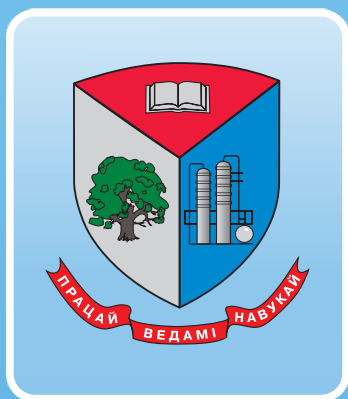


ISSN 2520-2669



# ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал



Серия 2

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,  
БИОТЕХНОЛОГИИ,  
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

**№ 2 (271) 2023 год**

**Рубрики номера:**

Химические технологии

Биотехнологии



**БГТУ**

Минск 2023

Учреждение образования  
«Белорусский государственный  
технологический университет»

# ТРУДЫ БГТУ

**Научный журнал**

*Издается с июля 1993 года*

**Серия 2**

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ,  
БИОТЕХНОЛОГИИ,  
ГЕОЭКОЛОГИЯ**

**№ 2 (271) 2023 год**

*Выходит два раза в год*

Минск 2023

*Учредитель* – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

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

**Редакционная коллегия журнала:**

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

**Редакционная коллегия серии:**

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

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

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

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

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

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

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

Educational institution  
“Belarusian State Technological University”

# PROCEEDINGS OF BSTU

**Scientific Journal**

*Published monthly since July 1993*

**Issue 2**

**CHEMICAL ENGINEERING,  
BIOTECHNOLOGIES,  
GEOECOLOGY**

**No. 2 (271) 2023**

*Published biannually*

Minsk 2023

**Publisher** – educational institution “Belarusian State Technological University”

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

**Editorial (Journal):**

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

**Editorial (Issue):**

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

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

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

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

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

# ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

## CHEMICAL ENGINEERING

---

УДК 678.046

**Е. П. Усс, Н. Р. Прокопчук, Ж. С. Шашок, О. А. Кротова, А. Ю. Клюев**  
Белорусский государственный технологический университет

### **СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С НОВЫМИ ЗАМЕНИТЕЛЯМИ КАНИФОЛИ И НАНОРАЗМЕРНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ**

Исследована возможность совместного применения новых лесохимических продуктов на основе канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктов в присутствии наноразмерных модификаторов в составе шинных эластомерных композиций на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков. Установлено влияние типа и дозировки аддуктов и наномодификаторов на адгезионные и упругопрочностные свойства композиций. Канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты, полученные путем высокотемпературной обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом, вводили в резиновые смеси в равнозначных дозировках с промышленным повысителем клейкости – канифолью сосновой. В качестве наноразмерных компонентов использовали опытные образцы модифицированной алмазосодержащей шихты с различным содержанием наночастиц в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Выявлено, что применение алмазосодержащей шихты приводит к улучшению конфекционной клейкости эластомерных композиций с канифолесодержащими добавками, что позволит увеличить временной интервал хранения резиновых смесей и обеспечить монолитность при сборке многослойных изделий. Определено некоторое снижение прочностных характеристик резин с канифолесодержащими добавками в присутствии наномодификаторов при сохранении эластических свойств на уровне образца сравнения.

**Ключевые слова:** эластомерная композиция, канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт, наномодификатор, клейкость, прочность.

**Для цитирования:** Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С., Кротова О. А., Клюев А. Ю. Свойства эластомерных композиций с новыми заменителями канифоли и наноразмерными модификаторами // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 5–12. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-1.

**E. P. Uss, N. R. Prokopchuk, Zh. S. Shashok, O. A. Krotova, A. Yu. Klyuev**  
Belarusian State Technological University

### **PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOUNDS WITH NEW ROSIN SUBSTITUTES AND NANOSIZED MODIFIERS**

The possibility of combined use of new wood chemical products based on rosin-terpene-styrene-maleic adducts in the presence of nanosized modifiers in tire elastomer compositions based on a combination of synthetic polyisoprene and polybutadiene rubbers has been studied. The influence of the type and dosage of adducts and nanomodifiers on adhesive and elastic-strength properties of the elastomer compositions has been established. Rosin-terpene-styrene-maleic adducts, obtained by high-temperature treatment of a mixture of turpentine and styrene with maleic anhydride, were introduced into rubber compounds in equivalent dosages with an industrial tackifier, pine rosin. As nanosized modifiers we used prototypes of a modified diamond-containing charge with different content of nanoparticles in dosages of 0.1 and 0.2 phr. It was found that the use of a diamond-containing charge leads to an improvement in the confection tackiness of elastomer compositions with rosin-containing additives, which will increase the time interval for the storage of rubber compounds and ensure solidity when assembling multilayer products. A certain decrease in the strength characteristics of rubbers with rosin-containing additives in the presence of nanomodifiers was determined while maintaining the elastic properties at the level of the compared sample.

**Keywords:** elastomer compound, rosin-terpene-styrene-maleic adduct, nanomodifier, tackiness, strength.

**For citation:** Uss E. P., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Krotova O. A., Klyuev A. Yu. Properties of elastomer compounds with new rosin substitutes and nanosized modifiers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 5–12. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-1 (In Russian).

**Введение.** Канифоль и продукты на ее основе применяют в составе эластомерных композиций в качестве повысителей клейкости, а также для регулирования пластоэластических свойств резиновых смесей [1–3]. В присутствии канифоли улучшается диспергирование порошкообразных ингредиентов в эластомерной матрице и сохраняются высокие эластические и динамические свойства резин [4]. В последние несколько лет спрос на канифоль существенно возрос в связи с увеличением объемов производства конечных продуктов, получаемых на ее основе. Наличие диспропорций между получением и потреблением канифоли приводит к ее дефициту [5]. В связи с этим практическое использование в эластомерных материалах новых и эффективных отечественных заменителей канифоли на основе лесо- и нефтехимического сырья с широким диапазоном физико-химических свойств является актуальным направлением научно-исследовательских работ.

Одним из перспективных способов модификации свойств эластомерных композиций считается применение в их составе наноматериалов, которые ввиду особенностей их размеров и уникальной структуры в малых дозировках улучшают технологические, упругопрочностные, триботехнические и другие характеристики полимерных материалов [6–10]. Совместное применение канифолесодержащих добавок и наноматериалов в эластомерных материалах позволит определить зависимости изменения технологических параметров их получения от качественного и количественного состава вводимых компонентов.

**Основная часть.** Целью работы являлась возможность совместного применения опытных образцов лесохимических продуктов – канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктов (КТСМА) и наноразмерных модификаторов в наполненных эластомерных композициях.

Объектами исследования выступали наполненные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, не содержащие промышленных пластифицирующих добавок. Состав наполненной композиции представлен в табл. 1.

Канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты получены путем высокотемпературной обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом. Для их получения использовался терпентин, произведенный на ОАО «Лесохимик»

(Борисов, Республика Беларусь). Состав реакционной смеси и физико-химические характеристики добавок приведены в табл. 2 [5–11].

Таблица 1

**Состав наполненной эластомерной композиции**

| Наименование ингредиентов | Содержание ингредиентов, мас. ч./100 мас. ч. каучука |
|---------------------------|--|
| СКИ-3                     | 70,0   |
| СКД                       | 30,0   |
| Вулканизирующая группа    | 2,7  |
| Наполнитель               | 49,0   |
| Прочие ингредиенты        | 13,5   |

Таблица 2

**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                  | 276                       | 84                          |
| КТСМА 80 : 20 | 80 : 20                          | 55                  | 288                       | 93                          |

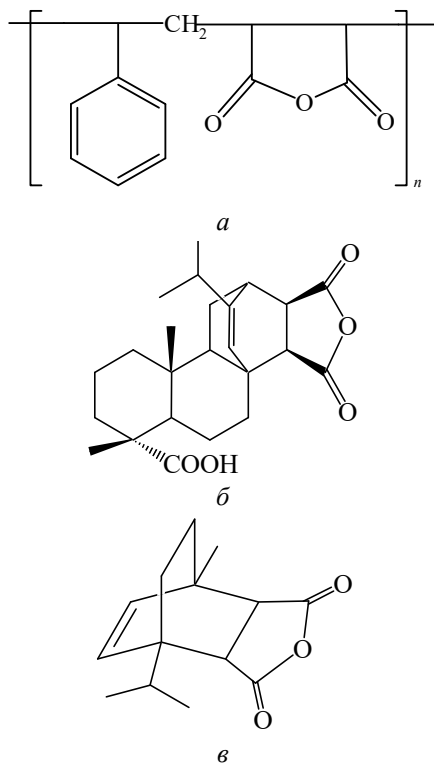
Аддукты представляют собой многокомпонентные сплавы из малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводов с малеиновым ангидридом, стирольномалеинового аддукта и смоляных кислот, не реагирующих с малеиновым ангидридом (рис. 1).

Ранее проведенные исследования показали перспективность применения КТСМА в составе эластомерных композиций. Введение аддуктов определенных типов приводит к увеличению стойкости резиновых смесей к подвулканизации, их склеивающей способности и позволяет расширить временной интервал их хранения по сравнению со смесями, содержащими канифоль [12].

Дозировка КТСМА в исследуемых резиновых смесях составляла 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовали эластомерную композицию, содержащую канифоль сосновую, которая применялась в равнозначной дозировке с опытными аддуктами.

В наполненные композиции также вводились наноразмерные компоненты в виде опытных образцов модифицированной алмазосодержащей шихты,

отличающиеся содержанием наночастиц. Опытные образцы шихты применялись в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука.



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. Обеспечение требуемых адгезионных характеристик резиновых смесей особенно важно при выполнении сборки многослойных резиновых изделий [1, 2, 13]. Определение конфекционной клейкости исследуемых резиновых смесей осуществлялось с помощью прибора Tel-Tak. Метод заключался в измерении усилия, необходимого для разделения двух контактирующих образцов, изготовленных из резиновой смеси, после предварительного контакта на протяжении установленного времени при постоянных величинах контактной нагрузки и скорости деформирования [14]. Влияние КТСМА в присутствии наноматериалов на степень сохранения конфекционных свойств резиновых смесей оценивали после их хранения при температуре  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 3 и 7 сут. Результаты изменения клейкости образцов наполненных резиновых смесей представлены на рис. 2.

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что применение модифицированной алмазосодержащей шихты с меньшим количеством наночастиц (шихта 1,6) приводит к увеличению конфекционной клейкости резиновых смесей со всеми исследуемыми канифолесодержащими добавками по сравнению с композициями без наномодификатора. Выявлено, что при введении шихты 1,6 в определенной дозировке клейкость резиновых смесей с канифолью и КТСМА 95 : 5 возрастает соответственно до 23,5 и 28,1%, а смесей с КТСМА 80 : 20 – до 29,9%.

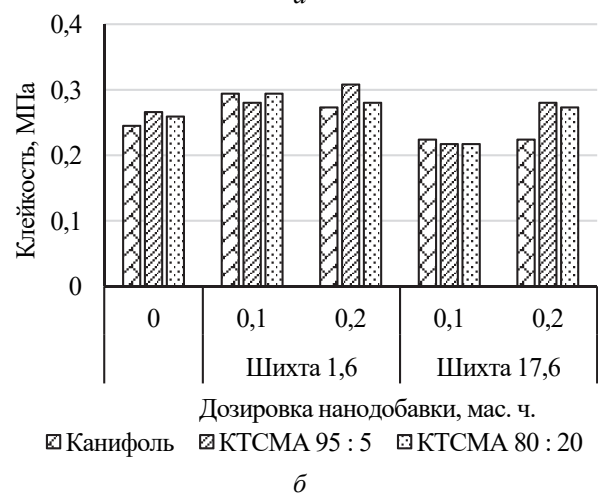
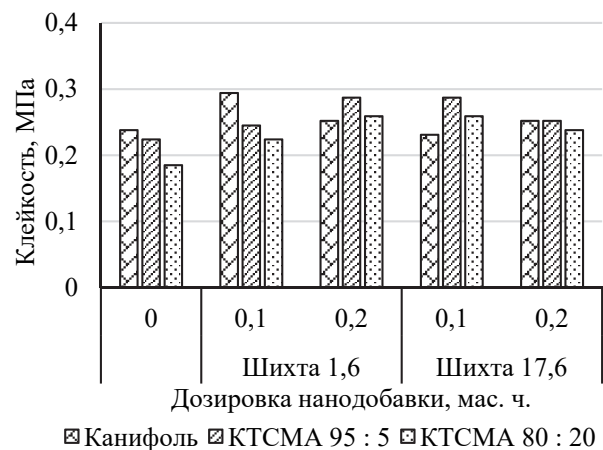


Рис. 2. Зависимость изменения клейкости резиновых смесей от времени их хранения: а – 3 сут; б – 7 сут

Установлено, что для эластомерных композиций с канифолью при времени их хранения от 3 до 7 сут и дозировке шихты 1,6, равной 0,1 мас. ч., клейкость составляет 0,294 МПа, а при дозировке шихты 0,2 мас. ч. данный показатель изменяется в пределах от 0,252 до 0,273 МПа. При этом склеивающая способность образца сравнения без наноматериала составляет 0,238–0,245 МПа в зависимости от режима хранения смесей. Необходимо отметить, что с увеличением дозировки шихты 1,6



в композициях, содержащих канифоль, их конфекционная клейкость снижается при хранении смесей в течение 3 и 7 сут. Определено, что при введении наноматериала в дозировке 0,2 мас. ч. наибольшее (14,3%) падение клейкости смесей с канифолью происходит на 3-и сутки, а наименьшее (7,1%) – на 7-е сутки хранения.

