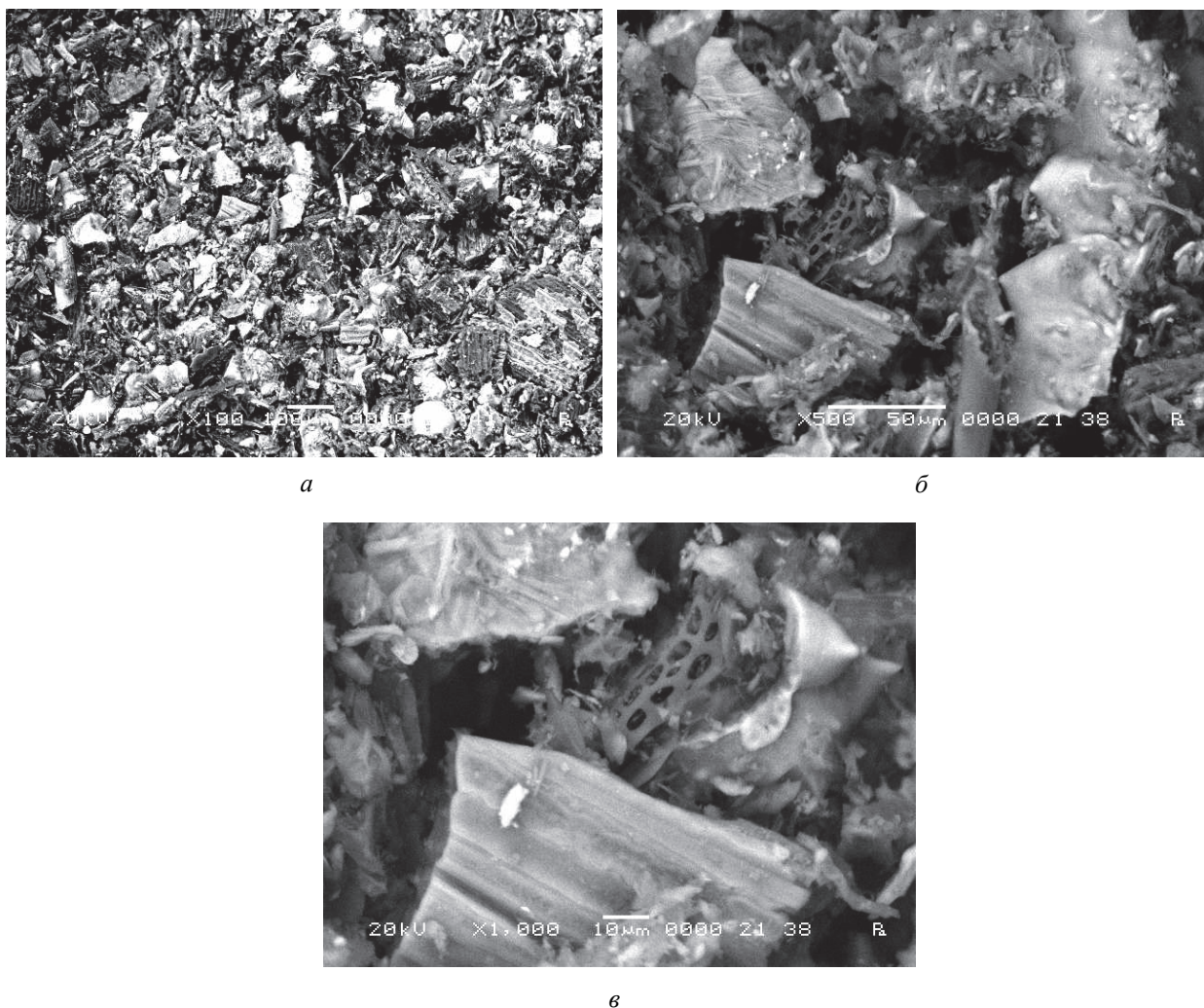


Рис. 1. SEM-изображение УКК при разном увеличении:
а) $\times 100$; б) $\times 500$; в) $\times 1000$

Это обуславливает образование поверхностной «кремнеземной сетки» (рис. 1, в), которая отчетливо видна на поверхности внешнего слоя материала. В дальнейшем этот нежелательный эффект может привести к затруднению в доставке реагентов внутрь углеродной матрицы на стадии активации. Поэтому проведение карбонизации при высоких температурах нецелесообразно для процесса производства активированного углеродного материала. Исходя из изложенного можно заключить, что процесс карбонизации РШ целесообразно проводить при температуре 600°C .

Определение площади поверхности УКК осуществляли на основе теории Брунауэра, Эммета и Тейлора (БЭТ) адсорбции газов с помощью многоточечных определений [19]. Средняя удельная площадь поверхности частиц составила $36 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для выявления текстурных параметров, таких как объем и средний радиус пор образца УКК, была снята изотерма адсорбции азота при 77 К (рис. 2).

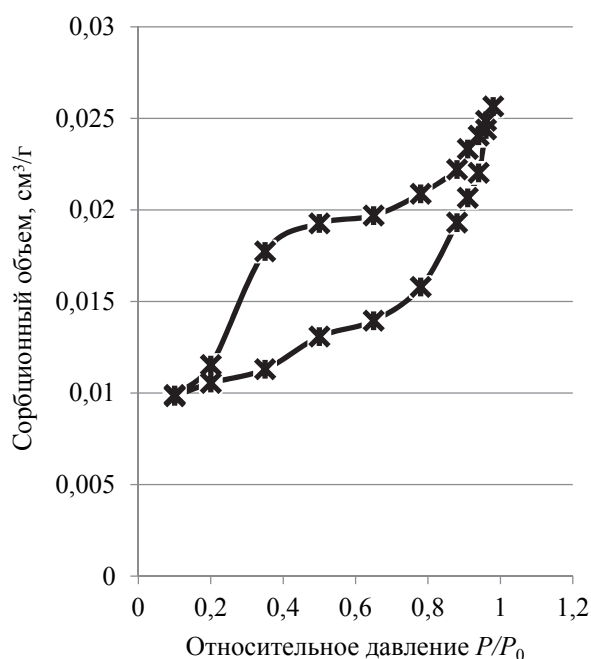


Рис. 2. Изотерма адсорбции образца УКК

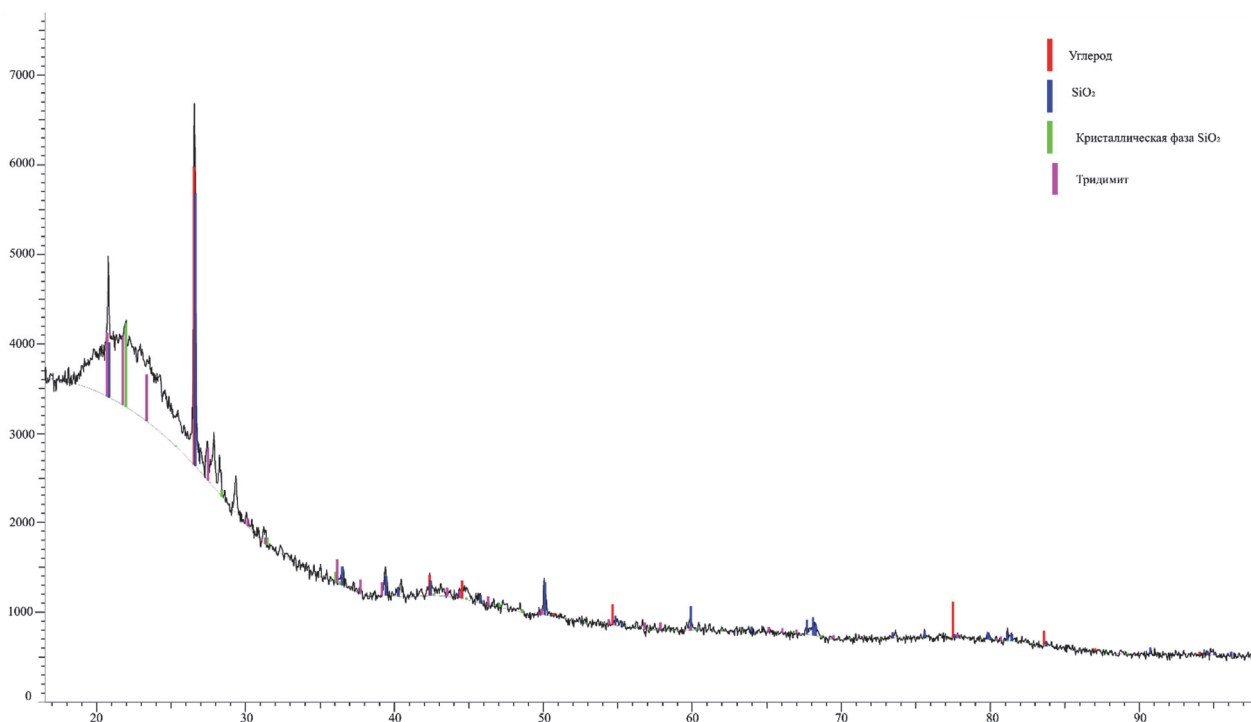


Рис. 3. Рентгенограмма образца УКК

Как видно из рис. 2, изотерма от образца УКК характеризуется крутым подъемом при малых относительных давлениях. Это позволяет сделать вывод об однородности пор данного наполнителя по размерам и о том, что они очень тонки и заполняются в первом акте адсорбционного процесса. По классификации IUPAC подобные изотермы относятся к IV типу изотерм, т. е. к изотермам, характерным для мезопористых материалов с размером пор 2–50 нм. При относительном давлении ($P/P_0 > 0,1$) кривая характеризуется наличием петли гистерезиса между адсорбционной и десорбционной ветвями, связанной с необратимой капиллярной конденсацией азота в мезопорах наполнителя при высоких относительных давлениях.

Средний радиус пор рассчитывали по методу Баррета – Джойнера – Халенды (ВНН – Barrett, Joyner и Halenda) по изотерме десорбции. Данный метод может быть успешно применен практически ко всем типам пористых материалов. В основу модели положено допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиуса Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки [20]. На основании расчетов получено, что средний размер пор УКК находится в интервале от 1,5 до 49,5 нм.

Проведенный рентгенофазовый анализ показал, что углерод в УКК присутствует в аморфном состоянии (рис. 3). Вместе с тем на рентгенограмме присутствуют рефлексы, соответствующие кристаллическому диоксиду кремния и кремниевой кислоте.

Таким образом, исследуемый углерод-кремнистый композит представляет собой малоактивный наполнитель, который может использоваться для эластомерных композиций.

С целью повышения активности поверхности частиц УКК была проведена их механоактивация для изменения удельной поверхности ее частиц.

Для механоактивации поверхности углерод-кремнистого композита использовались вибрационная и планетарная мельницы. Время активации было выбрано в диапазоне от 1 до 5 мин с интервалом в 1 мин.

Эффективность механоактивации УКК в зависимости от продолжительности помола оценивали по изменению площади удельной поверхности частиц композита и сорбционному объему частиц. Полученные данные представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Показатели поверхности механоактивированного УКК в вибрационной мельнице

УКК	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционный объем, см ³ /г
Без механоактивации	36	0,026
Механоактивированный в течение, мин		
1 (УКК 1В)	41	0,023
2 (УКК 2В)	57	0,031
3 (УКК 3В)	74	0,040
4 (УКК 4В)	43	0,022
5 (УКК 5В)	39	0,021

Таблица 3
Показатели поверхности механоактивированного
УКК в планетарной мельнице

УКК	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционный объем, см ³ /г
Без механоактивации	36	0,026
Механоактивированный в течение, мин		
1 (УКК 1П)	61	0,036
2 (УКК 2П)	85	0,046
3 (УКК 3П)	81	0,061
4 (УКК 4П)	111	0,070
5 (УКК 5П)	52	0,026

На основе экспериментальных результатов (табл. 2 и 3) можно сделать вывод, что наибольшая удельная поверхность УКК достигается при механоактивации на вибрационной мельнице в

течение 3 мин и на планетарной в течение 4 мин. Из полученных данных следует, что результаты исследований по продолжительности помола УКК будут использованы на последующих этапах работы.

Выводы. Таким образом, в ходе выполнения работ установлено, что углерод-кремнистый композит содержит 47,26% углерода, 50,38% оксида кремния и 2,36% примесей оксидов металлов различной природы. Рентгенофазовый анализ показал, что углерод в УКК присутствует в аморфном состоянии, но при этом наблюдаются рефлексы, соответствующие кристаллическому диоксиду кремния и кремниевой кислоте.

В процессе механоактивации достигается увеличение удельной поверхности углерод-кремнистого композита.

Список литературы

1. Орлов В. Ю., Комаров В. Ю., Ляпина Л. А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Александр Рутман, 2002. 512 с.
2. Шашок Ж. С., Усс Е. П., Касперович А. В. Исследование влияния различных марок технического углерода на технические свойства резин // Труды БГТУ. 2016. № 4 (186): Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 5–10.
3. Нарыжный Д. А., Харламов Е. В., Антипина С. Г. Изучение влияния содержания технического углерода и продолжительности вулканизации на качество резин // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 5. Ч. 2. С. 227.
4. Резниченко С. В., Морозов Ю. Л. Большой справочник резинщика. М.: Техинформ, 2012. 744 с.
5. Chemical and nanomechanical analysis of rice husk modified by ATRP-grafted oligomer / S. M. Morsi [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. 2011. Vol. 360, no. 2. P. 377–385.
6. Shcherbakova T. P., Vaseneva I. N. A Biogenic Silica Synthesis Method // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Vol. 54. P. 297–303.
7. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk / H. A. Alyosef [et al.] // Particulate Science and Technology: An International Journal. 2013. Vol. 31, no. 6. P. 524–532. DOI: org/10.1080/02726351.2013.782931.
8. Исследование возможностей использования продуктов сгорания рисовой шелухи для шин и РТИ / Ю. В. Азарова [и др.] // Проблемы шин и резинотехнических композитов: материалы докл. Междунар. конф., Москва, 18–19 окт. 2005 г. М., 2005. С. 32–34.
9. Bakar R. A., Yahya R., Gan S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk // 5th International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals and Environment (RAMM) & 2nd International Postgraduate Conference on Materials, Mineral and Polymer (MAMIP). Malaysia, 4–6 August 2015. P. 189–195.
10. Properties and Industrial Applications of Rice husk: a review / A. Kumar [et al.] // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2012. Vol. 2, no. 10. P. 86–90.
11. Pozzolan Characterization of Waste Rice Husk Ash (RHA) From Muar, Malaysia / J. Hadipramana [et al.] // IOP Conference Series: materials Science and Engineering. 2016. Vol. 160, no. 11. P. 1–10.
12. Hieu N. M., Korobochkin V. V., Tu N. V. A study of silica separation in the production of activated carbon from rice husk in Viet Nam // Procedia Chemistry. 2015. Vol. 15. P. 308–312. DOI: 10.1016/j.proche.2015.10.049.
13. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer / A. A. França [et al.] // Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol. 28, no. 11. P. 2211–2217.
14. Comparison between rice husk ash grown in different regions for stabilizing fly ash from a solid waste incinerator / L. Benassi [et al.] // Journal of Environmental Management. 2015. Vol. 159. P. 128–134.
15. Инновационный наполнитель эластомеров на основе растительного сырья / В. В. Боброва [и др.] // НЕФТЕХИМИЯ-2021: материалы IV Междунар. науч.-техн. форума по хим. технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–23 нояб. 2021 г. Минск, 2021. С. 113–116.

16. Нгуен М. Х. Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и их аппаратурное обеспечение: дис. ... канд. техн. наук: 04.04.2018. Томск, 2018. 190 л.

17. Рис и его качество / под ред. Е. П. Козьминой. М.: Колос, 1976. 400 с.

18. Воронков М. Г., Зельчан Г. И., Лукевиц А. Ю. Кремний и жизнь. Рига: Зинатне, 1978. 578 с.

19. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

References

1. Orlov V. Yu., Komarov V. Yu., Lyapina L. A. *Proizvodstvo i ispol'zovaniye tekhnicheskogo ugleroda dlya rezin* [Production and use of carbon black for rubber]. Yaroslavl, Aleksandr Rutman Publ., 2002. 512 p. (In Russian).

2. Shashok Zh. S., Uss E. P., Kasperovich A. V. Study of the influence of various grades of carbon black on the technical properties of rubber. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4 (186): Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 5–10 (In Russian).

3. Naryzhnyy D. A., Harlamov E. V., Antipina S. G. Study of the influence of carbon black content and the duration of vulcanization on the quality of rubber. *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii* [Modern high technologies], 2014, no. 5, part 2, p. 227 (In Russian).

4. Reznichenko S. V., Morozov Yu. L. *Bol'shoy spravochnik rezinshchika* [The Great Rubberman's Handbook]. Moscow, Tekhinform Publ., 2012. 744 p. (In Russian).

5. Morsi S. M., Pakzad A., Amin A., Yassar R. S., Heiden P. A. Chemical and nanomechanical analysis of rice husk modified by ATRP-grafted oligomer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, vol. 360, no. 2, pp. 377–385.

6. Shcherbakova T. P., Vaseneva I. N. A Biogenic Silica Synthesis Method. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, vol. 54, pp. 297–303.

7. Alyosef H. A., Eilert A., Welscher J., Ibrahim S. S., Denecke R., Schwieger W., Enke D. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk. *Particulate Science and Technology: An International Journal*, 2013, vol. 31, no. 6, pp. 524–532. DOI: org/10.1080/02726351.2013.782931.

8. Azarova Yu. V., Tolstova O. N., Kosso R. A., Ten P. V., Hohryakov A. A., Morozov Yu. I. Study of the possibilities of using rice husk combustion products for tires and rubber goods. *Problemy shin i rezinokordnykh kompozitov: materialy докладов Mezhdunarodnoy konferentsii* [Problems of Tires and Rubber Cord Composites: Proceedings of the International Conference]. Moscow, 2005, pp. 32–34 (In Russian).

9. Bakar R. A., Yahya R., Gan S. N. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *5th International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals and Environment (RAMM) & 2nd International Postgraduate Conference on Materials, Mineral and Polymer (MAMIP)*. Malaysia, 2015, pp. 189–195.

10. Kumar A., Mohanta K., Kumar D., Om P. Properties and Industrial Applications of Rice husk: a review. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*. 2012, vol. 2, no. 10, pp. 86–90.

11. Hadipramana J., Riza F. V., Rahman I. A., Loon L. Y., Adnan S. H., Zaidi A. M. A. Pozzolanic Characterization of Waste Rice Husk Ash (RHA) From Muar, Malaysia. *IOP Conference Series: materials Science and Engineering*, 2016, vol. 160, no. 11, pp. 1–10.

12. Hieu N. M., Korobochkin V. V., Tu N. V. A study of silica separation in the production of activated carbon from rice husk in Viet Nam. *Procedia Chemistry*, 2015, vol. 15, pp. 308–312. DOI: 10.1016/j.proche.2015.10.049.

13. França A. A., Schultz J., Borges R., Wypych F., Mangrich A. S. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 28, no. 11, pp. 2211–2217.

14. Benassi L., Bosio A., Dalipi R., Borgese L., Rodella N., Pasquali M., Depero L. E., Bergese P., Bontempi E. Comparison between rice husk ash grown in different regions for stabilizing fly ash from a solid waste incinerator. *Journal of Environmental Management*, 2015, vol. 159, pp. 128–134.

15. Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Kasperovich A. V., Farafontov V. N., Efremov S. A., Antipov A. F. Innovative plant-based elastomer filler. *NEFTEKHIMIYA-2021: materialy IV Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma po khimicheskim tekhnologiyam i neftegazopererabotke* [PETROCHEMISTRY-2021: materials of the IV International scientific and technical forum on chemical technologies and oil and gas processing]. Minsk, 2021, pp. 113–116 (In Russian).

16. Нгуен М. Х. *Protssy termicheskoy pererabotki risovoy shelukhi pri poluchenii aktivirovannogo uglerodnogo materiala i ikh apparaturnoye obespecheniye*. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk

[The processes of thermal processing of rice husks in the production of activated carbon material and their hardware. Dissertation PhD (Engineering)]. Tomsk, 2018. 190 p.

17. *Ris i yego kachestvo* [Rice and its quality]. Edit. by E. P. Koz'mina. Moscow, Kolos Publ., 1976. 400 p.

18. Voronkov M. G., Zel'chan G. I., Lukevits A. Yu. *Kremniy i zhizn'* [Silicon and life]. Riga, Zinatne Publ., 1978. 578 p.

19. Kel'tsev N. V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 592 p.

20. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'* [Adsorption, specific surface area, porosity]. Moscow, Mir Publ., 1984. 306 p.