При использовании КТСМА с соотношением терпентин : стирол, равным 95 : 5 (КТСМА 95 : 5), выявлено, что с увеличением содержания шихты 1,6 независимо от продолжительности вылежки смесей значение их клейкости повышается. Так, при малом режиме хранения (3 сут) смесей с КТСМА 95 : 5 отмечен рост показателя клейкости от 0,245 до 0,280 МПа при дозировке шихты 1,6, равной 0,1 мас. ч., и от 0,287 до 0,308 МПа при дозировке нанодобавки 0,2 мас. ч. Установлено, что наибольшей склеивающей способностью (0,308 МПа) характеризуются образцы с КТСМА 95 : 5 и шихтой 1,6 в дозировке 0,2 мас. ч.

В случае эластомерных композиций, содержащих КТСМА 80 : 20 и алмазосодержащую шихту 1,6, выявлен неоднозначный характер изменения клейкости от количественного содержания наноматериала и сроков хранения смесей. На 3-и сутки хранения происходит повышение клейкости смеси на 15,6% при увеличении дозировки шихты 1,6 до 0,2 мас. ч. В то же время при 7 сут вылежки резиновой смеси отмечено уменьшение склеивающей способности до 4,8%.

При введении в исследуемые эластомерные композиции шихты с большим содержанием наночастиц (шихта 17,6) выявлена несколько иная зависимость изменения показателя клейкости для смесей с канифолесодержащими добавками. Анализ данных показал, что для композиций с канифолью, хранившихся в течение 3 сут, установлено повышение их клейкости до 9,1% с увеличением дозировки нанодобавки до 0,2 мас. ч. Однако при времени вылежки 7 сут для смесей с канифолью и шихтой 17,6 независимо от дозировки последней проявляется тенденция к уменьшению показателя клейкости на 8,6%.

Для эластомерных композиций, содержащих аддукт КТСМА 95 : 5, при повышении дозировки шихты 17,6 выявлено, что после 3 сут хранения склеивающая способность смесей снижается от 0,287 до 0,252 МПа, а после 7 сут – увеличивается на 29,0%. В то же время повышение сроков хранения смесей с КТСМА 95 : 5 при постоянной дозировке шихты 17,6 приводит к неоднозначному изменению клейкости. Так, при содержании шихты 0,1 мас. ч. в смесях с КТСМА 95 : 5 после их хранения в течение от 3 до 7 сут обнаружено снижение клейкости от 0,287 до 0,217 МПа, а при дозировке шихты 0,2 мас. ч. – повышение показателя на 11,1%. Аналогичный характер изменения конфекционной клейкости от дозировки

шихты 17,6 и режима хранения резиновых смесей установлен для композиций с КТСМА 80 : 20 и шихтой с большим содержанием наночастиц.

Таким образом, по результатам проведенных исследований выявлено, что применение модифицированной алмазосодержащей шихты приводит к увеличению конфекционной клейкости эластомерных композиций с канифолесодержащими добавками. При этом склеивающая способность композиций в целом определяется типом вводимой нанодобавки и ее дозировкой, а также природой канифолесодержащего продукта. Установлено, что с увеличением времени хранения образцов смесей с канифолесодержащими и наноразмерными добавками определенных типов и дозировок проявляется тенденция к улучшению конфекционных свойств, что позволит увеличить сроки хранения эластомерных композиций и обеспечить монолитность при сборке многослойных резиновых изделий.

Показано, что увеличение содержания наночастиц в модифицированной алмазосодержащей шихте неоднозначно влияет на склеивающую способность резиновых смесей как с промышленным повысителем клейкости, так с опытными аддуктами КТСМА. Установлено, что при использовании шихты 17,6 эластомерные композиции практически со всеми канифолесодержащими продуктами несколько уступают по конфекционной клейкости смесям с шихтой 1,6. Повышение содержания наночастиц в составе эластомерных композиций, по-видимому, влияет на подвижность молекулярных цепей полимера, а следовательно, и на характер их взаимной диффузии через межфазную поверхность раздела двух контактирующих образцов смесей. При этом структура КТСМА также оказывает некоторое влияние на конфекционную клейкость наполненных резиновых смесей в процессе их длительного хранения, что может быть обусловлено степенью растворимости вводимых аддуктов в эластомерной матрице, а также пространственным фактором вследствие наличия объемных структурных фрагментов в составе КТСМА.

Прочность является одной из основных характеристик конструкционных материалов, которая определяет сопротивление материала разрушению под действием механических нагрузок. На прочность резин существенное влияние оказывают тип и микроструктура каучука, тип вулканизирующей системы и характер образующихся при вулканизации структур, концентрация и морфологические характеристики наполнителей, пластификаторов, модификаторов, условий испытания и др. [15]. Определение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, а также обработку результатов испытаний проводили в соответствии с ГОСТ 270–75. Результаты

исследований упругопрочностных показателей резин, содержащих опытные аддукты и наноразмерные модификаторы, представлены в табл. 3.

Таблица 3  
Упругопрочностные показатели резин

| Добавка       | Дозировка шихты, мас. ч. | $f_{\epsilon}$ , МПа | $f$ , МПа | $\epsilon$ , % |
|---------------|--------------------------|----------------------|-----------|----------------|
| Шихта 1,6     |                          |                      |           |                |
| Канифоль      | 0                        | 5,4                  | 18,8      | 730            |
|               | 0,1                      | 4,7                  | 17,9      | 670            |
|               | 0,2                      | 4,8                  | 18,2      | 625            |
| КТСМА 95 : 5  | 0                        | 4,2                  | 16,3      | 700            |
|               | 0,1                      | 3,9                  | 16,6      | 755            |
|               | 0,2                      | 4,0                  | 17,5      | 640            |
| КТСМА 80 : 20 | 0                        | 4,4                  | 16,2      | 640            |
|               | 0,1                      | 3,0                  | 14,9      | 765            |
|               | 0,2                      | 3,5                  | 16,7      | 665            |
| Шихта 17,6    |                          |                      |           |                |
| Канифоль      | 0                        | 5,4                  | 18,8      | 730            |
|               | 0,1                      | 3,2                  | 15,6      | 800            |
|               | 0,2                      | 3,4                  | 17,0      | 710            |
| КТСМА 95 : 5  | 0                        | 4,2                  | 16,3      | 700            |
|               | 0,1                      | 3,4                  | 16,9      | 835            |
|               | 0,2                      | 3,8                  | 16,8      | 710            |
| КТСМА 80 : 20 | –                        | 4,4                  | 16,2      | 640            |
|               | 0,1                      | 3,4                  | 18,2      | 780            |
|               | 0,2                      | 3,7                  | 15,8      | 755            |

Примечание.  $f_{\epsilon}$  – условное напряжение при удлинении 300%, МПа;  $f$  – условная прочность при растяжении, МПа;  $\epsilon$  – относительное удлинение при разрыве, %.

Установлено, что введение шихты 1,6 в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. в эластомерные композиции с канифолью приводит к снижению условного напряжения при 300%-м удлинении (модуля 300%) резин до 13,0% по сравнению с резинами без нанодобавки. При этом значение условной прочности при растяжении исследуемых резин изменяется до 4,8% в зависимости от содержания модификатора. Однако с увеличением дозировки шихты происходит падение относительного удлинения при разрыве: для образца без шихты значение показателя составляет 730%, для образца с шихтой 1,6 в дозировке 0,1 мас. ч. – 670%, а для вулканизата с шихтой в дозировке 0,2 мас. ч. – 625%. Определено, что использование шихты 17,6 в резиновых смесях с канифолью значительно снижает модуль 300% резин по сравнению с введением шихты с меньшим содержанием наночастиц. В данном случае для резин с шихтой 17,6 происходит падение показателя на 37,0–40,7%. Кроме того, выявлено снижение на 17,0% условной прочности при растяжении резин, содержащих канифоль и шихту 17,6 в дозировке 0,1 мас. ч., а для образцов с нанодобавкой в дозировке 0,2 мас. ч. показатель уменьшается на 9,6%. Причем относительное

удлинение при разрыве исследуемых резин находится на уровне образца без наноматериала.

Сопоставительный анализ данных показал, что резины, содержащие опытные аддукты и нанодобавки, в целом характеризуются более низкими прочностными показателями по сравнению с образцами, содержащими только канифоль. При этом эластические показатели для большинства исследуемых резин находятся на уровне образца сравнения.

Выявлено, что введение шихты 1,6 во всех исследуемых дозировках практически не влияет на упругопрочностные показатели резин с КТСМА 95 : 5 (изменение всех показателей находится в пределах 8%) по сравнению с образцом с указанным аддуктом и не содержащим шихту. Для эластомерных композиций с КТСМА 95 : 5 и шихтой 17,6 определено уменьшение модуля 300% до 19,0% при сохранении прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве на уровне образца с КТСМА 95 : 5 и без шихты. Необходимо отметить улучшение эластических показателей резин, содержащих КТСМА 95 : 5 и шихту 17,6 в дозировке 0,1 мас. ч. В данном случае относительное удлинение резин повышается до 835%.

Для эластомерных композиций с КТСМА 80 : 20 показано снижение модуля 300% на 31,8 и 20,5% при использовании шихты 1,6 соответственно в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. по сравнению с образцом без наноматериала. При этом условная прочность при растяжении практически не меняется, отмечено небольшое снижение показателя (до 8,0%) при дозировке шихты, равной 0,1 мас. ч. Установлено схожее изменение упругопрочностных свойств при применении шихты 17,6 в композициях с КТСМА 80 : 20. С увеличением дозировки шихты 17,6 условное напряжение при 300%-м удлинении резин с КТСМА 80 : 20 снижается от 22,7 до 15,9%. При этом для резины с шихтой 17,6 в дозировке 0,1 мас. ч. определено увеличение на 12,3% прочности при растяжении по сравнению с образцом без нанодобавки. Необходимо подчеркнуть также некоторое повышение относительного удлинения резин, содержащих КТСМА 80 : 20, при введении шихты с меньшим и большим содержанием наночастиц по сравнению с образцом без наноматериала.

Таким образом, установлено, что резины, содержащие канифолесодержащие добавки (КТСМА и канифоль) и наношихты, в целом характеризуются более низкими прочностными показателями по сравнению с образцом сравнения. Определено, что введение наномодификаторов обоих типов в наименьшей степени (изменение показателей не превышает 8%) оказывает влияние на упругопрочностные характеристики резин с КТСМА 95 : 5 по сравнению с образцами с указанным аддуктом

и без нанодобавок, за исключением применения шихты 17,6 в дозировке 0,2 мас. ч. В то же время обнаружено, что по значениям модуля 300% резины с КТСМА 80 : 20 и исследуемыми типами нанодобавок существенно уступают образцам без них, а по эластическим показателям для определенных типов шихты выявлено превосходство. Установленный характер изменения упругопрочностных показателей свидетельствует о влиянии исследуемых наноматериалов на формирование пространственной структуры в процессе вулканизации.

**Заключение.** Определены особенности влияния новых лесохимических продуктов на основе канифолетерпеностирольноmaleиновых аддуктов и образцов модифицированной алмазосодержащей шихты на адгезионные и упругопрочностные характеристики наполненных эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения.

Выявлено, что применение во всех дозировках шихты с меньшим и в дозировке 0,2 мас. ч. шихты с большим содержанием наночастиц приводит к увеличению конфекционной клейкости до 29,9% и ее сохранению в течение 7 сут для эластомерных композиций как с канифолью, так и опытными аддуктами. Улучшение конфекционных свойств позволит увеличить сроки хранения эластомерных композиций и обеспечить монолитность при сборке многослойных резиновых изделий. При этом состав канифолетерпеностирольноmaleиновых аддуктов не оказывает существенного влияния на клейкость исследуемых композиций. Такой характер изменения склеивающей способности эла-

стомерных композиций в присутствии канифолесодержащих и наноразмерных добавок можно объяснить влиянием последних на уровень межфазного взаимодействия на границе контакта образцов резиновых смесей. По-видимому, нанодобавки участвуют в регулировании доли адгезионно-активных центров на поверхности эластомерной матрицы, обеспечивающих аутоадгезионные связи.

Определено, что применение алмазосодержащей шихты в эластомерных композициях с канифолесодержащими добавками приводит к некоторому снижению их прочностных характеристик. Наибольшее влияние нанодобавок выявлено для показателя условного напряжения при 300%-м удлинении исследуемых резин. При этом относительное удлинение при разрыве для резин, содержащих канифоль или КТСМА и шихту различных типов, характеризуется близкими значениями с данным показателем образца сравнения. В данном случае изменение упругопрочностных свойств резин может быть связано с взаимодействием исследуемых наноматериалов с вулканизирующей группой эластомерной композиции и их влиянием на плотность образующейся пространственной сетки и природу поперечных связей.

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

#### Список литературы

1. 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 ч. Казань: КГТУ, 2010. Ч. 1. 506 с.
3. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
4. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
5. Получение, изучение состава и свойств канифолетерпеностирольноmaleиновых смол / А. Ю. Клюев [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 2. С. 5–12.
6. Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Минск: БГТУ, 2014. 232 с.
7. Гончаров В. М., Ершов Д. В. О возможности применения нанодисперсных наполнителей различной природы в эластомерных композициях // Каучук и резина. 2007. № 1. С. 16–19.
8. Elastomeric composites based on carbon nanomaterials / S. Araby [et al.] // Nanotechnology. 2015. Vol. 26, no. 11. P. 3–33.
9. Bokobza L. Mechanical and Electrical Properties of Elastomer Nanocomposites Based on Different Carbon Nanomaterials // J. of Carbon Research. 2017. Vol. 3, no. 2. P. 10–31.
10. Thomas S., Maria H. J. Progress in Rubber Nanocomposites. Elsevier: Woodhead Publishing, 2016. 596 p.
11. Получение и применение maleиновых аддуктов на основе терпентина / А. Ю. Клюев [и др.] // Полимерные материалы и технологии. 2018. Т. 4, № 1. С. 75–81.
12. Пластоэластические и адгезионные свойства наполненных резиновых смесей с канифолесодержащими добавками / Е. П. Усс [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. № 1. С. 20–26.

13. Awaja F. Autohesion of polymers // *Polymer*. 2016. Vol. 97. P. 387–407.
14. Дик Дж. Технология резины: рецептуростроение и испытания / под ред. Дж. Дика; пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
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. V 2 chastyakh. Chast' 1* [Materials of the rubber industry]. Kazan, KGTU Publ., 2010. Part 1. 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. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p. (In Russian).
5. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Latyshevich I. A., Gapankova E. I., Skakovsky E. D., Tychinskaya L. Yu., Lysenko G. N., Ogorodnikova M. M. Preparation, study of the composition and properties of rosin-terpene-styrene-maleic resins. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2020, no. 2, pp. 5–12 (In Russian).
6. Shashok Zh. S., Prokopchuk N. R. *Primeneniye uglerodnykh nanomaterialov v polimernykh kompozitsiyakh* [Application of carbon nanomaterials in polymer compositions]. Minsk, BGTU Publ., 2014. 232 p. (In Russian).
7. Goncharov V. M., Yershov D. V. On the possibility of using nanodispersed fillers of various nature in elastomer compositions. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2007, no. 1, pp. 16–19 (In Russian).
8. Araby S., Meng Q., Zhang L., Zaman I., Majewski P., Ma J. Elastomeric composites based on carbon nanomaterials. *Nanotechnology*, 2015, vol. 26, no. 11, pp. 3–33.
9. Bokobza L. Mechanical and Electrical Properties of Elastomer Nanocomposites Based on Different Carbon Nanomaterials. *J. of Carbon Research*, 2017, vol. 3, no. 2, pp. 10–31.
10. Thomas S., Maria H. J. *Progress in Rubber Nanocomposites*. Elsevier, Woodhead Publishing, 2016. 596 p.
11. 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).
12. 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. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2022, no. 1, pp. 20–26 (In Russian).
13. Awaja F. Autohesion of polymers. *Polymer*, 2016, vol. 97, pp. 387–407.
14. Дик Дж. *Tekhnologiya reziny: retsepturostroyeniye i ispytaniya* [Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance]. St. Petersburg, Nauchnyye osnovy i tekhnologii Publ., 2010. 620 p. (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. (In Russian).

### Информация об авторах

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

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

#### **Information about the authors**

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

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

**Shashok Zhanna Stanislavovna** – DSc (Engineering), 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

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

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

*Поступила 03.03.2023*

УДК 678.046

Ж. С. Шашок<sup>1</sup>, Е. П. Усс<sup>1</sup>, О. А. Кротова<sup>1</sup>, А. В. Лешкевич<sup>1</sup>,  
А. Ю. Люштык<sup>2</sup>, С. Н. Каюшников<sup>2</sup>, Я. М. Прокопович<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>2</sup>ОАО «Белшина»

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КОМБИНАЦИЯМИ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Изучены технологические свойства резиновых смесей, содержащих комбинацию технического углерода и кремнекислотного наполнителя. В качестве объектов исследования использованы эластомерные композиции на основе натурального каучука, содержащие высокоусиливающий технический углерод марки N347 и кремнекислотный наполнитель марки Perkasil-408. В рецептурах проводилась частичная замена 10,0 и 20,0 мас. ч. технического углерода на минеральный наполнитель при неизменном остальном составе резиновой смеси. Определено, что введение кремнекислотного наполнителя приводит к получению эластомерных композиций с меньшей на 6,1–10,2% вязкостью по Муни резиновых смесей. Частичная замена высокоусиливающего технического углерода на минеральный наполнитель Perkasil-408 улучшает диспергирование наполнителя в объеме эластомерной матрицы за счет уменьшения взаимодействия частиц наполнителя друг с другом, поскольку комплексный динамический модуль смесей с кремнекислотным наполнителем в 1,16–1,69 раза меньше, чем для смеси с техническим углеродом. Установлено, что композиции с комбинацией наполнителей характеризуются повышенной стойкостью к преждевременной вулканизации, но более длительным (на 6,7–18,7%) временем достижения оптимальной степени вулканизации и меньшей в 1,24–1,59 раза скоростью вулканизации, что оказывает влияние на структуру формируемой пространственной сетки.

**Ключевые слова:** резиновая смесь, технический углерод, кремнекислотный наполнитель, вязкость по Муни, прочность, теплообразование, сопротивление качению.

**Для цитирования:** Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В., Люштык А. Ю., Каюшников С. Н., Прокопович Я. М. Исследование технологических свойств эластомерных композиций с комбинациями наполнителей // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 13–18. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-2.

Zh. S. Shashok<sup>1</sup>, E. P. Uss<sup>1</sup>, O. A. Krotova<sup>1</sup>, A. V. Leshkevich<sup>1</sup>,  
A. Yu. Lyushtyk<sup>2</sup>, S. N. Kayushnikov<sup>2</sup>, Ya. M. Prokopovich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University

<sup>2</sup>JSC “Belshina”

## INVESTIGATION OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS WITH FILLER COMBINATIONS

The technological properties of rubber compounds containing a combination of technical carbon and silica filler have been studied. As objects of study, elastomeric compositions based on natural rubber containing high-reinforcing carbon black grade N347 and silica filler grade Perkasil-408 were used. In the formulations, a partial replacement of 10.0 and 20.0 wt. h. of carbon black on a mineral filler with the rest of the composition of the rubber compound unchanged. It has been determined that the use of a silica filler leads to the production of elastomeric compositions with a 6.1–10.2% lower Mooney viscosity of rubber compounds. Partial replacement of highly reinforcing carbon black with mineral filler Perkasil-408 improves the dispersion of the filler in the volume of the elastomeric matrix by reducing the interaction of filler particles with each other, since the complex dynamic modulus of mixtures with silica filler is 1.16–1.69 times less than for a mixture with carbon black. It has been established that compositions with a combination of fillers are characterized by increased resistance to premature vulcanization, but a 6.7–18.7% longer time to achieve the optimal degree of vulcanization and a 1.24–1.59 times lower vulcanization rate, which affects the structure of the generated spatial grid.

**Keywords:** rubber compound, carbon black, silica filler, Mooney viscosity, strength, heat generation, rolling resistance.

**For citation:** Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Lyushtyk A. Yu., Kayushnikov S. N., Prokopovich Ya. M. Investigation of technological properties of elastomer compositions with filler combinations. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 13–18. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-2 (In Russian).

**Введение.** Главным свойством каучуков, предопределившим их использование в резинах, является эластичность в сочетании с низкой плотностью и износостойкостью, которую многократно увеличивают введением в эластомер активного наполнителя. На сегодняшний день двумя основными высокоактивными наполнителями резин считаются технический углерод и кремнекислотный наполнитель (ККН), а также кремнезем, силика, коллоидная кремнекислота или белая сажа [1, 2].

Технический углерод – один из усилителей каучуков, наиболее часто используемых в резиновой промышленности. Размер частиц технического углерода и его удельная поверхность являются важными факторами, влияющими на конечные свойства изделия. В настоящее время замена технического углерода осажденной кремнекислотой в качестве усиливающего наполнителя считается перспективным направлением улучшения эксплуатационных показателей шин, особенно в рецептуростроении резиновых смесей для протектора легковых и грузовых шин. Особая поверхность кремнезема по сравнению с поверхностью технического углерода при взаимодействии с эластомерами обеспечивает резинам различные динамические свойства. Кроме того, использование только диоксида кремния значительно увеличивает вязкость эластомерных композиций и, следовательно, приводит к проблемам при обработке и отверждении резиновых смесей. В настоящее время для достижения сбалансированного состояния между свойствами сопротивляемости качению, сцепления с мокрой поверхностью и стойкостью шин к истиранию в шинной промышленности часто применяются наполненные кремнекислотным наполнителем эластомерные композиции [3, 4].

Эластомерные композиции, содержащие совместно кремнекислотный наполнитель и технический углерод, привлекают большое внимание из-за комбинированных преимуществ наполнителей, таких как низкий гистерезис, хорошее сопротивление скольжению на мокрой дороге и армирование, особенно подходящее для протектора шин [5–7].

**Основная часть.** Цель работы – определить влияние частичной замены технического углерода кремнекислотным наполнителем на технологические свойства резиновых смесей.

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

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

Определение кинетики вулканизации исследуемых резиновых смесей проводили на безроторном реометре MDR 2000 фирмы Alpha Technologies согласно ГОСТ Р 54547–2011 [8]. Определение вязкости по Муни и стойкости к подвулканизации осуществляли методом ротационной вискозиметрии в соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [9].

Определение качественных характеристик распределения наполнителя в резиновой смеси выполняли на основании расчета эффекта Пейна на приборе RPA 2000 согласно ASTM D6601-02 [10]. Испытание проводилось в течение 3 мин при температуре 100°C. В ходе испытания определялись: модуль эластичности при малых амплитудах деформации  $G_0'$ (1%) и модуль сдвига при большой деформации  $G_\infty'$ (100%). Разность данных показателей – комплексный динамический модуль  $G'$ . Комплексный динамический модуль количественно характеризует эффект Пейна и отображает качество распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы [11].

Технологические свойства эластомерных композиций позволяют оценивать качество и перерабатываемость на оборудовании полученных резиновых смесей при совершенствовании их рецептуры (табл. 1).

Таблица 1

#### Технологические свойства исследуемых резиновых смесей

| Наполнитель  | $M$ ,<br>усл. ед. Муни | $G'$ ,<br>кПа | $\Delta t$ ,<br>мин |
|--|------------------------|---------------|---------------------|
| 44,0 мас. ч. N347                                  | 49,0                   | 205,3         | 3,0                 |
| 34,0 мас. ч. N347 +<br>+ 10,0 мас. ч. Perkasil-408 | 44,0                   | 176,3         | 5,0                 |
| 24,0 мас. ч. N347 +<br>+ 20,0 мас. ч. Perkasil-408 | 46,0                   | 121,2         | 7,0                 |

*Примечание.*  $M$  – вязкость по Муни, усл. ед. Муни;  $G'$  – комплексный динамический модуль, кПа;  $\Delta t$  – индекс вулканизации, мин.

Определение основных технологических свойств композиций показало, что частичная замена высокоусиливающего технического углерода марки N347 на кремнекислотный наполнитель приводит к уменьшению вязкости по Муни резиновых смесей на 6,1–10,2%. При этом наибольшее изменение вязкости определено для смесей, содержащих меньшее количество ККН, что может быть обусловлено изменением содержания связанного каучука, образующегося при взаимодействии поверхности технического углерода с макромолекулами полимера, а также наличием вторичных агломератов наполнителя при флокуляции первичных агрегатов [1, 2, 12].

В то же время анализ результатов определения комплексного динамического модуля выявил, что с увеличением содержания кремнекислотного наполнителя в эластомерной композиции степень взаимодействия «наполнитель – наполнитель» снижается. В данном случае значение комплексного динамического модуля для смесей с ККН в 1,16–1,69 раза меньше, чем для смеси с техническим углеродом. Ввиду наличия в объеме эластомерной матрицы комбинации наполнителей, характеризующихся существенными различиями свойств поверхности, вероятно, затрудняется взаимодействие частиц наполнителя друг с другом и тем самым уменьшается способность к флокуляции и образованию сеточной структуры [13].

Определение стойкости резиновых смесей к преждевременной вулканизации показало, что частичная замена технического углерода на ККН снижает склонность к подвулканизации (значение индекса вулканизации  $\Delta t$  для композиции с техническим углеродом равно 3 мин, а для композиций с ККН находится в пределах 5–7 мин), что может быть обусловлено дезактивацией ускорителя вулканизации за счет его взаимодействия с функциональными группами поверхности кремнезема [14].

Определение кинетики вулканизации резиновых смесей с использованием реометров позволяет учесть влияние ингредиентов на основные стадии процесса формирования пространственной сетки резины.

Основные кинетические параметры вулканизации исследуемых резиновых смесей приведены в табл. 2.

Установлено, что при введении в эластомерную композицию кремнекислотного наполнителя взамен части технического углерода значение минимального крутящего момента, характеризующего вязкость смесей при заданной температуре, уменьшается с 1,8 до 1,6 дН · м. В то же время определено снижение показателя максимального

крутящего момента, используемого для оценки упругопрочностных свойств вулканизатов. Так, для резиновых смесей с техническим углеродом значение  $M_H$  составляет 15,1 дН · м, а для композиций с комбинацией наполнителей находится в пределах 13,3–14,8 дН · м. При этом с увеличением содержания ККН показатель максимального крутящего момента уменьшается в большей степени.

Частичная замена технического углерода приводит к повышению стойкости резиновых смесей к подвулканизации, поскольку показатель времени увеличения минимального крутящего момента возрастает на 5,2–29,9%. В то же время увеличивается время достижения оптимального времени вулканизации на 6,7–18,7% и уменьшается скорость вулканизации в 1,24–1,59 раза. Данные изменения кинетических параметров процесса вулканизации при использовании в составе резиновых смесей кремнекислотного наполнителя обусловлены тем, что на поверхности ККН присутствуют силанольные группы, которые могут вызывать адсорбцию компонентов вулканизирующей системы и тем самым замедлять процесс формирования пространственной сетки вулканизата [14–16].