Информация об авторах

Боброва Валерия Владимировна – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lerik_bobrik94@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Ефремов Сергей Анатольевич – академик КазНАЕН, доктор химических наук, профессор, заместитель директора центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени аль-Фараби (050040, г. Алматы, пр-т Аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: efremosa@mail.ru

Нечипуренко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией композиционных материалов центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени аль-Фараби (050040, г. Алматы, пр-т Аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

Information about the authors

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

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Efremov Sergey Anatolyevich – Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences, DSc (Chemistry), Professor, Deputy Director of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: efremosa@mail.ru

Necipurenko Sergey Vitalievich – PhD (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher, Head of the Laboratories of Composite Materials of the Center of Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

Поступила 25.11.2021

УДК 676.085.4

Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Ключев, И. О. Лаптик
Белорусский государственный технологический университет

ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА НАНОАЛМАЗНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Рассмотрен модифицированный наноалмазными частицами модельный состав ЗГВ-1 производства ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь, Беларусь) для точного литья по выплавляемым моделям изделий из черных и цветных металлов. Разработана лабораторная технология введения в модельный состав ЗГВ-1 наноалмазных частиц производства НПЗАО «Синта» (г. Минск, Беларусь) – алмазосодержащей шихты марки АШ-А и ультрадисперсного синтетического алмаза марки УДА. Оценена совместимость наночастиц с модельным составом в зависимости от способа введения. Получены модельные составы с разными концентрациями наночастиц (мас. %): 0,005; 0,010; 0,050; 0,10. Определена теплостойкость модифицированных модельных составов по двум независимым параметрам: температуре размягчения (T_p) и температуре каплепадения по Уббеллоде ($T_{уб}$). Установлены зависимости T_p и $T_{уб}$ от концентрации наночастиц, объяснен их характер: быстрый рост теплостойкости модельных составов при начальных концентрациях (0,005 мас. %) и последующее снижение T_p и $T_{уб}$ с дальнейшим ростом концентрации наночастиц. Предложен механизм повышения теплостойкости модельного состава ЗГВ-1 наноалмазными частицами, заключающийся в следующем: в результате взаимодействия энергетически активной поверхности наночастиц с карбоксильными и гидроксильными группами компонентов, входящих в состав модельного состава ЗГВ-1, формируется система взаимопроникающих сеток физической природы, исчезающая в основном при плавлении и вновь восстанавливающаяся при затвердении модельных составов.

Этот обратимый процесс можно осуществлять многократно. Повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-1 более чем на 10°C имеет важное практическое значение.

Ключевые слова: модельный состав, точное литье, выплавляемые модели, изделия из металлов, наноалмазные частицы, температура размягчения, температура каплепадения по Уббеллоде.

Для цитирования: Прокопчук Н. Р., Ключев А. Ю., Лаптик И. О. Повышение теплостойкости модельного состава наноалмазными частицами // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 96–100.

N. R. Prokopchuk, A. Yu. Klyuev, I. O. Laptik
Belarusian State Technological University

INCREASING THE HEAT RESISTANCE OF THE MODEL COMPOSITION BY NANODIAMOND PARTICLES

The model composition ZGV-1 produced by OJSC “Mining Wax Plant” (town of Svisloch, Belrus) has been modified with nanodiamond particles for precision investment casting of items made of ferrous and non-ferrous metals. A laboratory technology has been developed for introducing nanodiamond particles produced by Refinery “Sinta” (Minsk, Belarus) into the model composition ZGV-1 a diamond-containing charge of the ASh-A grade and ultradispersed synthetic diamond of the UDA grade. The compatibility of nanoparticles with the model composition was evaluated depending on the method of administration. Model compositions were obtained with different concentrations of nanoparticles (wt. %): 0.005; 0.010; 0.050; 0.10. The heat resistance of the modified model compositions was determined by two independent parameters: the softening temperature (T_f) and the Ubbelode dropping point (T_{UB}). The dependences of T_f and T_{UB} on the concentration of nanoparticles were established, their nature was explained: a rapid increase in the heat resistance of model compositions at initial concentrations (0.005 wt. %) and a subsequent decrease in T_f and T_{UB} with a further increase in the concentration of nanoparticles. A mechanism is proposed for increasing the heat resistance of the model composition ZGV-1 with nanodiamond particles, which consists in the following: as a result of the interaction of the energetically active surface of nanoparticles with the carboxyl and hydroxyl groups of the components that make up the model composition of ZGV-1, a system of interpenetrating nets of physical nature is formed, which disappears mainly when melting and re-recovering upon solidification of the model compositions.

This reversible process can be repeated many times. An increase in the heat resistance of the model composition ZGV-1 by an average of 10°C is of great practical importance.

Key words: model composition, precision casting, lost wax models, metal products, nanodiamond particles, softening temperature, dropping point according to Ubbellode.

For citation: Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Increasing the heat resistance of the model composition by nanodiamond particles. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 96–100 (In Russian).

Введение. Возрастающие требования к продукции машиностроения стимулируют разработки новых высокоэффективных способов обработки металлов. Метод литья по выплавляемым моделям, благодаря преимуществу по сравнению с другими способами изготовления отливок, получил значительное распространение. Он позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а иногда получить литьевую деталь без дополнительной обработки перед сборкой.

В настоящее время на рынке стран ЕАЭС присутствуют достаточно эффективные модельные составы, производимые фирмами США, Германии, России, и модельные составы, производимые белорусским ОАО «Завод горного воска». Базовым вариантом нескольких типов модельных составов, выпускаемых этим предприятием, является ЗГВ-1, применяемый на ряде предприятий России и Беларуси [1]. Он уступает зарубежным аналогам по теплостойкости, но отличается от них меньшей стоимостью из-за использования в его составе доступных, недорогих компонентов (мас. %) [2]: буроугольный воск Камонта (30,0) [3]; парафин (45,0) [4]; полиэтиленовый воск ПВ-200 (10,0) [5]; сосновая живичная канифоль (10,0) [6]; триэтанолламин (5,0). Модельный состав ЗГВ-1 применяется для получения отливок из многих литейных сплавов.

Теплостойкость – способность материала не размягчаться при его нагревании до определенной температуры.

Высокая теплостойкость модельных составов особенно важна при производстве сверхточных деталей больших геометрических размеров во избежание потери формы модели, особенно при повышенных температурах воздуха в цеху в летний период времени.

Основная часть. Целью исследования является создание модельного состава для точного литья повышенной теплостойкости путем связывания компонентов дополнительными физическими взаимодействиями, создаваемыми наноалмазными частицами (ультрадисперсный алмаз сухой порошок (УДА-СП), ультрадисперсный алмаз в толуоле (УДА Т), ультрадисперсный алмаз в бутилацетате (УДА БА), ультрадисперсный алмаз водный концентрат (УДА ВК), алмазосодержащая шихта (АШ-А)); с учетом потенциальных возможностей наночастиц с высокой некомпенсированной поверхностной

энергией усиление физических взаимодействий в модельном составе и повышение на основе этого его теплостойкости.

Объектами исследования служили: модельный состав ЗГВ-1, наноалмазные частицы производства НПЗАО «Синта» (г. Минск, Беларусь) – алмазосодержащая шихта марки АШ-А (ТУ РБ 100056180.003–2003) и ультрадисперсный синтетический алмаз марки УДА (ТУ РБ 28619110.001–95). Характеристика углеродных наноматериалов приведена в статье [7].

Температура размягчения модельных составов немодифицированного ЗГВ-1 и содержащих разные концентрации АШ-А и УДА определяли по ГОСТ 23863–79 на аппарате типа ИКАР [8]. За температуру размягчения принимали среднее арифметическое четырех показаний термометра для каждого образца. Расхождения между наиболее отличающимися показаниями термометра не превышали 0,8°C.

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля олигомера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса. Температура каплепадения определяется на приборе Уббеллоде [9].

Модельный состав, содержащий наночастицы, получали путем введения в него расчетного количества (мас. %) 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 УДА-СП, УДА Т, УДА БА, УДА ВК, АШ-А порциями, предварительно перемешивая нагретую массу ЗГВ-1 до жидкого состояния на мешалке типа ИКА RW 20 digital со скоростью 220 об./мин в течение 30 мин [10].

На рис. 1 и 2 представлены графические экспериментальные данные по влиянию концентрации наноалмазных частиц, введенных в модельный состав ЗГВ-1, на температуру размягчения и температуру каплепадения по Уббеллоде модифицированного композиционного состава ЗГВ-1.

На рисунках показано, что зависимости температур размягчения и каплепадения по Уббеллоде от концентрации наноалмазных частиц по своему характеру схожи. Вначале при малых концентрациях АШ-А (0,005 мас. %) наблюдается резкий рост температур. Затем этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,02 мас. % отмечается снижение теплостойкости (температуры размягчения). При больших концентрациях 0,05 и 0,1 мас. % происходит дальнейшее снижение теплостойкости наномодифицированного модельного состава ЗГВ-1.

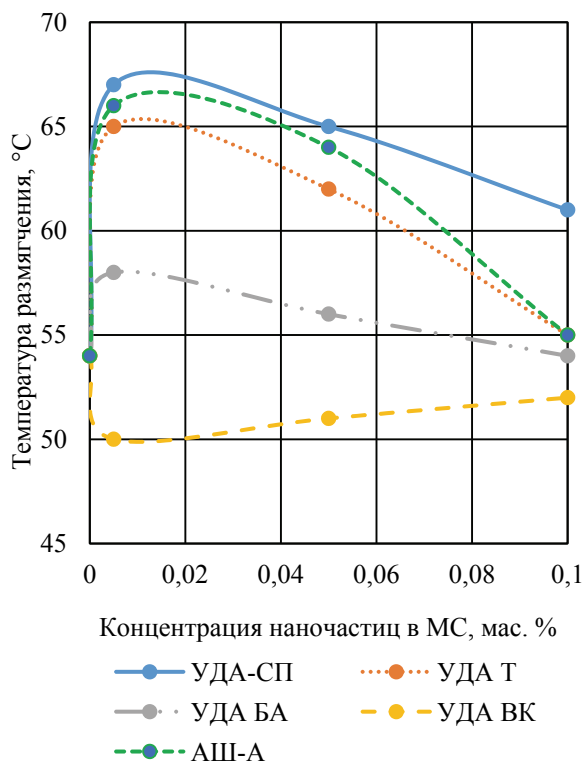


Рис. 1. Зависимость температуры размягчения от концентрации наночастиц

Таким образом, оптимальной концентрацией наноалмазных частиц АШ-А в ЗГВ-1 является концентрация 0,01 мас. %. Экспериментальный характер зависимостей на рис. 1 и 2 можно объяснить следующим образом. В области концентраций наночастиц 0,001–0,005 мас. % формируется пространственная физическая сетка в результате взаимодействия энергетически активной поверхности наночастиц с карбоксильными и гидроксильными группами компонентов, входящих в состав модельного состава ЗГВ-1. При концентрации наночастиц 0,01 мас. % эта сетка наиболее однородная и плотная. При дальнейшем увеличении содержания наночастиц в композиции в начале нарушается однородность физической сетки, а затем и ее плотность из-за сближения наночастиц и их агрегации.