Определено, что использование кремнекислотного наполнителя в эластомерных композициях при частичной замене технического углерода приводит к некоторому изменению пространственной сетки исследуемых резин. Показатель приращения крутящего момента  $\Delta S$  позволяет косвенно охарактеризовать плотность сшивания вулканизатов [17]. Так, для композиций с 10,0 мас. ч. ККН значение  $\Delta S$  не имеет существенных различий по сравнению с композицией с техническим углеродом, но при увеличении дозировки кремнезема до 20,0 мас. ч. указанный показатель уменьшается в 1,12 раза. Такой характер изменения свойств позволяет прогнозировать существенные различия технических характеристик резин, которые в основном зависят от структуры вулканизата.

Таблица 2

Вулканизационные показатели исследуемых резиновых смесей

| Наполнитель  | $M_L$ ,<br>дН · м | $M_H$ ,<br>дН · м | $t_{s2}$ ,<br>мин | $t_{50}$ ,<br>мин | $t_{90}$ ,<br>мин | $R_h$ ,<br>дН · м/мин | $\Delta S$ ,<br>дН · м | $\text{tg}\delta(M_H)$ | $\text{tg}\delta(M_L)$ |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 44,0 мас. ч. N347                                  | 1,8               | 15,1              | 7,7               | 9,6               | 15,0              | 2,76                  | 13,24                  | 0,82                   | 0,12                   |
| 34,0 мас. ч. N347 +<br>+ 10,0 мас. ч. Perkasil-408 | 1,6               | 14,8              | 8,1               | 10,5              | 16,0              | 2,22                  | 13,21                  | 0,77                   | 0,05                   |
| 24,0 мас. ч. N347 +<br>+ 20,0 мас. ч. Perkasil-408 | 1,6               | 13,3              | 10,0              | 12,6              | 17,8              | 1,74                  | 11,78                  | 0,71                   | 0,03                   |

*Примечание.*  $M_L$  – минимальный крутящий момент, дН · м;  $M_H$  – максимальный крутящий момент, дН · м;  $t_{s2}$  – время увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы, мин;  $t_{50}$  – время достижения заданной степени вулканизации, мин;  $t_{90}$  – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин;  $R_h$  – скорость вулканизации, дН · м/мин;  $\Delta S$  – разница между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м;  $\text{tg}\delta(M_H)$  – тангенс угла механических потерь при максимальном крутящем моменте;  $\text{tg}\delta(M_L)$  – тангенс угла механических потерь при минимальном крутящем моменте.



Анализ характера изменения вулканизационных параметров показал, что значения тангенса угла механических потерь при минимальном и максимальном крутящих моментах для исследуемых композиций с применением кремнекислотного наполнителя уменьшаются, что свидетельствует о снижении гистерезисных потерь.

**Заключение.** Таким образом, на основании проведенных исследований определено, что частичная замена высокоусиливающего технического углерода на кремнекислотный наполнитель позволяет получать резиновые смеси, характеризующиеся меньшей (на 6,1–10,2%) вязкостью по Муни резиновых смесей и улучшенной (в 1,16–

1,69 раза) диспергируемостью наполнителя в объеме эластомерной матрицы.

Установлено, что увеличение содержания кремнекислотного наполнителя в составе резиновых смесей приводит к повышению стойкости к преждевременной вулканизации, но увеличению времени достижения оптимальной степени вулканизации и замедлению процесса структурирования. Выявленные особенности формирования вулканизационной структуры требуют корректировки как состава вулканизирующей группы, так и дозировки связующего агента с целью получения требуемой кинетики вулканизации многослойного изделия, которым является автомобильная шина.

### Список литературы

1. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. 420 с.
2. Каблов В. Ф., Аксёнов В. И. Современные тенденции применения каучуков и наполнителей в рецептуре резин // Промышленное производство и использование эластомеров. 2018. № 3. С. 24–34. DOI: 10.24411/2071-8268-2018-10305.
3. The Effects of Silica/Carbon Black Ratio on the Dynamic Properties of the Tread Compounds in Truck Tires / R. Zafarmehrabian [et al.] // E-Journal of Chemistry. 2012. Vol. 9. P. 1102–1112. DOI: 10.1155/2012/571957.
4. Изучение совместного использования технического углерода и диоксида кремния в рецептуре протектора шин. Сообщение 1. Технологические и вулканизационные свойства / В. П. Дорожкин [и др.] // Каучук и резина. 2014. № 4. С. 22–25.
5. Analysis of effect of modification of silica and carbon black co-filled rubber composite on mechanical properties / X. Wang [et al.] // e-Polymers. 2021. Vol. 21, no. 1. P. 279–288. DOI: 10.1515/epoly-2021-0034.
6. Correlation of filler networking with reinforcement and dynamic properties of SBR/carbon black/silica composites / W. Feng [et al.] // Rubber Chemistry and Technology. 2015. Vol. 88, no. 4. P. 676–689. DOI: 10.5254/rct.15.84881.
7. Natural rubber based composites comprising different types of carbon-silica hybrid fillers. Comparative study on their electric, dielectric and microwave properties, and possible applications / A. A. Al-Ghamdi [et al.] // Materials Sciences and Applications. 2016. Vol. 7, no. 6. P. 295.
8. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров: ГОСТ Р 54547–2011. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
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. Standard Test Method for Rubber Properties – Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer: ASTM D6601-02 (2008). URL: <http://www.astm.org> (data of access: 01.02.2023).
11. Mark J., Erman B., Roland M. The Science and Technology of Rubber. Washington: Academic Press is an Imprint of Elsevier, 2005. 768 p.
12. Enhancing the mechanical properties of styrene – butadiene rubber by optimizing the chemical bonding between silanized silica nanofiller and the rubber / A. Ansarifard [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. 2007. Vol. 105. P. 322–332.
13. Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds / S. Sattayanurak [et al.] // Polymer Testing. 2020. Vol. 81. Article 106173. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106173.
14. Rheological Properties of Carbon Black/Silica Hybrid Filler in Acrylonitrile Butadiene Rubber / Mh. M. Hasan [et al.] // International Rubber Conference. Series: Materials Science and Engineering. 2019. Article 548. DOI: 10.1088/1757-899X/548/1/012005.
15. Grunert F., Wehmeier A., Blume A. New Insights into the Morphology of Silica and Carbon Black Based on Their Different Dispersion Behavior // Polymers. 2020. Vol. 2, no. 3. Article 567. DOI: 10.3390/polym12030567.

16. Anand G., Vishvanathperumal S. Properties of SBR/NR Blend: The Effects of Carbon Black/Silica (CB/Si) Hybrid Filler and Silane Coupling Agent // *Research Square*. 2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-922308/v1.

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

### References

1. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of strengthening elastomers. State and directions of development]. Kazan, Izdatel'stvo KNITU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).

2. Kablov V. F., Aksyonov V. I. Modern trends in the use of rubbers and fillers in rubber formulations. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov* [Industrial production and use of elastomers], 2018, no. 3, pp. 24–34. DOI: 10.24411/2071-8268-2018-10305 (In Russian).

3. Zafarmehrabian R., Gangali S. T., Ghoreishy M. H. R., Davallu M. The Effects of Silica/Carbon Black Ratio on the Dynamic Properties of the Tread Compounds in Truck Tires. *E-Journal of Chemistry*, 2012, vol. 9, pp. 1102–1112. DOI: 10.1155/2012/571957.

4. Dorozhkin V. P., Mohnatkin A. M., Zotov A. L., Mohnatkina E. G. Study of the combined use of carbon black and silicon dioxide in tire tread formulations. Message 1. Technological and curing properties. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2014, no. 4, pp. 22–25 (In Russian).

5. Wang X., Wu L., Yu H., Xiao T., Li H., Yang J. Analysis of effect of modification of silica and carbon black co-filled rubber composite on mechanical properties. *e-Polymers*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 279–288. DOI: 10.1515/epoly-2021-0034.

6. Feng W., Tang Zh., Weng P., Guo B. Correlation of filler networking with reinforcement and dynamic properties of SSBR/carbon black/silica composites. *Rubber Chemistry and Technology*, 2015, vol. 88, no. 4, pp. 676–689. DOI: 10.5254/rct.15.84881.

7. Al-Ghamdi A. A., Al-Hartomy O. A., Al-Solamy F. R., Dishovsky N., Mihaylov M., Malinova P., Atanasov N. Natural rubber based composites comprising different types of carbon-silica hybrid fillers. Comparative study on their electric, dielectric and microwave properties, and possible applications. *Materials Sciences and Applications*, 2016, vol. 7, no. 6, p. 295.

8. GOST R 54547–2011. Rubber compounds. Determination of vulcanization characteristics using rotary rheometers. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 16 p. (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. ASTM D6601-02 (2008). Standard Test Method for Rubber Properties – Measurement of Cure and After-Cure Dynamic Properties Using a Rotorless Shear Rheometer. Available at: <http://www.astm.org> (accesses 01.02.2023).

11. Mark J., Erman B., Roland M. *The Science and Technology of Rubber*. Washington, Academic Press is an Imprint of Elsevier, 2005. 768 p.

12. Ansarifar A., Wang L., Ellis R. J., Kirtley S. P., Riyazuddin N. Enhancing the mechanical properties of styrene – butadiene rubber by optimizing the chemical bonding between silanized silica nanofiller and the rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 105, pp. 322–332.

13. Sattayanurak S., Sahakaro K., Kaewsakul W., Dierkes W. K., Reuvekamp L. A. E. M., Blume A., Noordermeer J. W. M. Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds. *Polymer Testing*, 2020, vol. 81, article 106173. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2019.106173.

14. Hasan Mh. M., Kler J. K., Ong S. K., Manroshan S. Rheological Properties of Carbon Black/Silica Hybrid Filler in Acrylonitrile Butadiene Rubber. *International Rubber Conference. Series: Materials Science and Engineering*, 2019, article 548. DOI: 10.1088/1757-899X/548/1/012005.

15. Grunert F., Wehmeier A., Blume A. New Insights into the Morphology of Silica and Carbon Black Based on Their Different Dispersion Behavior. *Polymers*, 2020, vol. 2, no. 3, article 567. DOI: 10.3390/polym12030567.

16. Anand G., Vishvanathperumal S. Properties of SBR/NR Blend: The Effects of Carbon Black/Silica (CB/Si) Hybrid Filler and Silane Coupling Agent. *Research Square*, 2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-922308/v1.

17. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan, KGTU Publ., 2002. 604 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**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, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: [uss@belstu.by](mailto:uss@belstu.by)

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

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

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

**Каюшников Сергей Николаевич** – кандидат технических наук, начальник инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: [vdv90@mail.ru](mailto:vdv90@mail.ru)

**Прокопович Ярослав Михайлович** – инженер-технолог исследовательского сектора центральной заводской лаборатории инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: [prokopovichyam@belshina.by](mailto:prokopovichyam@belshina.by)

#### Information about the authors

**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](mailto:shashok@belstu.by)

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

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

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

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

**Kayushnikov Sergey Nikolaevich** – PhD (Engineering), Head of the Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: [vdv90@mail.ru](mailto:vdv90@mail.ru)

**Prokopovich Yaroslav Mikhaylovich** – process engineer of the Research Sector of the Central Factory Laboratory of the Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: [prokopovichyam@belshina.by](mailto:prokopovichyam@belshina.by)

*Поступила 16.03.2023*

УДК 678.046

**А. Ю. Люштык<sup>1</sup>, Ж. С. Шашок<sup>2</sup>, Е. П. Усс<sup>2</sup>, О. А. Кротова<sup>2</sup>, А. В. Лешкевич<sup>2</sup>**<sup>1</sup>ОАО «Белшина»<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет**ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КРЕМНЕКИСЛОТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

Исследованы вулканизационные свойства резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков, содержащих кремнекислотные наполнители. В качестве объектов исследования выступали эластомерные композиции на основе каучука ДССК-2163 и маслonaполненного каучука ДССК-2560-М27. В работе использовались две марки наполнителя Zeosil-1165MP и Zeosil Premium 200MP, различающиеся величиной удельной поверхности по адсорбции. Дозировка минеральных наполнителей составляла 60, 65 и 70 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве связующего каплинг-агента применяли силан марки X 50-S. Определено, что увеличение дозировки каплинг-агента приводит к сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2163 при различном содержании наполнителя на 3,9–10,9% для композиций с Zeosil-1165MP и на 2,6–9,9% для композиций с Zeosil Premium 200MP, а для смесей на основе ДССК-2560-М27 увеличение содержания связующего агента вызывает сокращение указанного показателя для композиций с Zeosil-1165MP на 2,6–7,1% и с Zeosil Premium 200MP на 2,3–6,5%. Установлено, что с увеличением содержания наполнителя с 60 до 70 мас. ч. оптимум вулканизации повышается на 10,2–35,6% для композиций на основе ДССК-2163 и до 16,8% для композиций на основе ДССК-2560-М27.

**Ключевые слова:** бутадиен-стирольный каучук, резиновая смесь, кремнекислотный наполнитель, связующий агент, вулканизация.

**Для цитирования:** Люштык А. Ю., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В. Вулканизационные свойства эластомерных композиций с кремнекислотными наполнителями // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 19–25. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-3.