Для модификации ЗГВ-1 частицами УДА эти закономерности в основном сохраняются. Исключение составляет ведение наномодификатора УДА ВК: значение T_r и $T_{уб}$ ниже, чем у немодифицированного образца, что можно объяснить несовместимостью УДА ВК с компонентами модельного состава ЗГВ-1. Эффект повышения теплостойкости модификатором УДА БА при его малых концентрациях 0,005 мас. % составляет всего 2–3°C. Таким образом, наиболее эффективны в повышении теплостойкости мо-

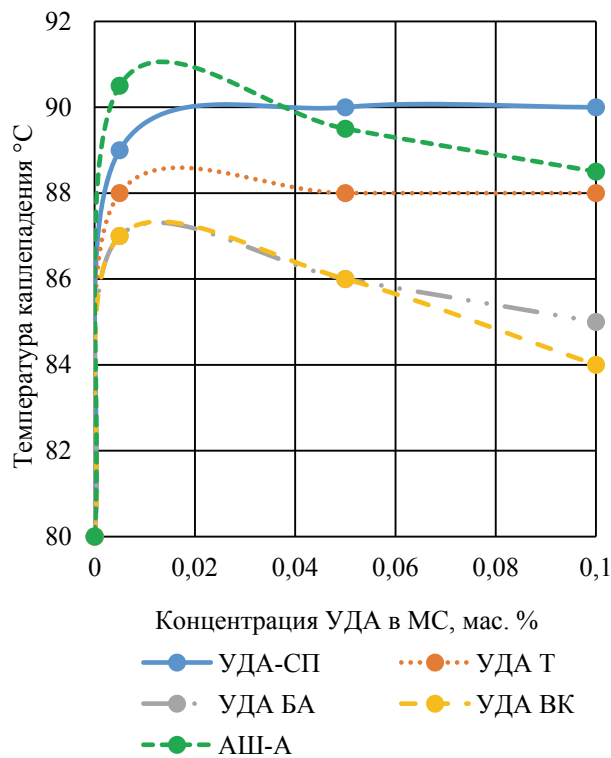


Рис. 2. Зависимость температуры каплепадения по Уббеллоде от концентрации наночастиц

дельного состава ЗГВ-1 наночастицы АШ-А и УДА СП.

Достигнутое повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-1 при очень малых концентрациях наноалмазных частиц имеет практическое значение: температура размягчения повышается на 12–13°C, а температура каплепадения по Уббеллоде возрастает на 9–10°C.

Закключение. Теплостойкость модельного состава ЗГВ-1 повышена более чем на 10°C за счет введения в него 0,01 мас. % наноалмазных частиц АШ-А и УДА СП. Предложен механизм повышения теплостойкости состава ЗГВ-1: наноалмазные частицы с большой нескомпенсированной поверхностной энергией взаимодействуют друг с другом, образуя цепочечные и далее сетчатые структуры; компоненты модельного состава, взаимодействуя по полярным карбоксильным и гидроксильным группам, также образуют физическую сетку, удерживающую компоненты в композиции; две физические сетки пронизывают друг друга, образуя таким образом систему взаимопроникающих сеток. При нагревании модельного состава до температуры размягчения физические связи в основном разрушаются, а при его охлаждении связи восстанавливаются, композиция затвердевает. Этот обратимый процесс

можно осуществить несколько раз без потери теплостойкости модельного состава. Поэтому его можно использовать повторно для получения литых деталей, что повышает конкурентоспособность состава ЗГВ-1.

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

Список литературы

1. Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Минск: БГТУ, 2020. 412 с.
2. Модельный состав для точного литья и способ его получения: пат. ВУ 18054 / А. Ю. Ключев, Р. В. Титенкова, Н. Г. Козлов, В. В. Мулярчик, Н. Р. Прокопчук, И. А. Латышев, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов. Опубл. 28.02.2014.
3. Буроугольный битум и воск // Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL: <https://chem21.info/1569773> (дата обращения: 03.03.2021).
4. Парафины нефтяные твердые. Технические условия: ГОСТ 23683–89. М.: Изд-во стандартов, 1989. 14 с.
5. Воск полиэтиленовый ПВ-200 // Большая энциклопедия нефти и газа. URL: <https://www.ngpedia.ru/id586163p1> (дата обращения: 04.04.2020).
6. *Канифоль сосновая. Технические условия*: ГОСТ 19113–84. М.: Изд-во стандартов, 1984. 8 с.
7. Улучшение свойств покрытий по металлу нанодIAMЗными частицами / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2021. № 6. С. 55–58.
8. Продукты лесохимические. Методы определения температуры размягчения: ГОСТ 23863–79. М.: Изд-во стандартов, 1979. 10 с.
9. Определение температуры каплепадения по Уббеллоде. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL: <https://chem21.info/122537> (дата обращения: 12.02.2021).
10. Модификация нанодIAMЗными частицами модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Нанозифика и наноматериалы: сб. науч. тр. междунар. симпозиума Санкт-Петербург, 24–25 нояб. 2021 г. СПб., 2021. С. 234–239.

References

1. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Novyye napravleniya pererabotki i ispol'zovaniya sosnovoy zhivitsy* [New directions of processing and use of pine resin]. Minsk, BSTU Publ., 2020. 412 p. (In Russian).
2. Klyuev A. Yu., Titenkova R. V., Kozlov N. G., Mulyarchik V. V., Prokopchuk N. R., Latshevich I. A., Danishevskiy V. N., Konstantinov V. G. Model composition for precision casting and a method for its production. Patent BY 18054, 2014 (In Russian).
3. Brown coal bitumen and wax. Available at: <https://chem21.info/1569773> (accessed 03.03.2021) (In Russian).
4. GOST 23683–89. Petroleum paraffins, solid. Technical conditions. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 14 p. (In Russian).
5. Polyethylene wax PV-200. Available at: <https://www.ngpedia.ru/id586163p1> (accessed 04.04.2020) (In Russian).
6. GOST 19113–84. Rosin pine. Technical conditions. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1984. 8 p. (In Russian).
7. Prokopchuk N. R., Globa N. I., Laptik I. O., Syrkov A. G. Improving the properties of coatings on metal with nanodiamond particles. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2021, no. 6, pp. 55–58 (In Russian).
8. GOST 23863–79. Wood chemical products. Methods for determining the softening point. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1979. 10 p. (In Russian).
9. Determination of the drop-off temperature by Ubbelode. Available at: <https://chem21.info/122537> (accessed 12.02.2021) (In Russian).
10. Prokopchuk N. R., Syrkov A. G., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Modification of model composition with nanodiamond particles for precision investment casting. *Nanofizika i nanomaterialy: sbornik nauchnykh trudov mezhdunarodnogo simpoziuma* [Nanophysics and nanomaterials: collection of Scientific papers of the International Symposium]. St. Petersburg, 2021. P. 234–239 (In Russian).

Информация об авторах

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский

государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

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

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

Information about the authors

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

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

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

Поступила 15.11.2022

ГЕОЭКОЛОГИЯ GEOECOLOGY

УДК 628.355

О. С. Дубовик

Белорусский национальный технический университет

ОСОБЕННОСТИ ОТБОРА ПРОБ ДЛЯ КОНТРОЛЯ РАБОТЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Представлены основы отбора проб сточных вод на очистных сооружениях для проведения корректного анализа работы сооружений.

Отмечено, что для оценки работы сооружений механической и биологической стадии важное значение имеет правильный расчет времени отбора проб. Основным фактором, существенно влияющим на конечный результат при выполнении расчетов, являются колебания количественной и качественной характеристики сточных вод, которая обусловлена неравномерностью водопотребления населением и промышленными предприятиями.

При осуществлении расчета биологической стадии очистки сточных вод всегда необходимо учитывать распределение нагрузки на каждый аэротенк по количеству сточных вод и рециркуляционного активного ила, а также режим работы аэротенка.

Сделано заключение, что правильный отбор проб и составление плана-графика лабораторного контроля, графического отображения места и времени отбора проб исключает возможность возникновения ошибки, позволяет оценить работу сооружений механической и биологической стадии очистки, определить эффективность работы сооружений, а также определить необходимость изменения режима работы, проведение отладки работы либо выполнение более глубокого анализа неэффективности работы сооружений.

Ключевые слова: очистка сточных вод, неравномерность сточных вод, отбор проб.

Для цитирования: Дубовик О. С. Особенности отбора проб для контроля работы очистных сооружений // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 101–108.

O. S. Dubovik

Belarusian National Technical University

RULES FOR CONDUCTING SAMPLES FOR ANALYSIS OF AEROTANKS OPERATION

The basics of wastewater sampling at wastewater treatment plants for the correct analysis of the operation of the facilities are presented.

It is noted that the correct calculation of the sampling time is important for assessing the operation of structures at the mechanical and biological stages. The main factor that significantly affects the final result when performing calculations is fluctuations in the quantitative and qualitative characteristics of wastewater, which is due to the unevenness of water consumption by the population and industrial enterprises.

Calculating the biological stage of wastewater treatment, it is always necessary to take into account the distribution of the load on each aeration tank by the amount of wastewater and recirculated activated sludge, as well as the regime of operation of the aeration tank.

It was concluded that correct sampling and do a schedule of laboratory control, graphic display of the place and time of sampling excludes the possibility of errors, allows you to evaluate the operation of mechanical and biological treatment facilities, determine the efficiency of the equipment, and also determine the necessary of changing the operating mode, debugging the work, or performing a deeper analysis of the inefficiency of work.

Key words: wastewater treatment, wastewater unevenness, sampling.

For citation: Dubovik O. S. Rules for conducting samples for analysis of aerotanks operation. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 1 (253), pp. 101–108 (In Russian).

Введение. На большинстве городских очистных сооружений очистка сточных вод состоит из двух стадий. Механическая стадия включает очистку на решетках, песколовках и первичных отстойниках. Биологическая стадия очистки осуществляется в аэротенках с последующим разделением очищенных сточных вод и активного ила во вторичных отстойниках.

Биологическая очистка сточных вод является наиболее эффективной и сложной, так как она представлена специфическим биоценозом микроорганизмов, который нуждается в создании особых условий окружающей среды (рН, содержание азота, концентрация кислорода и концентрация органических веществ, температура) [1–7]. Кроме того, токсиканты, которые попадают на очистные сооружения в результате сброса в канализацию недостаточно очищенных производственных сточных вод, оказывают ингибирующее воздействие на биоценоз активного ила, причем, как правило, более выраженное на нитрифицирующие микроорганизмы, чем на гетеротрофные бактерии. Ингибиторами могут быть тяжелые металлы (медь, никель, хром, цинк и т. д.), а также органические вещества (ацетон, фенол, этанол, тиомочевина и т. д.). Это и есть одна из причин необходимости контроля состава поступающих сточных вод.