**A. Yu. Lyushtyk<sup>1</sup>, Zh. S. Shashok<sup>2</sup>, E. P. Uss<sup>2</sup>, O. A. Krotova<sup>2</sup>, A. V. Leshkevich<sup>2</sup>**<sup>1</sup>JSC “Belshina”<sup>2</sup>Belarusian State Technological University**VULCANIZING PROPERTIES OF ELASTOMER COMPOSITIONS WITH SILICA FILLERS**

The vulcanization properties of rubber compounds based on solution styrene-butadiene rubbers containing silica fillers have been studied. As objects of study, elastomer compositions based on rubber grades DSSK-2163 and oil-filled DSSK-2560-M27 were used. Two types of filler, Zeosil-1165MP and Zeosil Premium 200MP, were used in the work, differing in the specific adsorption surface area. The dosage of mineral fillers was 60, 65 and 70 phr. The silane grade X 50-S was used as a coupling agent. It has been determined that an increase in the dosage of the coupling agent leads to a reduction in optimum cure time of rubber compounds based on DSSK-2163 with different filler content by 3.9–10.9% for compositions with Zeosil-1165MP and by 2.6–9.9% for compositions with Zeosil Premium 200MP, and for compounds based on DSSK-2560-M27, an increase in the content of the coupling agent leads to a reduction in optimum cure time for compositions with Zeosil-1165MP by 2.6–7.1% and with Zeosil Premium 200MP by 2.3–6.5%. It has been established that an increase in the filler content from 60 to 70 phr, the optimum cure time increases by 10.2–35.6% for compositions based on DSSK-2163 and up to 16.8% for compositions based on DSSK-2560-M27.

**Keywords:** styrene-butadiene rubber, rubber compound, silica filler, coupling agent, vulcanization.

**For citation:** Lyushtyk A. Yu., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V. Vulcanizing properties of elastomer compositions with silica fillers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 19–25. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-3 (In Russian).

**Введение.** Применение кремнекислотных наполнителей (ККН) совместно со связующими агентами в составе эластомерных композиций

на основе каучуков общего назначения приводит к изменению основных параметров как получения резиновой смеси, так и дальнейшей ее переработки.

Недостатком кремнезема является наличие большого количества полярных силанольных групп на поверхности, что вызывает сильные взаимодействия между частицами через водородные связи и обуславливает высокую способность этого наполнителя к агломерации в резиновой матрице [1–3]. На долю наиболее реакционно-способных силанольных групп приходится 80% от общего их количества. Концентрация таких групп на поверхности кремнекислотных наполнителей может варьировать в зависимости от технологии производства. Кремнекислотные наполнители содержат в своем составе до 5–7% воды, связанной с поверхностью наполнителя водородными связями. Адсорбционно-связанная вода играет важную роль в формировании поверхностных свойств ККН [3].

Указанные особенности приводят к неудовлетворительному диспергированию кремнезема в каучуке, что увеличивает вязкость резиновой смеси, затрудняет ее переработку и оказывает влияние на процесс вулканизации [4]. Для устранения указанных недостатков в составах эластомерных композиций с кремнекислотным наполнителем обычно применяются серосодержащие силановые связующие агенты (каплинг-агенты), такие как бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид (TESPT). Силаны, называемые по механизму действия соединяющими или модифицирующими агентами, при механическом смешении каучука с наполнителем при температуре 120–160°C химически взаимодействуют с силанольными группами поверхности частиц кремнекислоты. В результате поверхность покрывается привитыми молекулами модификатора и меняет свои физические свойства: становится более гидрофобной, а взаимодействие между частицами ослабляется. При вулканизации молекулы силана за счет полисульфидных и меркаптогрупп вступают во взаимодействие с вулканизирующей группой и, в конечном итоге, с каучуком. В результате в резине резко возрастает доля связанного каучука, что приводит к улучшению комплекса свойств резин [5–9].

Связующие агенты содержат в своем составе фрагменты серы, позволяющие им реагировать с полимером во время вулканизации для усиления резины. Другими функциональными группами, используемыми для связывания каплинг-агентов с полимером, являются двойные связи, которые необходимо активировать добавлением активного соединения серы или путем образования радикальных частиц, чтобы получить одновременное сшивание полимера и связующего агента с сопоставимыми скоростями реакции во время отверждения. Полисульфидные фрагменты силанов нестабильны, следовательно, расщепление

серных групп приводит к образованию активных фрагментов серы. Проблема с TESPT – это соблюдение баланса между его реакционной способностью по отношению к кремнезему, требующей температуры не менее 130°C для получения приемлемой скорости силанизации, и его реакционной способностью по отношению к эластомеру, которая активизируется при температуре выше 145°C. Такие температурные ограничения требуют контроля и поддержания температурного режима цикла смешения резиновой смеси без риска ее преждевременной подвулканизации непосредственно в резиносмесителе [10].

**Основная часть.** Цель работы – определить особенности процесса вулканизации эластомерных композиций в зависимости от дозировки кремнекислотного наполнителя и связующего агента.

Объектом исследования являлись эластомерные композиции на основе растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2163 и маслонаполненного каучука ДССК-2560-М27. В составе резиновой смеси использовались две марки кремнекислотного наполнителя Zeosil-1165MP и Zeosil Premium 200MP, различающиеся величиной удельной поверхности по адсорбции азота и цетилтриметиламмоний бромиду (ЦТАБ). Дозировка наполнителей составляла 60, 65 и 70 мас. ч.

Связующим агентом являлся силан марки X 50-S, представляющий собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана (бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, который наиболее известен под торговой маркой Si 69 (TESPT)) и технического углерода типа N330 в соотношении 1 : 1 по массе. Содержание связующего агента варьировалось в диапазоне  $\pm 2$  мас. ч. в зависимости от рассчитанной дозировки, учитывающей показатели удельной поверхности по адсорбции ЦТАБ [11].

Определение кинетики вулканизации исследуемых резиновых смесей проводилось на безроторном реометре MDR 2000 фирмы Alpha Technologies согласно ГОСТ Р 54547–2011 [12] при температурах 143, 153 и 163°C в течение 60 мин.

Наименьшая продолжительность вулканизации, за которую достигаются оптимальные показатели основных физико-механических свойств, называется оптимумом вулканизации или временем достижения оптимальной степени вулканизации [13, 14].

На рис. 1 представлены результаты определения оптимума вулканизации ( $t_{90}$ ) резиновых смесей на основе растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2163 в зависимости от марки и содержания кремнекислотного наполнителя и каплинг-агента.

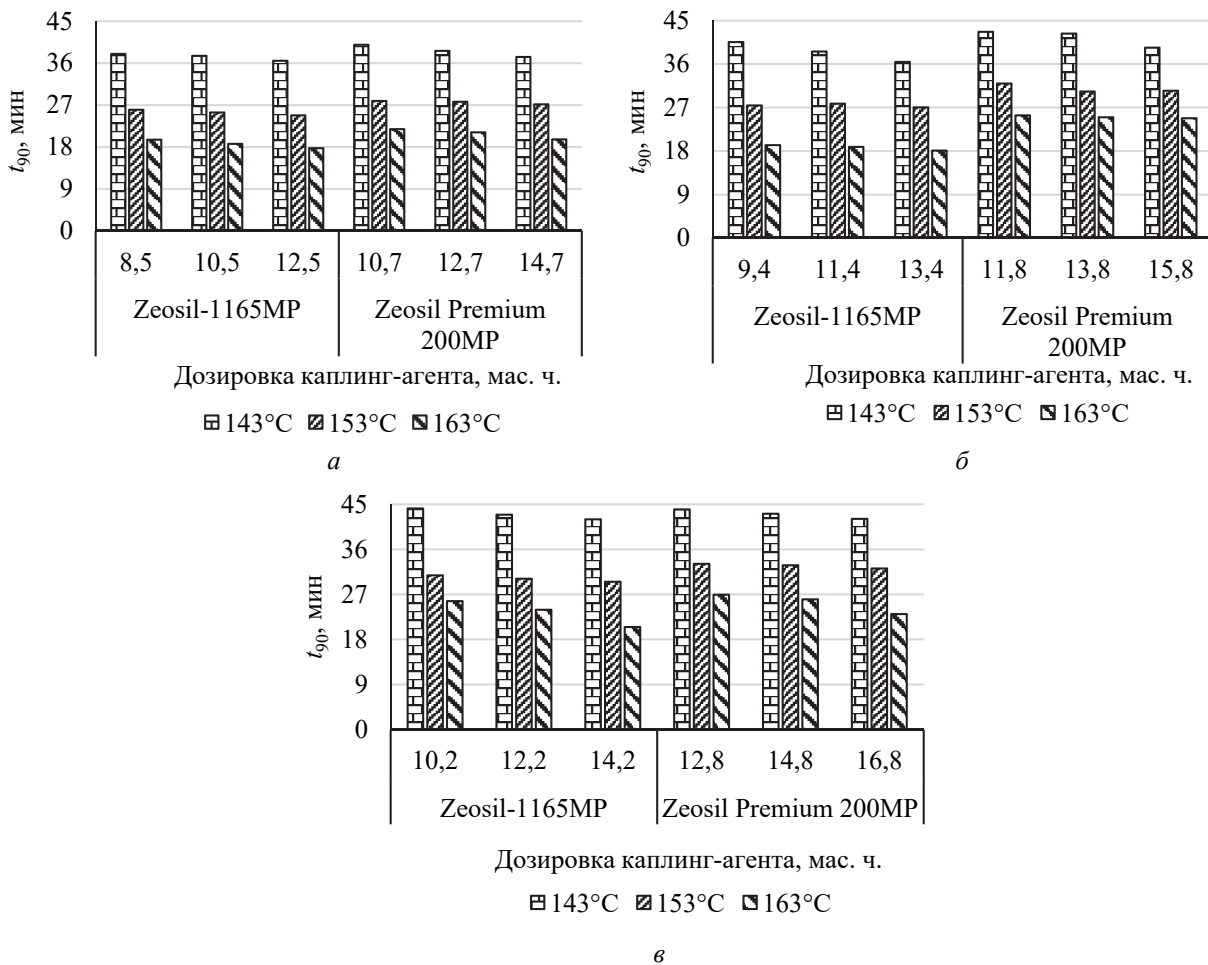


Рис. 1. Оптимальное время вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2163 в зависимости от марки и дозировки кремнекислотного наполнителя и связующего агента:  
 а – 60 мас. ч.; б – 65 мас. ч.; в – 70 мас. ч.

Из приведенных данных видно, что увеличение дозировки каплинг-агента приводит к сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации ( $t_{90}$ ) резиновых смесей при всех исследуемых температурах вулканизации. В данном случае для композиций с Zeosil-1165MP значение указанного показателя уменьшается на 3,9–10,9% при различном содержании наполнителя, а для композиций с Zeosil Premium 200MP – на 2,6–9,9%. Связующий агент TESPT в процессе вулканизации может распадаться по сульфидной связи, что вызывает образование элементарной серы [10]. Увеличение дозировки силана способствует повышению содержания элементарной серы и тем самым обуславливает увеличение крутящего момента после достижения им локального минимума [15], а также рост общей скорости вулканизации резиновой смеси [16].

Следует отметить, что с повышением количественного содержания наполнителя с 60 до 70 мас. ч. в составе эластомерных композиций значение оптимума вулканизации увеличивается на 10,2–16,3% при температуре 143°C, до 18,8% при температуре

153°C и на 23,4–35,6% при температуре 163°C. Выявленный характер изменения времени достижения оптимальной степени вулканизации от дозировки наполнителя может быть обусловлен более существенными адсорбционными процессами между поверхностью кремнезема и компонентами вулканизирующей системы [17], при этом наиболее значительное увеличение  $t_{90}$  определено для композиций, содержащих кремнекислотный наполнитель марки Zeosil-1165MP.

На рис. 2 представлены результаты определения оптимального времени вулканизации ( $t_{90}$ ) резиновых смесей на основе растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-M27 в зависимости от марки и содержания кремнекислотного наполнителя и каплинг-агента.

Определение времени достижения оптимальной степени вулканизации эластомерных композиций на основе ДССК-2560-M27, содержащих наполнитель марки Zeosil-1165MP, показало, что увеличение дозировки каплинг-агента приводит к сокращению показателя  $t_{90}$  на 2,9–7,1%.

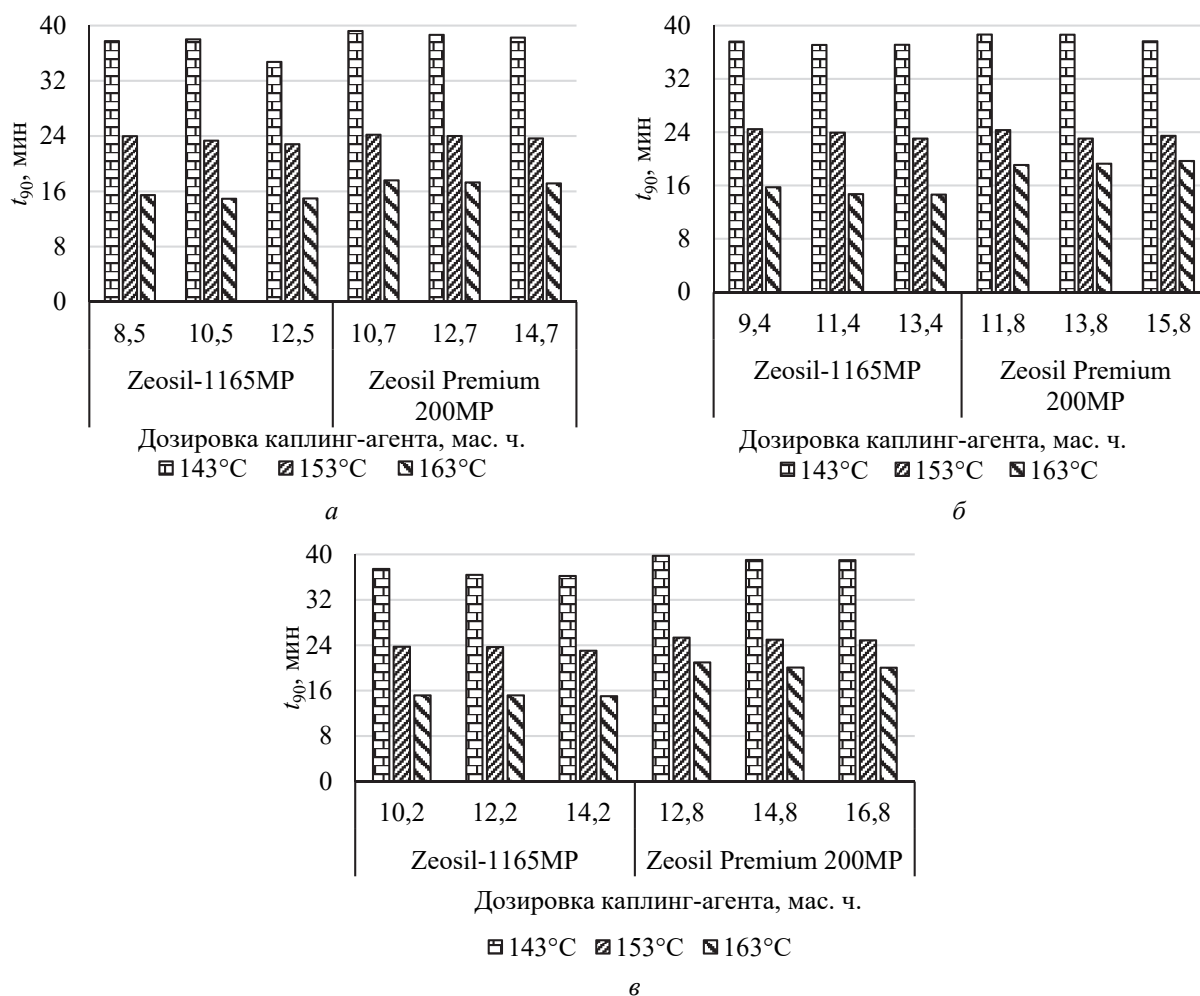


Рис. 2. Оптимальное время вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2560-M27 в зависимости от марки и дозировки кремнекислотного наполнителя и связующего агента:  
 а – 60 мас. ч.; б – 65 мас. ч.; в – 70 мас. ч.

В случае композиций с более высокодисперсным наполнителем марки Zeosil Premium 200MP увеличение дозировки каплинг-агента вызывает сокращение оптимума вулканизации при различном содержании кремнезема на 2,3–6,5%.

Повышение содержания кремнекислотного наполнителя марки Zeosil-1165MP в составе резиновых смесей не оказывает существенного влияния на время достижения оптимальной степени вулканизации. В данном случае значение  $t_{90}$  при всех исследуемых температурах вулканизации с увеличением дозировки ККН составляет менее 2,0%. В случае композиций, содержащих кремнекислотный наполнитель марки Zeosil Premium 200MP, повышение дозировки кремнезема практически не оказывает влияния на оптимум вулканизации при 143°C (изменение показателя составляет до 2,0%) и увеличивает  $t_{90}$  на 4,7–5,1% при 153°C и на 14,2–16,8% при 163°C. Установленный характер изменения кинетических параметров процесса структурирования композиций обусловлен, прежде всего, природой эластомера, а также

взаимодействием поверхности наполнителя с макромолекулами каучука, обуславливающими как равномерность диспергирования ККН в объеме эластомерной матрицы, так и протекание адсорбционных процессов между компонентами эластомерных композиций и поверхностью кремнезема.

Сравнительный анализ результатов определения времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2163 и маслonaполненного каучука ДССК-2560-M27 показал, что использование кремнекислотного наполнителя в эластомерных композициях на основе маслonaполненного каучука приводит к меньшим изменениям времени достижения оптимальных свойств резин. Маслonaполненный каучук представляет собой полимер, заправленный на стадии получения пластификатором [18]. При выпуске маслonaполненных каучуков применяются полимеры с более высокой молекулярной массой, чем при производстве безмасляных каучуков [13]. Структурные особенности

используемых эластомеров, вероятно, определяют особенности формирования пространственной сетки резины и скорость протекания процесса вулканизации.

**Заключение.** Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что увеличение дозировки каплинг-агента приводит к сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2163 при различном содержании наполнителя на 3,9–10,9% для композиций с Zeosil-1165MP и на 2,6–9,9% для композиций с Zeosil Premium 200MP, что связано с повышением содержания свободной серы, образующейся из связующего агента, и с усилением взаимодействия наполнителя с каучуком и ускорением формирования вулканизационной структуры. Однако с увеличением количественного содержания наполнителя с 60 до 70 мас. ч. оптимум вулканизации возрастает на 10,2–35,6%, что может быть обусловлено более существенными адсорбционными процессами

между поверхностью наполнителя и компонентами вулканизирующей системы.

В композициях на основе ДССК-2560-M27 определено, что при температурах вулканизации 143 и 153°C рост дозировки кремнекислотного наполнителя приводит к увеличению времени достижения оптимальной степени вулканизации на 2,0–5,1%. При температуре вулканизации 163°C выявлен несколько иной характер зависимости времени достижения оптимальных свойств резин от дозировки наполнителя. Повышение дозировки наполнителя Zeosil Premium 200MP вызывает увеличение значения времени оптимума вулканизации на 14,2–16,8%, что связано как с природой полимера, так и с особенностями взаимодействия поверхности наполнителя с каучуком. При этом увеличение содержания связующего агента приводит к сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации для композиций с Zeosil-1165MP на 2,6–7,1% и с Zeosil Premium 200MP на 2,3–6,5%.

#### Список литературы

1. Sowińska-Baranowska A., Maciejewska M. Influence of the silica specific surface area and ionic liquids on the curing characteristics and performance of styrene-butadiene rubber composites // *Materials*. 2021. Vol. 14, no. 18. Article 5302. DOI: 10.3390/ma14185302.
2. Noriman N. Z., Ismail H. Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: the effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69 // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 124, no. 1. P. 19–27. DOI: 10.1002/app.34961.
3. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. 420 с.
4. Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound / I. M. Ulfah [et al.] // *Procedia Chemistry*. 2015. Vol. 16. P. 258–264.
5. Song S. H. Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber // *Polymers and Polymer Composites*. 2021. Vol. 29 (9). P. 1422–1429.
6. Силанизация протекторной резиновой смеси легкой шины. Сообщение 1. Кинетические особенности процесса силанизации / В. П. Дорожкин [и др.] // *Каучук и резина*. 2018. Т. 77, № 3. С. 158–165.
7. Силанизация протекторной резиновой смеси легкой шины. Сообщение 2. Кинетические особенности процесса силанизации / В. П. Дорожкин [и др.] // *Каучук и резина*. 2018. Т. 77, № 3. С. 166–172.
8. Analysis of effect of modification of silica and carbon black co-filled rubber composite on mechanical properties / X. Wang [et al.] // *e-Polymers*. 2021. Vol. 21, no. 1. P. 279–288.
9. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds / W. Kaewsakul [et al.] // *Rubber Chemistry and Technology*. 2012. Vol. 85, no. 2. P. 277–294.
10. White J., De S. K., Naskar K. Rubber technologist's handbook: in 2 vol. United Kingdom: Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2009. Vol. 2. 452 p.
11. Mihara S. Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: new insight into the time- and temperature-dependence of silica rubber interaction: Abstract of thesis PhD. Netherlands, 2009. 170 p. DOI: 10.3990/1.9789036528399.
12. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров: ГОСТ Р 54547–2011. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
13. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
14. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
15. Choi S.-S., Kim I.-S., Chang S. Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. Vol. 106. P. 2753–2758. DOI: 10.1002/app.25744.
16. Kaewsakul W. Silica – reinforced natural rubber for low rolling resistance energy-saving tires: Dissertation of thesis PhD. Netherlands, 2013. 199 p.



17. The effects of silica/carbon black ratio on the dynamic properties of the tread compounds in truck tires / R. Zafarmehrabian [et al.] // *Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 9, no. 3. P. 1102–1112.

18. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кракшин М. А. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. Волгоград: ВолГТУ, 2009. 321 с.

### References

1. Sowińska-Baranowska A., Maciejewska M. Influence of the silica specific surface area and ionic liquids on the curing characteristics and performance of styrene-butadiene rubber composites. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 18, article 5302. DOI:10.3390/ma14185302.

2. Noriman N. Z., Ismail H. Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: the effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 124, no. 1, pp. 19–27. DOI:10.1002/app.34961.

3. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomero. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of strengthening elastomers. State and directions of development]. Kazan, Izdatel'stvo KNITU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).

4. Ulfah I. M., Fidyarningsih R., Rahayu S., Fitriani D. A., Saputra D. A., Winarto D. A., Wisojodharmono L. A. Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound. *Procedia Chemistry*, 2015, vol. 16, pp. 258–264.

5. Song S. H. Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber. *Polymers and Polymer Composites*, 2021, vol. 29 (9), pp. 1422–1429.

6. Dorozhkin V. P., Salaev M. V., Mokhnatkin A. M., Mokhnatkina E. G., Makhotin A. A., Prinada A. L. Silanization of the tread rubber compound of a passenger tire. Message 1. Kinetic features of the silanization process. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2018, vol. 77, no. 3, pp. 158–165 (In Russian).

7. Dorozhkin V. P., Salaev M. V., Mokhnatkin A. M., Mokhnatkina E. G., Makhotin A. A., Prinada A. L. Silanization of the tread rubber compound of a passenger tire. Message 2. Kinetic features of the silanization process. *Kauchuk i rezina* [Rubber and rubber], 2018, vol. 77, no. 3, pp. 166–172 (In Russian).

8. Wang X., Wu L., Yu H., Xiao T., Li H., Yang J. Analysis of effect of modification of silica and carbon black co-filled rubber composite on mechanical properties. *e-Polymers*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 279–288.

9. Kaewsakul W., Sahakaro K., Dierkes W. K., Noordermeer J. W. M. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 2012, vol. 85, no. 2, pp. 277–294.

10. White J., De S. K., Naskar K. *Rubber technologist's handbook: in 2 vol.* United Kingdom, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire Publ., 2009. Vol. 2. 452 p.

11. Mihara S. Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: new insight into the time- and temperature-dependence of silica rubber interaction. Abstract of thesis PhD. Netherlands, 2009. 170 p. DOI: 10.3990/1.9789036528399.

12. GOST R 54547–2011. Rubber compounds. Determination of vulcanization characteristics using rotorless rheometers. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 16 p. (In Russian).

13. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Technology of elastomeric materials]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p. (In Russian).

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

15. Choi S.-S., Kim I.-S., Chang S. Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 106, pp. 2753–2758. DOI: 10.1002/app.25744.

16. Kaewsakul W. Silica – reinforced natural rubber for low rolling resistance energy-saving tires. Dissertation of thesis PhD. Netherlands, 2013. 199 p.

17. Zafarmehrabian R., Gangali S. T., Ghoreishy M. H. R., Davallu M. The effects of silica/carbon black ratio on the dynamic properties of the tread compounds in truck tires. *Journal of Chemistry*, 2012, vol. 9, no. 3, pp. 1102–1112.

18. Kablov V. F., Novopol'tseva O. M., Krakshin M. A. *Materialy i sozdaniye retseptur rezinovykh smesey dlya shinnoy i rezinotekhnicheskoy promyshlennosti* [Materials and formulation of rubber compounds for the tire and rubber industry]. Volgograd, VolgGTU Publ., 2009. 321 p. (In Russian).

### Информация об авторах

Люштык Андрей Юрьевич – главный химик, начальник лаборатории. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: jbl33xxxx@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

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

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

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

#### **Information about the authors**

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

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

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

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

*Поступила 17.03.2023*

УДК 676.085.4

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

**СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИВИЦЫ  
СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PINUS SYLVESTRIS L.*)**

В статье обоснована необходимость возрождения подсосного хозяйства и реконструкции существующих канифольно-терпентинных заводов в Республике Беларусь и Российской Федерации. Рассмотрены проблемы эффективного развития отрасли и пути их решения. Описаны новые разработки в области переработки живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*) с использованием различных видов сырья, физических и химических методов: под воздействием высоких температур, острого пара и давления или диенофильных веществ. Приведена схема переработки сосновой живицы непосредственно на местах заготовки и описано устройство для ее реализации.

Рассмотрена усовершенствованная схема глубокой переработки сосновой живицы, которая отражает широкие возможности применения как исходной живичной канифоли и скипидара и производных на их основе, так и совершенно новых продуктов химического синтеза (терпеноидномалеиновых и канифольно-цитраконовых аддуктов и их производных) во многих отраслях промышленности.

Описан способ получения аддукта канифоли и приведена реакция взаимодействия канифоли и цитраконового ангидрида, в том числе с использованием различных каталитических добавок, и показано влияние условий на свойства конечного продукта. Отмечена зависимость состава полученных канифолетерпеномалеиновых аддуктов от глубины модифицирования терпентина состава от 30/70 до 70/30% maleиновым ангидридом.

**Ключевые слова:** канифоль, сосновая живица, химическое модифицирование, цитраконовый ангидрид, терпеноидномалеиновый аддукт.

**Для цитирования:** Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мазало Н. А. Способы переработки живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 26–34. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-4.

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

**METHODS FOR PROCESSING GAIN PINE (*PINUS SYLVESTRIS L.*)**

The article substantiates the need to revive the sowing farm and reconstruct the existing rosin-turpentine plants in the Republic of Belarus and the Russian Federation. The problems of effective development of the industry and ways to solve them are considered. A review of the scientific literature on the topic of new developments in the processing of Scotch pine resin *Pinus sylvestris L.* using various types of raw materials, chemical and physical methods: under the influence of high temperatures, live steam and pressure, dienophilic substances. A scheme for the processing of pine resin directly at the harvesting sites is given and a device for its implementation is described.

An improved scheme for the deep processing of pine oleoresin reflects the wide possibilities of using both the original gum rosin and turpentine and derivatives based on them, as well as completely new products of chemical synthesis (terpenoid-maleic and rosin-citracone adducts and their derivatives) in many industries.