Для составления полноценного плана-графика лабораторного (производственного) контроля работы очистных сооружений необходимо учитывать множество факторов, определяющих эффективность работы очистных сооружений. Составлять его нужно в соответствии с Санитарными правилами 1.1.8-24-2003 [8], где и прописан порядок проведения производственного контроля.

План-график должен включать место и время отбора проб, а также контролируемые показатели. Контроль должен осуществляться по всей цепочке очистных сооружений, т. е. с отбором проб и анализом каждой стадии очистки. Перечень показателей определяется для каждой стадии и зависит от назначения этапа очистки. Например, показатели сточных вод на выпуске контролируются согласно проектным данным разрешением, выданным на сброс сточных вод в водный объект либо в канализационную сеть города Решением местного органа власти. Что касается механической стадии, то принцип выбора показателей полностью соответствует назначению сооружения, например первичные отстойники контролируют в основном по количеству задержанных взвешенных веществ, однако по СН 4.01.02–2019 [9] необходимо еще учитывать снижение БПК₅, азота аммонийного, фосфора общего, ХПК. Основными показате-

лями, которые контролируются на биологической стадии, являются доза активного ила, концентрация кислорода, иловый индекс, температура, БПК₅, азот аммонийный, фосфор фосфатный, азот нитритный и азот нитратный, взвешенные вещества. Это основные показатели, которые следует контролировать чаще, чем показатели, определенные проектными документами, причем их контроль можно осуществлять не после аэротенков, а после вторичного отстаивания.

В ТКП 17.06.-13–2015 [10] прописаны требования к контролю за работой очистных сооружений, рассмотрен пример места размещения точек контроля, периодичность контроля и необходимые показатели, правила эксплуатации очистных сооружений с учетом их классификации, кроме того, в документе даны ссылки на основные нормативные документы касающиеся работы очистных сооружений, требований к отбору проб и др.

При эксплуатации очистных сооружений часто возникает необходимость наладки технологического режима работы сооружений (переход в осенне-зимний, весенне-летний период, а также при сбое в работе сооружений). Правильная оценка эффективности работы биологической очистки сточных вод является важным составляющим в принятии дальнейшего решения при наладке работы сооружений.

Цель работы заключалась в отработке наиболее правильного и информативного проведения отбора проб при осуществлении контроля работы механической и биологической стадии очистки сточных вод и, как следствие, составлении плана-графика лабораторного контроля работы очистных сооружений.

Основная часть. Объектами исследования послужили сооружения механической и биологической стадий двух площадок городских очистных сооружений.

Стадия механической очистки на обеих площадках представлена решетками, песколовками и первичными отстойниками.

Принцип оценки эффективности работы механической стадии очистки основан на времени нахождения сточных вод на сооружениях, т. е. для правильного анализа работы необходимо установить время отбора проб с учетом времени нахождения сточных вод на сооружениях.

Однако на любых городских очистных сооружениях имеют место существенные колебания объема поступающих сточных вод [11–15], что обусловлено циклической жизнедеятельности населения. Исходя из этого, при установлении места и времени отбора проб необходимо учитывать именно часы с максимальным притоком сточных вод на очистные сооруже-

ния, что позволит также избежать более сложного расчета (при сильных колебаниях количественного и качественного состава сточных вод) и, соответственно, возникновения дополнительных ошибок при вычислении. Так, в часы максимального притока сточных вод на очистные сооружения их количественные и качественные показатели существенно не различаются, что и позволяет сделать более правильную оценку эффективности работы сооружений. Пример неравномерности притока сточных вод по часам представлен в таблице (данные за 11.04.2017, Минская очистная станция, первая площадка).

Расход сточных вод по часам

Время, ч	Расход сточных вод по часам, м ³ /ч
00:00–01:00	19 540
01:00–02:00	19 226
02:00–03:00	16 377
03:00–04:00	12 015
04:00–05:00	10 170
05:00–06:00	8601
06:00–07:00	8108
07:00–08:00	9250
08:00–09:00	11 005
09:00–10:00	13 208
10:00–11:00	16 403
11:00–12:00	18 465
12:00–13:00	18 211
13:00–14:00	17 145
14:00–15:00	17 306
15:00–16:00	16 093
16:00–17:00	17 481
17:00–18:00	16 517
18:00–19:00	15 723
19:00–20:00	16 870
20:00–21:00	17 117
21:00–22:00	17 415
22:00–23:00	17 895
23:00–24:00	18 935

Из таблицы видна неравномерность водопотребления населением, соответственно, это необходимо учитывать при работе сооружений, при проведении отбора проб и анализа работы сооружений, а также для составления плана-графика контроля за работой очистных сооружений.

Наряду с неравномерностью притока сточных вод может наблюдаться и непостоянство входящих концентраций загрязняющих веществ. Например, с учетом работы промышленных предприятий основная нагрузка может наблюдаться как раз в диапазоне времени их работы с 09:00 до 16:00. Данный диапазон условен, на него влияет ряд факторов:

– протяженность канализационных сетей, характер транспортирования сточных вод (самотечный, напорный режим) [15];

– поступление в систему дождевых и талых вод [15];

– время начала и окончания работы промышленного предприятия (технологический цикл работы);

– наличие/отсутствие очистных сооружений на промпредприятии (при их наличии – эффективность работы очистных сооружений);

В качестве примера суточной неравномерности поступления загрязняющих веществ рассмотрена динамика азота аммонийного по часам в сточных водах (рис. 1).



Рис. 1. Динамика поступления азота аммонийного по часам суток: проба от 07.05.2018 (первая площадка очистных сооружений)

Относительно постоянное содержание концентраций загрязняющих веществ в составе сточных вод характерно только для населенных пунктов с отсутствием промышленных предприятий или незначительным их вкладом в качественную и количественную характеристику сточных вод.

Так, при отборе проб одновременно на входе и выходе очистных сооружений можно неправильно оценить эффект очистки и эффективность работы сооружений.

Проанализируем пробы, отобранные в 08:10–08:30 на входе и 09:30–10:30 на выпуске из очистных сооружений и в 14:00–15:00 на входе и 15:00–15:30 на выпуске на примере такого показателя, как азот аммонийный (рис. 2). Если сравнивать отобранные пробы, можно сделать ложное предположение, что утром количество азота аммонийного уменьшается с 48,0 до 6,9 мг/дм³, или удаляется на 85,6%, а после обеда – с 54,0 до 4,8 мг/дм³, или на 91,1%.

Однако если учесть тот факт, что сточные воды проходят определенное время очистки на сооружениях, то как раз выходит, что вода, отобранная утром, будет на выпуске после обеда.

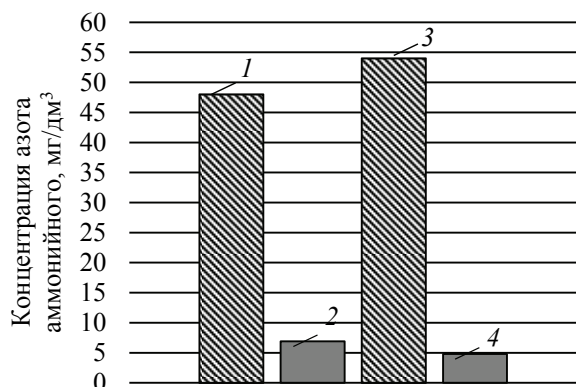


Рис. 2. Концентрация азота аммонийного по часам в пробах от 15.05.2018

(первая площадка очистных сооружений):

- 1 – поступающие сточные воды в 08:10–08:30;
- 2 – выпуск сточных вод в 09:30–10:30;
- 3 – поступающие сточные воды в 14:00–15:00;
- 4 – выпуск сточных вод в 15:00–15:30

При проведении контроля работы биологической стадии очистки сточных вод необходимо учитывать еще больше составляющих.

Стадия биологической очистки на первой площадке очистных сооружений (далее по тексту МОС-1) представляет собой классические аэротенки-вытеснители, рассчитанные на биологическое окисление органических веществ (рис. 3). На второй площадке (далее по тексту МОС-2) данная стадия представлена биореакторами, функционирующими в режиме каскадной денитрификации [1].

Рассмотрим расчет времени отбора проб аэротенков первой площадки очистных сооружений с целью проведения корректного анализа. Расчет производится исходя из скорости движения смеси активного ила и сточных вод (далее – иловая смесь) по аэротенку. Так как аэротенки на первой площадке Минских очистных сооружений работают по типу вытеснения, для расчета продолжительности движения иловой смеси по каждому коридору секции необходимо знать расход сточных вод и количество циркуляционного активного ила, подаваемого в секцию аэротенка. Общий объем ($V_{\text{общ}}$, м³) секций аэротенков составляет 272 800 м³, количество секций составляет 11 шт., тогда объем одной секции

$$V_{\text{сек}} = \frac{V_{\text{общ}}}{11}. \quad (1)$$

С учетом того что каждая секция аэротенка состоит из четырех коридоров, объем коридора

$$V_k = \frac{V_{\text{сек}}}{4}. \quad (2)$$

После определения объема секции аэротенка необходимо определить количество поступающих сточных вод на каждый аэротенк, учитывая при этом нагрузку рециркуляционного активного ила на каждый из них. Нагрузка на аэротенк определяется на основании нагрузки на водослив аэротенка с помощью линейки и геометрических параметров водослива, а также в зависимости от степени открытия шиберов осветленных сточных вод и рециркуляционного активного ила. Количество подаваемого циркуляционного активного ила оценивается по общей производительности включенного в работу на текущий момент времени циркуляционного насосного оборудования – с учетом равномерного его распределения по секциям (с анализом открытия шиберов на подачу циркуляционного активного ила на каждый аэротенк).

Проведя оценку нагрузки на каждую секцию аэротенка осветленных сточных вод и рециркуляционного активного ила, можно проводить расчет и определение мест отбора проб для лаборатории.

Количество сточных вод и рециркуляционного активного ила, поступающего в один аэротенк в необходимый (выбранный) промежуток времени ($V_{\text{р+в}}$, м³/ч), рассчитывается по формуле

$$V_{\text{р+в}} = \frac{V_{\text{р+в}}}{n}, \quad (3)$$

где V_p – количество рециркуляционного активного ила, м³/ч; V_v – количество сточных вод, м³/ч; n – количество работающих аэротенков.

Время движения иловой смеси по коридору аэротенка (T , мин) рассчитывается по формуле

$$T = \frac{V_k}{V_{\text{р+в}}} \cdot 60, \quad (4)$$

где $V_{\text{р+в}}$ – количество рециркуляционного активного ила и сточных вод, м³/ч.

Движение по каждому коридору аэротенков рассчитывается по этой же формуле с учетом циркуляционного активного ила и сточных вод уже в следующий час, т. е. расчет ведется на каждый час (так как могут изменяться количество сточных вод и работа насосного оборудования циркулирующего активного ила).