A method for obtaining a rosin adduct is described, and the reaction of interaction between rosin and citraconic anhydride, including the use of various catalytic additives, is presented, and the influence of conditions on the properties of the final product is shown. The dependence of the composition of the obtained rosin-terpenomaleic adducts on the depth of modification of turpentine composition from 30/70 to 70/30% with maleic anhydride was noted.

**Keywords:** rosin, pine resin, chemical modification, citraconic anhydride, terpenoid-maleic adduct.

**For citation:** Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mazalo N. A. Methods for processing gain pine (*Pinus sylvestris L.*). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 26–34. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-4 (In Russian).

**Введение.** В народном хозяйстве стран ЕАЭС используется широкий спектр продуктов, вырабатываемых лесохимической отраслью.

Лесохимические продукты применяются при производстве бумаги, электротехнических изделий, при переработке силивинитовых руд, в медицине,

шинной, резинотехнической, лакокрасочной промышленности и в ряде других областей.

Производство канифольно-скипидарных продуктов занимает ведущее положение в лесохимической промышленности. Сырьем для него служит сосновая живица.

Комплексное и рациональное использование сосны обыкновенной, в том числе ее прижизненная подсочка, является актуальной народно-хозяйственной задачей. Сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.) считается одним из основных видов лесного промысла хвойных пород, произрастающих в странах ЕАЭС. Производимая ею сосновая живица представляет собой сложную органическую систему, состоящую из кислородпроизводных дитерпеновых углеводородов – смоляных кислот (абиеинового и пимарового типа) и терпеновых углеводородов (моно- и бициклических).

Главными продуктами переработки сосновой живицы являются канифоль и скипидар.

Мировая практика разработала целый ряд способов добычи и переработки сосновой живицы:

- смолоскипидарное производство (сухая перегонка древесины, сырье – стволочный сосновый осмол, пни);
- канифольно-терпентинное производство (сырье – сосновая живица, полученная при подсочке);
- производство таллового масла, канифоли и скипидара (сырье – сырое сульфатное мыло);
- канифольно-экстракционное производство (сырье – пневый сосновый осмол).

В Российской Федерации и Республике Беларусь из-за больших экономических затрат на растворитель бензин, высокой взрыво- и пожароопасности применяемой технологии и низкого качества получаемых продуктов канифольно-экстракционное производство прекратило свое существование в конце XX в.

В России подсочка леса практически отсутствует, ее продукты заменяются талловыми аналогами.

В настоящее время на территории стран ЕАЭС существует единственное предприятие по переработке сосновой живицы – АО «Лесохимик» в Борисове (Республика Беларусь) – непосредственно из ее скипидарных растворов на канифоль и скипидар.

В Беларуси сосновая живица является основным видом возобновляемого терпеноидного сырья. Наличие в компонентах сосновой живицы карбоксильных групп и систем сопряженных двойных связей делает ее альтернативным сырьем для создания новых функциональных продуктов с комплексом полезных свойств и практически важных и эффективных композиционных составов целевого назначения на их основе.

Однако для эффективного развития канифольно-терпентинного производства необходимо

возрождение подсочного хозяйства и поиск путей применения новых терпеноидных продуктов в различных отраслях промышленности.

**Основная часть.** Согласно литературным источникам [1, 2], эффективное развитие переработки сосновой живицы (терпентина) на канифоль и скипидар начало развиваться в XIX–XX вв. во Франции, Германии и Северной Америке. Были разработаны аппараты для перегонки основного терпентина, в которых использовались высокая температура, острый пар и вакуум с целью получить чистую канифоль и скипидар.

Химическое взаимодействие левопимаровой кислоты (компонента сосновой живицы) с малеиновым ангидридом (МА) при температуре 30°C и выше позволяет получить малеопимаровую кислоту (МПК), удаляемую из скипидарных растворов сосновой живицы методом декантации, а оставшийся раствор разделить на скипидар и видоизмененную канифоль перегретым острым паром или под вакуумом.

Был разработан способ [3], при котором живицу растворяли в алифатических углеводородах, удаляли сор и воду, связывали малеиновым ангидридом. Полученную МПК отфильтровывали, а остаток перерабатывали в скипидар и канифоль.

Известен способ [4], основанный на растворении смоляных кислот в нефтяных растворителях. Полученный продукт связывали гидроксидом натрия и разлагали уксусной кислотой, обрабатывали МА до получения смеси МПК и раствора, содержащего нефтяные растворители, скипидар и смоляные кислоты. МПК декантировали, растворители разгоняли под вакуумом. В остатке получали видоизмененную канифоль.

Авторами [5, 6] Центрального научно-исследовательского и проектного лесохимического института (ЦНИЛХИ, г. Горький, СССР) был разработан способ комплексной переработки живицы, когда значительная ее часть в виде терпентина обрабатывалась МА, а остаток после декантации МПК направлялся в общий поток живицы в плавилик, при этом учитывали разбавление скипидара до 30–40%-ного содержания в загрузке.

В ЦНИЛХИ также была разработана технология переработки живицы [7], при которой для синтеза МПК использовалось не более 13% всей живицы. Конечными продуктами были малеопимаровая кислота, глицериновый эфир малеинизированной канифоли и скипидар.

В Институте химии древесины Академии наук Латвийской ССР разработан способ приготовления клея непосредственно из живицы [8–11], включающий переработку терпентина.

Предложен способ переработки живицы [12], добытой с сульфитно-бардяным концентратом. Он заключается в том, что на стадии ее плавления для осветления вводят ортофосфорную кислоту,

а для предотвращения образования эмульсии в терпентине в качестве вспомогательных веществ используют соли аминов типа катамина АБ (0,01–1,00% от веса перерабатываемой живицы).

В способе переработки сосновой живицы [13], содержащей лигносульфанаты, путем разбавления ее скипидаром, плавления и осветления ортофосфорной кислотой предложено для предотвращения образования эмульсии терпентина добавлять 40–60%-ный водный раствор полиэтиленполиамин, обработанный избытком бромистого этила (0,05–1,00 вес. ч. на 1 вес. ч. присутствующих в живице лигносульфатов).

В работе [14] приводится способ переработки живицы, включающий ее растворение скипидаром, плавление и осветление ортофосфорной кислотой в присутствии сернистой кислоты или формальдегидом сульфоксилата натрия в количестве 0,05–1,00% от массы живицы при соотношении ортофосфорной кислоты к сернистой или формальдегиду соответственно 0,62 : 1,00 и 12,4 : 1,0. Промывку терпентина осуществляют 0,01–0,10%-ным водным раствором щелочи при жидком модуле (3–5) : 1.

Изобретение [15] отличается тем, что при плавлении дополнительно вводят сернистую кислоту или формальдегид сульфоксилат натрия в количестве 0,05–1,00% от массы живицы, а промывку терпентина осуществляют 0,01–0,10%-ным водным раствором щелочи при жидком модуле (3–5) : 1.

Особенностью еще одного способа переработки живицы [16] является то, что перед увариванием терпентин пропускали через синтетический цеолит типа СаХ при температуре 20–150°C, предварительно обработанный 8–12%-ным раствором ортофосфорной кислоты с последующей сушкой цеолита при 300–350°C.

Сотрудниками Сибирского государственного технологического университета (Красноярск, РФ) предлагается получение полимеров смоляных кислот и терпенов каталитическим путем с использованием терпентина (50 мас. % смоляных кислот + 50 мас. % скипидара) [17, 18]. В качестве катализатора реакции поляризации и изомеризации рекомендуется применять цеолит «Сахаптин» с размером частиц 3–5 мм. Соотношение масс цеолита и скипидара равно 0,3 : 1,0. Синтез проводили 3–6 ч при температуре 150–160°C.

Альтернативный способ переработки сосновой живицы [19] – сверхкритическая экстракция диоксидом углерода. Опилки или монолит древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) обрабатываются диоксидом углерода при давлении 50 МПа и температуре до 100°C. Дозировка диоксида в процессе экстракции составляет от 20 до 100 кг на 1 кг сырья при продолжительности процесса 240 мин. Продукты – порошкообразная

канифоль и живичный экстракт с суммарным выходом 25% от веса канифоли.

При финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Архангельской области в рамках научного проекта № 16-12-29003 «Экономическое обоснование восстановления заготовки живицы в объемах промышленной подсосочки в контексте обеспечения устойчивости развития лесов Архангельской области» сотрудником Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова (САФУ, Архангельск, РФ) А. И. Горкиным была разработана и прошла положительные испытания пилотная установка по переработке сосновой живицы непосредственно на местах добычи [20].

С переходом российской экономики к рыночным отношениям промышленная заготовка сосновой живицы в Российской Федерации практически прекратилась из-за падения спроса на живичную канифоль российского производства, замены ее более дешевым импортным аналогом китайского производства, перехода на талловую канифоль, получаемую при варке целлюлозы на целлюлозно-бумажных предприятиях, а также из-за отсутствия высокоэффективных разработок вторичных продуктов на основе живичной канифоли для совершенно новых отраслей промышленности [20].

Для восстановления подсосочки сосны необходимо выполнение следующих условий:

- 1) создание производственных мощностей по переработке живицы на местах ее добычи;
- 2) вовлечение в процесс заготовки лесных участков, находящихся в аренде по другим видам лесопользования;
- 3) создание логистических схем для реализации живицы и продуктов ее переработки [20].

Технологический процесс переработки живицы схематично изображен на рис. 1.

Новизна технологической схемы заключается в использовании устройства, состоящего из двух плоских нагреваемых поверхностей и холодильной установки. На одной поверхности (в плавильнике) происходит плавление живицы, на другой поверхности (в канифольварочной части) в зависимости от температуры нагрева отгоняются летучие терпеновые углеводороды, при охлаждении которых в холодильной установке образуется скипидар. Не обладающие летучими свойствами смоляные кислоты образуют канифоль. Чтобы упростить технологический процесс, плавление и перегонку живицы осуществляют не за счет перегретого пара, а за счет контакта живицы с поверхностью, нагреваемой тепловыми электрическими нагревателями. Вода отделяется от живицы путем ее испарения с нагреваемых поверхностей. Очистку живицы от примесей

проводят в две стадии. На первой стадии ее очищают от органических примесей, что происходит фильтрационным способом при перетекании живицы с поверхности, на которой осуществляется плавление, на поверхность, где происходит окончательная переработка живицы. В качестве фильтрационного элемента используется мелкая сетка, изготовленная из меди или нержавеющей стали.

На второй стадии расплавленная канифоль очищается от минеральных примесей путем фильтрации через плотную бязевую ткань. Важным фактором для получения качественной канифоли является температура нагреваемых поверхностей. В ходе эксперимента установлено, что температура нагреваемых поверхностей должна составлять: в плавильнике – 100°C, в канифолеварочной части – 180°C [20].

Опытным путем установлено, что толщина слоя живицы не должна превышать 1 см, при этом продолжительность процесса варки канифоли составляет 20 мин.

Одним из перспективных направлений переработки сосновой живицы является глубокое и исчерпывающее модифицирование ее компонентов диенофильными веществами (в частности, малеиновым и цитраконовым ангидридами), которые позволяют при переработке терпентина получать продукты, по своим физико-химическим свойствам значительно превосходящие стандартные канифоль и скипидар.

Терпеноидномалеиновые аддукты (ТДМА) являются сложными многокомпонентными смесями, состав которых определяется видом сырья и условиями его получения. Исследовали возможность анализа методом ЯМР-спектроскопии группового состава ТДМА: канифолетерпеномалеиновый аддукт (КТМА), канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт (КТСМА), канифольномалеиновый аддукт, модифицированный олеиновой кислотой (ОКМА), канифольномалеиновый аддукт (КМА) и терпеномалеиновый аддукт (ТМА).

Для синтеза аддуктов использовали терпентин, стирол, сосновую живичную канифоль, малеиновый ангидрид, олеиновую кислоту и живичный скипидар. Синтез проводили при температуре  $((170-195) \pm 2)^\circ\text{C}$  в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным и прямым холодильниками, термометром и помещенной в песчаную баню. Полученные аддукты – твердые стекловидные вещества светло-желтого цвета. Используя экспериментальные и расчетные данные, установлен состав полученных аддуктов.

Так, отмечены следующие закономерности. С увеличением глубины модифицирования терпентина состава от 30/70 до 70/30% МА наблюдаются значительные изменения составов полученных КТМА. Так, содержание малеопимаровой кислоты возрастает с 24,3 до 51,9%, смеси смоляных кислот – с 5,7 до 18,1%, в том числе дегидроабетиновой – с 2,0 до 3,7%, изопимаровой – с 1,2 до 6,2%, пимаровой – с 1,4 до 7,4%. В смеси присутствуют кислоты неустановленного состава (0,8–1,1%). Содержание ТМА снижается с 70 до 30%.

На основе КТМА получен ряд новых продуктов (амиды, имиды, сложные эфиры, резинаты), которые могут найти применение в промышленности.

В табл. 1 приведены условия получения и физико-химические свойства новых малеиновых аддуктов [21].

Для синтеза ТМА использовали скипидар и малеиновый ангидрид в соотношении 1 : 0,72 мас. %. Исходным веществом для синтеза ОКМА была смесь канифоли, малеинового аддукта и олеиновой кислоты в соотношении 1 : 0,3 : (0,03–0,05) мас. %, для синтеза КТСМА – смесь терпентина, стирола и малеинового ангидрида.

Как видно из табл. 1, по своим физико-химическим свойствам более предпочтительны для синтеза новых продуктов аддукты КТМА, КМА, ОКМА и КТСМА (95/5–40/60%) по сравнению с сосновой живичной канифолью.