Если данные показатели не меняются, то временной расчет можно делать только для одного коридора и экстраполировать на следующие коридоры.

Если данные показатели не меняются, то временной расчет можно делать только для одного коридора и экстраполировать на следующие коридоры.

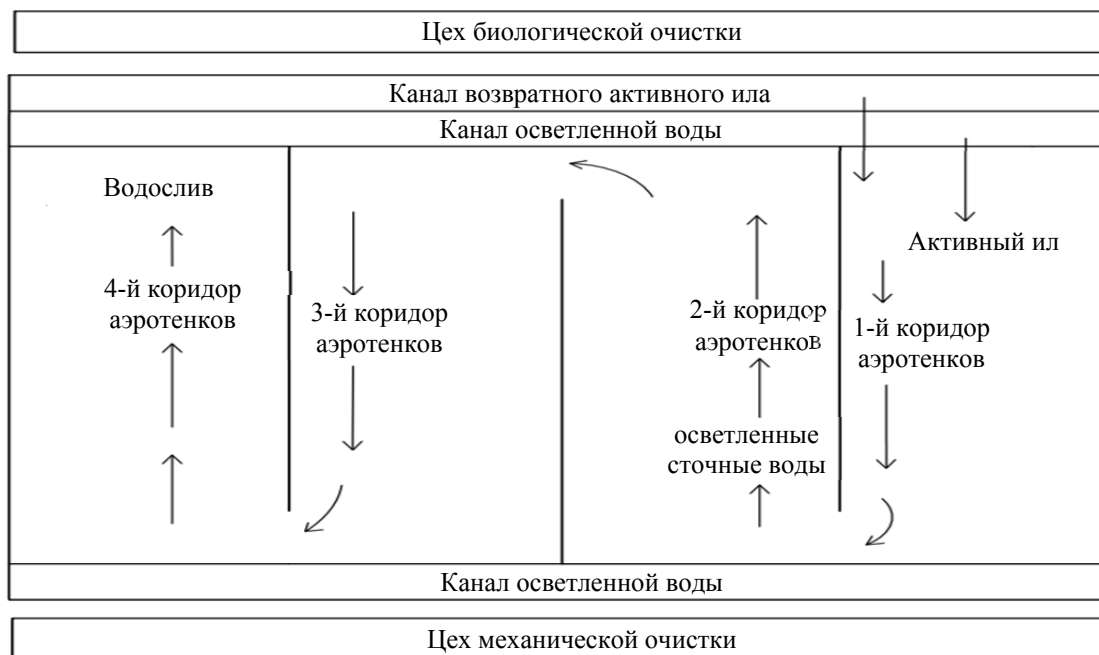


Рис. 3. Схема отбора проб аэротенка первой площадки очистных сооружений

Таким образом, согласно рис. 3, определяем место отбора проб, в которое обязательно включаются следующие точки: осветленные сточные воды (желательно из канала перед шибером поступления сточных вод в соответствующий аэротенк), рециркуляционный активный ил (возвратный ил) перед соответствующим аэротенком и далее точки отбора проб по ходу движения сточных вод по коридорам аэротенков. Кроме того, учитываем режим работы секции, т. е. наличие регенерации или другие специфические условия. Следующим этапом необходимо определить время движения смеси сточных вод и активного ила по аэротенку (формулы (3), (4)). Лучше всего проводить оценку работы аэротенков при максимальной ее нагрузке.

Такой способ отбора проб позволяет оценить работу аэротенков, выявить нарушения их работы, распределить нагрузку на сооружения даже при отсутствии стационарных датчиков. Естественно, что проводить такой анализ на постоянной основе не имеет смысла, так как это затратно (человеко-часы работников лаборатории и затраты на реактивы), данный способ хорош для наладки режима работы, при сбое работы сооружений, а также для периодического контроля нагрузки и работы аэротенков. Если нагрузка на аэротенки распределена равномерно, то результаты эффективности очистки сточных вод в каждом аэротенке будут одинаковы. По такому принципу иногда делают автоматизацию лишь одной секции аэротенков, все датчики устанавливают в так называемой мастер-секции, по данным которой и осуществляется регулировка остальных аэротенков.

Рассмотрим пример отбора проб на второй площадке очистных сооружений.

Аэротенки на второй площадке Минских очистных сооружений работают в режиме каскадной денитрификации (схема представлена на рис. 4). При расчете времени отбора проб учитывается следующее:

- 1) поступление сточных вод в анаэробную зону (резервуар) в количестве 40% от общего потока сточных вод;
- 2) оставшиеся сточные воды распределяются между вторым и третьим денитрификаторами в количестве 35 и 25%.

Каждая секция аэротенка МОС-2 включает анаэробный реактор (объем около 4000 м³), три денитрификатора (объем первого денитрификатора – 2360 м³, второго – 2660 м³ и третьего 1900 м³), три нитрификатора (объем первого нитрификатора – 4100 м³, второго – 4550 м³ и третьего 4100 м³).

Для расчета выбираем определенный промежуток времени, в котором рассматриваем количество сточных вод и рециркуляционного активного ила, поступающих на сооружения.

Скорость прохождения сточных вод и рециркуляционного активного ила (далее – иловая смесь) для анаэробной зоны, первого денитрификатора и первого нитрификатора (V_1) вычисляется по следующей формуле:

$$V_1 = \frac{V_{\text{в}} \cdot 0,4}{n} + \frac{V_{\text{р}}}{n}, \quad (5)$$

где $V_{\text{в}}$ – количество рециркуляционного активного ила, м³/ч; $V_{\text{р}}$ – количество сточных вод, м³/ч; n – количество работающих аэротенков.



Рис. 4. Схема отбора проб аэротенка второй площадки очистных сооружений

Скорость прохождения иловой смеси для второго денитрификатора и второго нитрификатора (V_2) вычисляется по следующей формуле:

$$V_2 = \frac{V_B \cdot 0,75}{n} + \frac{V_P}{n}. \quad (6)$$

Расчет скорости прохождения иловой смеси для третьего денитрификатора и третьего нитрификатора производится с использованием формулы (3).

Время движения смеси активного ила и сточных вод по зонам аэротенка (T , мин) определяется по формуле

$$T = \frac{V_{\text{зп}}}{V} \cdot 60, \quad (7)$$

где $V_{\text{зп}}$ – объем зоны биореактора, м³; V – количество иловой смеси, которое вычисляется по формулам (3), (5), (6) и используется в зависимости от расчета нужной зоны, м³/ч.

При этом всегда учитывается следующее:

– неравномерность поступления сточных вод (если она существенная, более 10%);

– неравномерность подачи циркуляционного активного ила;

– распределение циркуляционного активного ила и сточных вод по аэротенкам (с учетом неравномерного распределения их по аэротенкам).

Так, например, значения на водосливах столба жидкости могут быть одинаковые, а нагрузка на ил существенно отличаться, что также может повлиять на оценку работы каждого аэротенка.

Заключение. Правильно организованный лабораторный контроль работы очистных сооружений является важной частью успешной работы сооружений.

К основным этапам организации лабораторного контроля очистных сооружений относятся:

– оценка неравномерности качественной и количественной характеристики поступающих сточных вод;

– учет неравномерности при выборе места и времени отбора проб;

– определение необходимого количества проб для полноценной оценки работы сооружений;

– составление самого графика проведения отбора проб.

Список литературы

1. Дубовик О. С., Маркевич Р. М., Антонов К. В. Совершенствование биологической очистки сточных вод от соединений азота и фосфора в условиях каскадной денитрификации // Водоснабжение и санитарная техника. 2019. № 2. С. 19–23.

2. Харькина О. В. Эффективная эксплуатация и расчет сооружений биологической очистки сточных вод. Волгоград: Панорама, 2015. 433 с.
3. Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. 512 с.
4. Козлов М. Н., Дорофеев А. Г., Асеева В. Г. Микробиологический контроль активного ила биореакторов очистки сточных вод от биогенных элементов. М.: Наука, 2012. 80 с.
5. Очистка сточных вод / под ред. Ф. В. Кармазинова. СПб.: Новый журнал, 2013. 496 с.
6. Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. Wastewater engineering: Treatment and resource recovery. New York: McGraw-Hill Education, 2014. 2018 p.
7. Teleshova E. N. The influence of some factors on the efficiency of the processes of nitrogen biological removal from sewage // *OP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. 2020. № 613. P. 1–5. DOI: 10.1088/1755-1315/613/1/012147.
8. Организация и проведение производственного контроля за соблюдением санитарных правил и выполнением санитарно-противоэпидемических и профилактических мероприятий: Санитарные правила 1.1.8-24–2003. Минск: Минздрав, 2003. 6 с.
9. Канализация. Наружные сети и сооружения: Строительные нормы СН 4.01.02–2019. Минск: Минстройархитектуры, 2020. 85 с.
10. Охрана окружающей среды и природопользование. Гидросфера. Правила эксплуатации и контроля за работой очистных сооружений и сбросом сточных вод: ТКП 17.06.-13–2015. Минск: Минприроды, 2015. 47 с.
11. Воронов Ю. В., Яковлев С. В. Водоотведение и очистка сточных вод. М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. 704 с.
12. Игнатчик В. С., Седых Н. А., Гринев А. П. Экспериментальное исследование неравномерности притока сточных вод // *Военный инженер*. 2017. № 4 (6). С. 22–28.
13. Иваненко И. И., Сеничева К. С. Изучение режима поступления городских сточных вод малых населенных пунктов в сухую погоду // *Вестник МГСУ*. 2019. Т. 14. Вып. 2. С. 225–236.
14. Соловьева Е. А., Мишуков Б. Г. Методика определения расчетных показателей расхода и состава сточных вод // *Известия Петербургского университета путей сообщения*. 2015. № 3. С. 194–200.
15. Едунов Е. В. Влияние неравномерности поступления сточных вод на эффективность их очистки // *Синергия наук*. 2018. № 21. С. 533–540.

References

1. Dubovik O. S., Markevich R. M., Antonov K. V. Improvement of biological wastewater treatment from nitrogen and phosphorus compounds in conditions of cascade denitrification. *Vodosnabzheniye i sanitarnaya tekhnika* [Water supply and sanitary engineering], 2019, no. 2, pp. 19–23 (In Russian).
2. Kharkina O. V. *Effektivnaya ekspluatatsiya i raschet sooruzheniy biologicheskoy ochistki stochnykh vod* [Effective operation and calculation of biological wastewater treatment facilities]. Volgograd, Panorama Publ., 2015. 433 p. (In Russian).
3. Zhmur N. S. *Tekhnologicheskiye i biokhimicheskiye protsessy ochistki stochnykh vod na sooruzheniyakh s aerotenkami* [Technological and biochemical processes of waste water treatment at constructions with aeration tanks]. Moscow, AQUAROS Publ., 2003. 512 p. (In Russian).
4. Kozlov M. N., Dorofeev A. G., Aseeva V. G. *Mikrobiologicheskiy kontrol' aktivnogo iла bioreaktorov ochistki stochnykh vod ot biogennykh elementov* [Microbiological control of activated sludge of bioreactors of wastewater treatment from biogenic elements]. Moscow, Nauka Publ., 2012. 80 p. (In Russian).
5. *Ochistka stochnykh vod* [Wastewater treatment]. Edit. by F. V. Karmazinov. St. Petersburg, New magazine Publ., 2013. 496 p. (In Russian).
6. Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. Wastewater engineering: Treatment and resource recovery. New York, McGraw-Hill Education, 2014. 2018 p.
7. Teleshova E. N. The influence of some factors on the efficiency of the processes of nitrogen biological removal from sewage. *OP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2020, no. 613, pp. 1–5. DOI: 10.1088/1755-1315/613/1/012147.
8. Sanitary rules 1.1.8-24-2003. Organization and implementation of production control over the observance of sanitary rules and the implementation of sanitary-anti-epidemic and preventive measures. Minsk, Minzdrav Publ., 2003. 6 p. (In Russian).
9. Building codes SN 4.01.02-2019. Sewerage. External networks and facilities. Minsk, Minstroyarkhitektury Publ., 2020. 85 p. (In Russian).
10. ТКП 17.06.-13-2015. Environmental protection and nature management. Hydrosphere. Rules for the operation and control over the operation of treatment facilities and wastewater discharge. Minsk, Minprirody Publ., 2015. 43 p. (In Russian).

11. Voronov Yu. V., Yakovlev S. V. *Vodootvedeniye i ochistka stochnykh vod* [Water disposal and wastewater treatment]. Moscow, Izdatel'stvo Assotsiatsii stroitel'nykh vuzov Publ., 2006. 704 p. (In Russian).
12. Ignatchik V. S., Sedykh N. A., Grinev A. P. Experimental study of uneven inflow of wastewater. *Voyenny inzhener* [Military engineer], 2017, no. 4 (6), pp. 22–28 (In Russian).
13. Ivanenko I. I., Senicheva K. S. Study of the regime of urban wastewater intake in small settlements in dry weather. *Vestnik MGSU* [Bulletin of the Moscow State University of Civil Engineering], 2019, vol. 14, issue 2, pp. 225–236 (In Russian).
14. Solovieva E. A., Mishukov B. G. Methodology for determining the calculated indicators of consumption and composition of wastewater. *Izvestiya Peterburgskogo universiteta putey soobshcheniya* [Proceedings of the St. Petersburg University of Communications], 2015, no. 3, pp. 194–200 (In Russian).
15. Edunov E. V. Influence of uneven flow of wastewater on the efficiency of their treatment. *Sinerhiya nauk* [Synergy of Sciences], 2018, no. 21, pp. 533–540 (In Russian).

Информация об авторе

Дубовик Ольга Сергеевна – старший преподаватель кафедры «Водоснабжение и водоотведение». Белорусский национальный технический университет (220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65, Республика Беларусь). E-mail: dubovik.volha@gmail.com

Information about the author

Dubovik Ol'ga Sergeevna – Senior Lecturer, the Department of Water supply and Sewage system. Belarusian National Technical University (65, Nezavisimosti Ave., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dubovik.volha@gmail.com

Поступила 15.11.2011

ПАМЯТИ УЧЕНОГО, ПЕДАГОГА, ОТЦА IN MEMORY OF THE SCIENTIST, TEACHER, FATHER

КОЛЕСНИКОВ ВИТАЛИЙ ЛЕОНИДОВИЧ
(21.06.1936–08.10.2021)

На 86-м году (8 октября 2021 г.) ушел из жизни выдающийся ученый, профессионал в области химической переработки древесины и компьютеризации химико-технологических систем, доктор технических наук, профессор, академик Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности КОЛЕСНИКОВ Виталий Леонидович.



Жизненный путь. Детские и юношеские годы Виталия Леонидовича Колесникова прошли сначала в Алтайском крае (1936–1938 гг.) и г. Асино Томской области (1938–1946 гг.), а затем в г. Риге (1946–1953 гг.). После окончания средней школы в 1953 г. он поступил и в 1958 г. окончил Ленинградскую орден Ленина лесотехническую академию имени С. М. Кирова, получив квалификацию инженера-химика-технолога по специальности «Химическая технология переработки древесины». В 1958–1960 гг. Виталий Леонидович работал технологом на бумажной фабрике «Красный курсант» (пос. Мурыгино Кировской обл.). В 1961–1964 гг. он обучался в аспирантуре Института химии древесины АН Латвийской ССР (г. Рига). На протяжении

последующих 56 лет (1965–2021 гг.) работал в одном вузе (г. Минск) – Белорусском государственном технологическом университете (БГТУ)). В 1966 г. Виталий Леонидович защитил кандидатскую диссертацию, а в 1988 г. – докторскую диссертацию по теме «Управление процессом проклейки в массе бумаги и картона». Аттестат профессора он получил в 1990 г.

Научно-исследовательская стезя будущего ученого началась в 1953 г., когда он стал студентом, и продолжалась на протяжении всей его жизни. Виталий Леонидович – ученый с мировым именем. Он впервые в мире создал оригинальную теорию коллоидно-химического регулирования в технологии бумаги и картона и научно обосновал целесообразность смещения протекающих взаимодействий (коллоидно-химических и электростатических) и процессов (проклейки, упрочнения и наполнения) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Результаты фундаментальных исследований легли в основу создания инновационных технологий и совершенствования существующих. Разработанные Виталием Леонидовичем практические рекомендации внедрены на многих ведущих целлюлозно-бумажных предприятиях Республики Беларусь и за рубежом с огромным экономическим эффектом. Практическая значимость созданного им принципиально нового научного направления в области химической технологии переработки древесины подтверждена достигнутыми на действующих производствах существенными технико-экономическими и экологическими эффектами.

В 1965 г. Виталий Леонидович по приглашению руководства Белорусского технологического института имени С. М. Кирова (сейчас БГТУ) стал работать доцентом на созданной кафедре химической технологии древесины.

В 1968 г. Виталий Леонидович организовал единственную в Беларуси кафедру целлюлозно-бумажных производств и являлся ее заведующим до 1985 г. В 1974 г. он создал отраслевую научно-исследовательскую лабораторию «Проклейка бумаги в массе» и возглавлял ее на протяжении 15 лет (1974–1989 гг.).

Практическим результатом деятельности этой лаборатории являлись существенные ежегодные фактические экономические эффекты на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности, достигающие 600 тыс. руб. в 1974 г., 900 тыс. руб. в 1982 г. и 900 тыс. руб. в 1990 г. В этот период Виталий Леонидович активизировал свою деятельность по компьютерному моделированию и оптимизации химико-технологических систем. Созданные им направления позволяло устанавливать взаимосвязь «технология – качество – экология – экономика».

В 1990 г. талантливый ученый и великолепный педагог Виталий Леонидович по предложению руководства вуза организовал кафедру охраны окружающей среды и труда (с 1993 г. переименована в кафедру охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов). Он являлся ее заведующим до 1995 г.

С 1995 г. по 2021 г. Виталий Леонидович работал профессором кафедры информатики и вычислительной техники (с 2003 г. переименована в кафедру информационных систем и технологий). Созданные им уникальные алгоритмы (более 70 видов) и прикладные компьютерные программы (более 80 видов) внедрены в образовательном процессе для многих специальностей и на действующих производствах, выпускающих широкий ассортимент композиционных материалов, отличающихся свойствами и областью применения.

Результаты многолетних научных исследований Виталия Леонидовича Колесникова изложены в 537 научных публикациях в виде монографий (2), учебных пособий (9), статей (280), авторских свидетельств (17), патентов (19), материалов (158) и тезисов (54), опубликованных на страницах республиканских изданий (98), стран ближнего (28) и дальнего зарубежья (32). Он внес неоценимый вклад в образовательный процесс, разработав и внедрив авторские курсы лекций по дисциплинам «Технология целлюлозно-бумажного производства», «Оборудование предприятий целлюлозно-бумажного производства», «Технология сульфатной и сульфитной целлюлозы», «Технология древесной массы», «Технология бумаги и картона», «Процессы и аппараты в производстве древесных плит и пластиков», «Математические основы технологии целлюлозно-бумажного производства», «Математические основы технологии древесных плит и пластиков», «Организация научных исследований», «Применение ЭВМ», «Теоретические основы охраны окружающей среды», «Охрана окружающей среды» и др. Под руководством профессора Колесникова В. Л. защищены 1 докторская, 10 кандидатских и

18 магистерских диссертаций, а также более 200 дипломных проектов и работ. Виталий Леонидович, являвшийся членом ученого совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при БГТУ, принимал активное участие в его работе (2000–2021 гг.), был оппонентом 3 докторских и 14 кандидатских диссертаций. Кроме того, Виталий Леонидович с 1990 по 2003 г. являлся членом ученого совета Центрального научно-исследовательского института бумаги (г. Москва), с 1988 по 1995 г. – членом технико-экономического совета ПО «Беллесбумпром». Многие годы он был председателем экспертной комиссии факультета информационных технологий БГТУ, членом редакционной коллегии журнала «Труды БГТУ» (Физико-математическая секция), членом Совета факультета, председателем академической комиссии и заместителем председателя народного контроля факультета технологии органических веществ. За многолетнюю плодотворную научную, педагогическую и организационную деятельность В. Л. Колесников награжден почетными грамотами Совета Министров Республики Беларусь (2005, 2010, 2013 гг.), Министерства целлюлозно-бумажной промышленности и Центрального комитета профсоюза БССР (1980 г.), Минвуза БССР (1986 г.) и концерна «Беллесбумпром» (2001, 2008 гг.), а также удостоен нагрудными знаками «Победитель социалистического соревнования» (1974, 1981 гг.) и «Отличник образования» (2005 г., Министерство образования РБ).

До самого последнего дня Виталий Леонидович следил за новинками научной литературы, писал книги, статьи, рецензии и отзывы, а также активно общался через Интернет с аспирантами и со своими учениками, доброжелательно предлагая им использовать новые способы и пути проведения исследования. Он спешил передать им знания, накопленные многолетним трудом. Видимо, чувствовал, что надо успеть многое сделать ... для них ...

Сын об отце. Виталий Леонидович, мой отец, – незаурядная Личность и особенный Человек. Его образ жизни и мировоззрение во многом соответствовали известным законам философии и являлись примером для окружающих.

Рассказывают, у индейцев Северной Америки было такое поверие, что внутри каждого человека борются между собой злой и добрый волки. Побеждает тот, которого человек кормит. Применительно к современной цивилизации эту притчу можно несколько переиначить. Внутри каждого человека живут и борются между собой два существа. Одно из них представляет собой надстройку над геном, биологический организм, который озабочен дыханием, питанием и размножением.

Другое существо – это космический человек, которого интересует прежде всего звездное небо над головой и моральный закон внутри. Космическая сущность, жажда познания заложена в каждом ребенке, но по мере взросления у многих эта сущность теряется и побеждает молекулярное существо. Молекулярный человек озабочен мирскими заботами, заработком денег и редко смотрит в небо. Но когда это случается, в нем просыпается тот самый любознательный кантовский ребенок. Редко кому удается кормить и сохранять в себе это космическое существо, этого любознательного ребенка всю жизнь. И те, кому это удается, – безусловно счастливые люди. Одним из таких людей был мой отец.

Эпоха сталинских репрессий не обошла семью стороной. Из-за этого родителям (Колесниковым Леониду Андреевичу и Ксении Петровне) приходилось переезжать. После войны семья осела в Латвии. Там отец встретил свою любовь и мою мать Колесникову Юю Всеволодовну, с которой прожил до самой ее смерти в 2008 г. По словам моего деда, Колесникова Леонида Андреевича, обладавшего, к слову, незаурядным поэтическим дарованием (которому, впрочем, не дано было раскрыться в силу исторического фона того времени), отец рано стал проявлять интерес к наукам и впитывал информацию подобно губке. Однажды возникнув, интерес этот не угасал на протяжении всей его жизни.

Весь жизненный путь Виталия Леонидовича Колесникова был связан с наукой. Творческое горение, увлеченность, искренняя жажда познания – были, несомненно, главными чертами его характера. Судьба сложилась так, что фактически вся долгая научная и педагогическая биография отца была тесно связана с Белорусским государственным технологическим университетом. После окончания Ленинградской лесотехнической академии, производственного опыта на бумажной фабрике «Красный курсант» в Кировской области, аспирантуры и успешной защиты кандидатской диссертации, в 1965 г. отец получил предложение перейти на работу в тогда еще молодой Белорусский технологический институт, где и работал до самого последнего времени, в сумме свыше 56 лет. Именно в стенах этого учебного и научного учреждения прошла вся его насыщенная творческая жизнь.

Большая заслуга руководства вуза состоит в том, что для раскрытия и развития творческого и педагогического потенциала таких людей были созданы соответствующие условия. Я вспоминаю, что отец часто уходил в институт и в выходные дни. При этом иногда

он брал с собой и меня. Будучи ребенком, я хорошо запомнил эти воскресные экскурсии. Иногда по дороге отец срывал листики, а потом мы рассматривали их в микроскоп.

В период с 1965 по 1995 г. отец был организатором и первым заведующим двух кафедр: технологии целлюлозно-бумажного производства и охраны окружающей среды и труда. С 1995 по 2021 г. работал профессором кафедры информационных систем и технологий.



Во время обучения в Ленинградской лесотехнической академии

Кроме химической технологии настоящей страстью отца стало программирование (которое он изучил абсолютно самостоятельно) и применение ЭВМ. Я запомнил эти первые ламповые и позже полупроводниковые вычислительные агрегаты, а также листы с распечатками компьютерных программ на его рабочем столе. Они казались мне тогда письменами на каком-то инопланетном наречии. Желание проникнуть в тайный смысл загадочных знаков подвигло и меня на изучение программирования, которое также стало моим увлечением и частью профессии на всю жизнь.

Белорусский технологический институт также стал моей alma mater. Опять же хочу озвучить слова благодарности и руководству, и профессорско-преподавательскому составу, частью которого был и мой отец, за глубокую фундаментальную

образовательную базу, которая очень помогала и продолжает помогать мне на протяжении всей жизни. Очень важным считаю стратегическое решение руководства вуза того времени о приобретении вычислительной техники и решении допускать к этому тогда весьма дорогостоящему и эксклюзивному оборудованию преподавателей, студентов и аспирантов, что стало важным формирующим и системообразующим фактором. Благодаря влиянию отца в моей жизни не было проблемы выбора – чем заниматься. Это однозначно была наука, и я ни разу не пожалел о сделанном когда-то по примеру отца еще в детстве выборе.

Отец интересовался очень многим. В нашем доме было множество книг по самым разным отраслям знаний – от математики, химии, физики, технологии до искусства. Широта интересов – это также было его характерной чертой. Нельзя не отметить, что отец очень неплохо рисовал, и при других обстоятельствах мог бы стать, вероятно, весьма неплохим художником.

Это стремление к красоте и совершенству проявлялось в его научных и алгоритмических идеях, с которыми я, став уже взрослым, знакомился и которые обсуждал с ним.

Отец любил свою работу, любил преподавание. Я не мыслил его вне работы, вне науки, вне педагогической деятельности. Его официальное пребывание на пенсии продолжилось весьма недолго – чуть более месяца. Он воспринял это новое для него состояние как возможность обобщения каких-то своих новых идей в условиях полной пенсионной творческой свободы. Его творческое горение, детское любопытство, восхищение единством и тайнами природы нисколько не ослабевало с годами. Но жизнь, к сожалению, завершилась. Это рано или поздно случается. Пандемия и накопившиеся естественные причины привели к остановке сердца Колесникова Виталия Леонидовича 8 октября 2021 г.

Сверхновые звезды вспыхивали во вселенной в течение десятка миллиардов лет, накапливая драгоценную пыль тяжелых химических элементов, из которых в результате длительного и драматического эволюционного процесса возникли мы. Каждый по-разному распоряжается этим редким космическим мигмом земного существования. Мне кажется, что в случае моего отца время было потрачено природой и космосом не напрасно.



Автопортрет «В детстве»
(карандашный рисунок)

Виталий Леонидович Колесников был интересным и высокоэрудированным собеседником, доброжелательным, терпеливым, высокоорганизованным, педантичным до мелочей в научных изысканиях ученым. Виталий Леонидович был замечательным, талантливым педагогом, заботливым отцом и семьянином. Он был великодушным, добрым и отзывчивым как на работе, так и в быту.

Черная Наталья Викторовна – ученица,
доктор технических наук,
профессор Белорусского государственного
технологического университета.

Колесников Андрей Витальевич – сын,
кандидат философских наук,
доцент Института философии НАН Беларуси

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ	5
ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ	5
Шашок Ж. С. Влияние условий термомеханической обработки на технологические свойства композиций на основе бутилового регенерата	5
Черная Н. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Карпова С. В., Мисюров О. А. Разработка способов повышения эффективности применения функциональных и процессных химических веществ в технологии клееных и мелованных видов бумаги	11
Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С., Вишневский К. В., Клюев А. Ю. Пластоэластические и адгезионные свойства наполненных резиновых смесей с канифолесодержащими добавками	20
Ходер В. Б., Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Наполненные фотополимерные композиции для 3D-печати методом стереолитографии (обзор).....	27
Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н. Экспериментальное исследование формирования конструктивных элементов из терморезистивной армированной композиции при прессовании	33
Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Использование резиновой крошки в качестве наполнителя термопластов (обзор)	37
Долинская Р. М., Прокопчук Н. Р. Оценка эксплуатационной совместимости композиций на основе модельных смесей резиновая крошка – пластик.....	48
Мирончик П. А., Стасевич О. В. Полиморфизм ДНК-маркеров Y-хромосомы выборки представителей белорусской популяции	54
Игнатенко А. В. Анализ осмоустойчивости протопластов бактерий в свободном и иммобилизованном состояниях	58
Лукашевич С. О., Маркевич Р. М. Биологическая очистка сточных вод пивного производства (обзор)	66
Пенкин А. А., Казаков Я. В. Фундаментальные свойства вторичных волокон, полученных при роспуске влагопрочной макулатуры	80
Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций	89
Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Лаптик И. О. Повышение теплостойкости модельного состава наноалмазными частицами.....	96
ГЕОЭКОЛОГИЯ.....	101
Дубовик О. С. Особенности отбора проб для контроля работы очистных сооружений.....	101
ПАМЯТИ УЧЕНОГО, ПЕДАГОГА, ОТЦА	109
Черная Н. В., Колесников А. В. Памяти ученого, педагога, отца	109

CONTENTS

SCIENTIFIC PUBLICATIONS	5
CHEMICAL ENGINEERING, BIOTECHNOLOGIES	5
Shashok Zh. S. Influence of butyl regenerate additives on properties of elastomer composition	5
Chernaya N. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Karpova S. V., Misyurov O. A. Development of ways to increase the efficiency of application functional and process chemicals in the technology of glued and coated types of paper	11
Uss E. P., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Vishnevskiy K. V., Klyuev A. Yu. Plastoelastic and adhesive properties of filled rubber compounds with rosin-containing additives	20
Khodzer V. B., Kordikova E. I., Dyakova H. N. Filled photopolymer compositions for 3D printing by stereolithography method (overview)	27
Kordikova E. I., Dyakova H. N. Experimental study of the formation of constructive of elements from thermostat reinforced composition when pressing	33
Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Use of rubber craws as a filler for thermoplastes (overview)	37
Dolinskaya R. M., Prokopchuk N. R. Evaluation of operational compatibility of compositions based on model rubber crush mixtures	48
Mironchik P. A., Stasevich O. V. Polymorphism of DNA markers of Y-chromosomes of a sample representatives of the Belarusian population	54
Ignatenko A. V. Analysis of osmotic stability of bacterial protoplasts in free and immobilized states	58
Lukashevich S. O., Markevich R. M. Biological treatment of brewery wastewater (overview)	66
Penkin A. A., Kazakov Ya. V. Principal properties of secondary fibers obtained by wet-strength paper repulping	80
Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Carbon-silicon filler for elastomer compositions	89
Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Laptik I. O. Increasing the heat resistance of the model composition by nanodiamond particles	96
GEOECOLOGY	101
Dubovik O. S. Rules for conducting samples for analysis of aerotanks operation	101
IN MEMORY OF THE SCIENTIST, TEACHER, FATHER	109
Chernay N. V., Kolesnikov A. V. Kolesnikov Vitaly Leonidovich (21.06.1936–08.10.2021)	109

Редактор *Т. Е. Самсанович*
Компьютерная верстка *А. Н. Петрова, Д. С. Жих, Е. В. Ильченко, В. А. Маркушевская*
Корректор *Т. Е. Самсанович*

Подписано в печать 15.02.2022. Формат 60×84¹/₈.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 13,8. Уч.-изд. л. 14,3.
Тираж 100 экз. Заказ .

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.