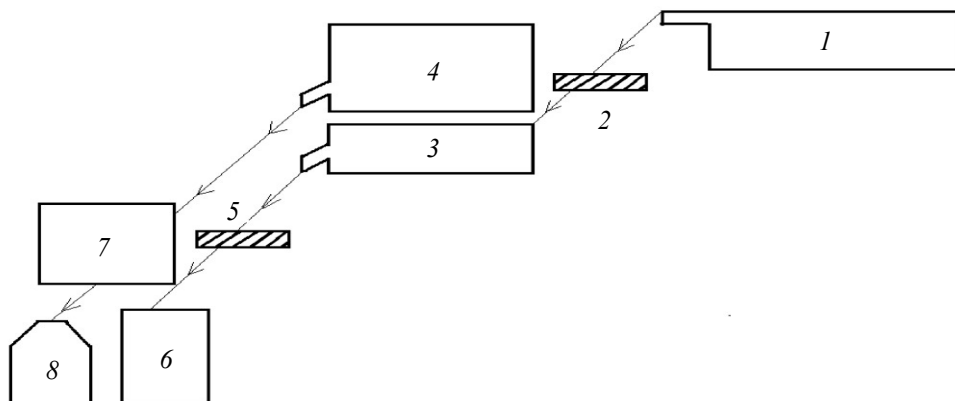


Рис. 1. Схема технологического процесса переработки сосновой живицы:

1 – плавильник; 2 – фильтр очистки живицы; 3 – канифолеварочное устройство; 4 – холодильник; 5 – фильтр очистки канифоли; 6 – тара для канифоли; 7 – флорентина; 8 – тара для скипидара

Таблица 1

Физико-химические свойства аддуктов ТДМА ( $T_p = 170\text{--}195^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 8\text{--}9$  ч)

| Образец                    | Температура размягчения, $^\circ\text{C}$ | Кислотное число, мг КОН/г | $\nu^{20}$ , сСт | Выход, % |
|----------------------------|---|---------------------------|------------------|----------|
| ТМА*                       | 54,0                                      | 312,0                     | 45,2             | 94,1     |
| КТМА <sub>30/70</sub>      | 67,3                                      | 277,4                     | 77,8             | 88,0     |
| КТМА <sub>40/60</sub>      | 69,0                                      | 274,6                     | 103,8            | 89,0     |
| КТМА <sub>50/50</sub>      | 70,3                                      | 273,0                     | 123,0            | 90,0     |
| КТМА <sub>60/40</sub>      | 72,8                                      | 272,0                     | 142,2            | 91,8     |
| КТМА <sub>70/30</sub>      | 78,1                                      | 267,1                     | 158,6            | 93,0     |
| КМА**                      | 135,0                                     | 265,0                     | 177,8            | 99,0     |
| КТСМА <sub>95/5</sub> ***  | 84,0                                      | 276,0                     | –                | 93,6     |
| КТСМА <sub>90/10</sub> *** | 88,0                                      | 280,0                     | –                | 94,0     |
| КТСМА <sub>80/20</sub> *** | 93,0                                      | 288,0                     | –                | 95,0     |
| КТСМА <sub>70/30</sub> *** | 97,0                                      | 296,0                     | –                | 96,0     |
| КТСМА <sub>60/40</sub> *** | 100,0                                     | 304,0                     | –                | 97,0     |
| КТСМА <sub>50/50</sub> *** | 105,0                                     | 312,0                     | –                | 98,0     |
| КТСМА <sub>40/60</sub> *** | 108,0                                     | 320,0                     | –                | 98,0     |
| ОКМА                       | 128,0                                     | 271,0                     | –                | 99,0     |
| СЖК                        | 65,0                                      | 165,0                     | 15,6             | –        |

\* Использован катализатор  $\text{P}_2\text{O}_5$  (0,15 мас. %).

\*\* Промышленный аддукт КМА. Исходными веществами для синтеза КМА были смесь канифоли и малеинового ангидрида.

\*\*\* Нижний индекс показывает соотношение содержания в реакционной смеси терпентина и стирола (мас. %).

Вторым не менее важным и промышленно доступным диенофильным веществом, значительно повышающим физико-химические свойства канифоли и не требующим специального технологического оборудования при ее модификации, является цитраконовый ангидрид (итаконовая кислота).

Поэтому в Институте химии новых материалов НАН Беларуси (ИХНМ НАН Беларуси) был разработан способ получения [22] и изучено взаимодействие [23] канифоли и цитраконового ангидрида при  $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение 4–8 ч, в том числе с использованием каталитических добавок  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5 мас. %),  $\text{MgCl}_2$  (1 мас. %),  $\text{AlCl}_3$  (1 мас. %),  $\text{FeCl}_3$  (1 мас. %), и определено влияние условий реакции (температура, катализатор) на свойства реакционного продукта.

Используя методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , было установлено, что в результате взаимопревращения смоляных кислот абиетинового типа (абиетиновой 1, неоабиетиновой 2, паллустровой 3) в левопимаровую кислоту 4, которая необратимо вступает в реакцию Дильса – Альдера, происходит образование аддуктов канифоли и цитраконового ангидрида (КЦА), содержащих до ~70% цитраконопимаровой кислоты (ЦПК) (преимущественно соединения 5а, 5б на рис. 2), а также дегидроабиетиновую, пимаровую и изопимаровую кислоты.

Условия получения аддуктов КЦА и их свойства приведены в табл. 2.

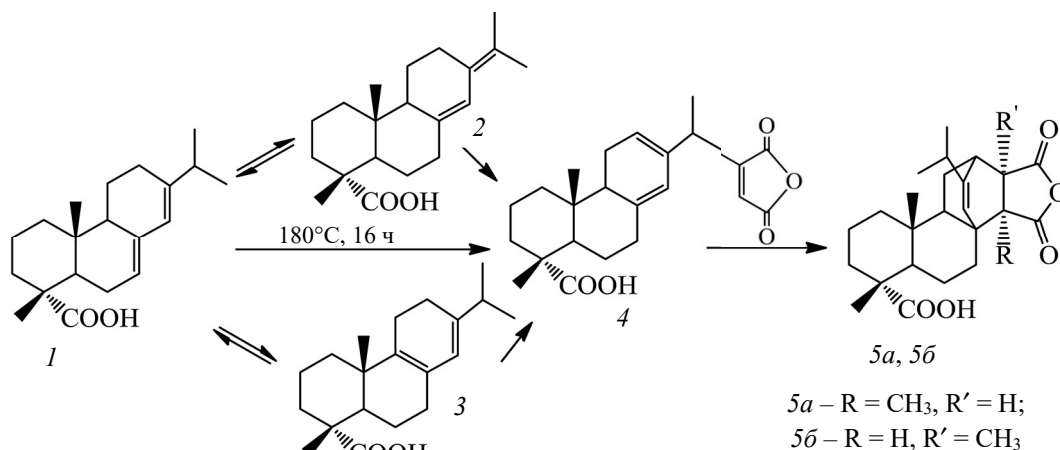


Рис. 2. Схема реакции смоляных кислот канифоли и цитраконового ангидрида

Таблица 2  
Условия получения аддуктов КЦА ( $T_p = 180^\circ\text{C}$ )

| Катализатор                  | Время реакции, ч | Свойства аддуктов                         |                           |
|------------------------------|------------------|---|---------------------------|
|                              |                  | температура размягчения, $^\circ\text{C}$ | кислотное число, мг КОН/г |
| –                            | 4                | 70–74                                     | 245,0                     |
| –                            | 8                | 98–103                                    | 266,6                     |
| 0,5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 4                | 70–75                                     | 265,3                     |
| 0,5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 8                | 83–86                                     | 269,3                     |
| 1% $\text{H}_2\text{SO}_4$   | 4                | 74–76                                     | 267,7                     |
| 1% $\text{H}_2\text{SO}_4$   | 8                | 88–91                                     | 276,3                     |
| 2% $\text{H}_2\text{SO}_4$   | 4                | 76–85                                     | 265,3                     |
| 2% $\text{H}_2\text{SO}_4$   | 8                | 88–97                                     | 279,3                     |
| 1% $\text{MgCl}_2$           | 4                | 73–77                                     | 265,3                     |
| 1% $\text{MgCl}_2$           | 8                | 89–92                                     | 269,3                     |
| 1% $\text{AlCl}_3$           | 4                | 72–74                                     | 251,8                     |
| 1% $\text{AlCl}_3$           | 8                | 92–95                                     | 261,0                     |

На рис. 3 показана схема переработки сосновой живицы и ее применение в разных отраслях промышленности и сельском хозяйстве стран ЕАЭС.

Как видно из рис. 3, при переработке сосновой живицы получаемые из нее исходная живичная канифоль, скипидар и их производные находят широкое применение в резиновой, шинной, лакокрасочной, фармакологической, бытовой, радио- и электротехнической, текстильной, пищевой промышленности, в полимерной и мыловаренной отраслях, в сельском хозяйстве, являются ингредиентами антисептических составов, лекарственных препаратов, термоотверждаемых композиций, составов точного литья. Скипидар (используется преимущественно как растворитель) и его производные в виде аддуктов ТМА могут применяться в качестве отвердителя эпоксидных смол.

Модифицированная канифоль используется при изготовлении силовых кабелей подземной прокладки и как исходное вещество для производства эфиров канифоли, диспропорционированной и гидратированной канифоли, амидов, канифольно-малеиновых аддуктов.

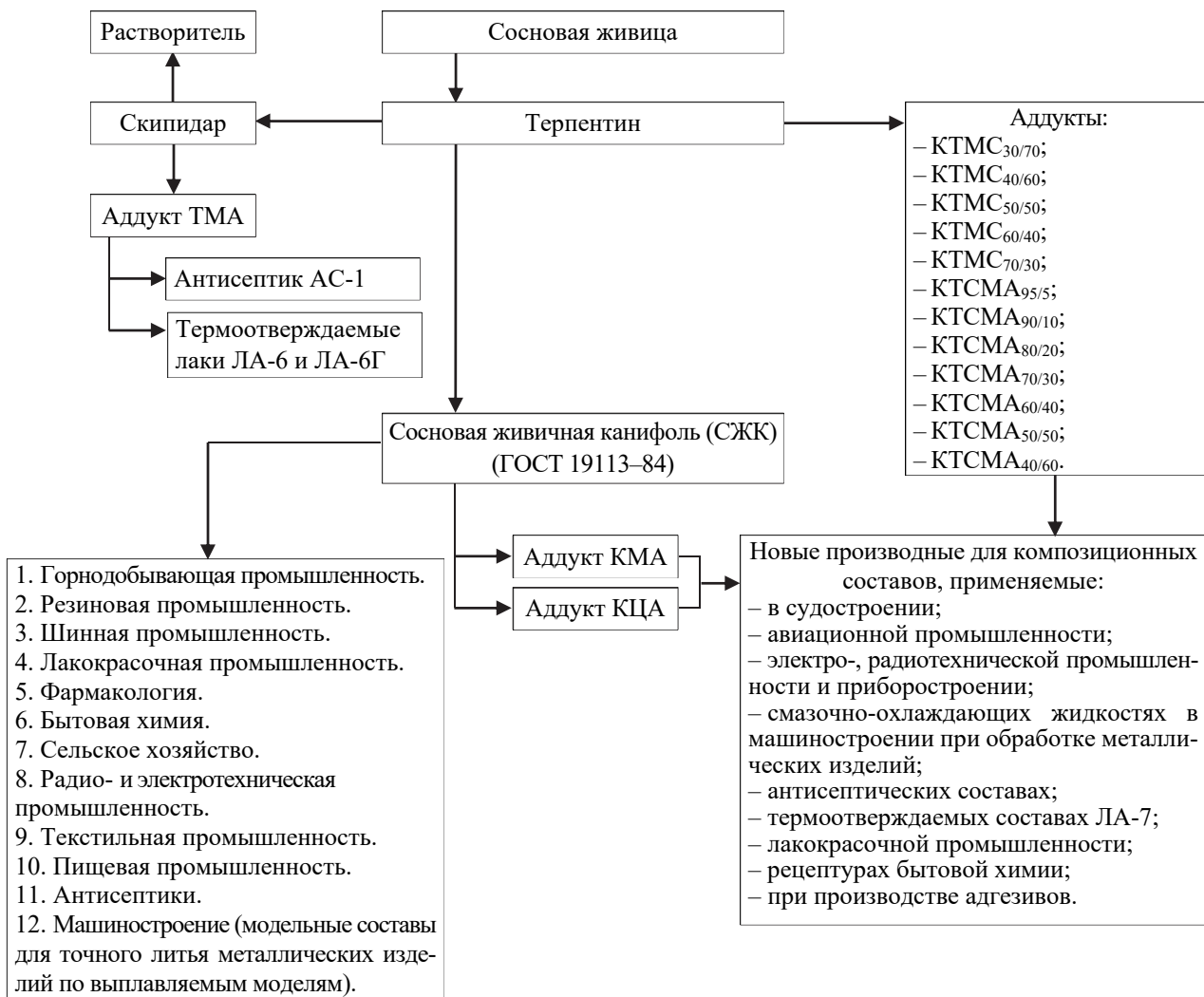


Рис. 3. Схема использования продуктов переработки сосновой живицы в различных отраслях промышленности стран ЕАЭС



Новые высокоэффективные заменители канифоли, такие как КТМА<sub>30/70</sub>–КТМА<sub>70/30</sub>, КТСМА<sub>95/5</sub>–КТСМА<sub>40/60</sub>, ОКМА, КМА, ТМА, ждут своего применения в новых отраслях промышленности. Поскольку живичная канифоль и скипидар являются продуктами наиболее высокого качества, то совершенно необходимо развитие отечественного подсосного хозяйства – одной из важнейших отраслей лесохимии.

**Заключение.** В литературном обзоре приведены физические и химические способы переработки сосновой живицы (терпентина). Первые включают высокую температуру, острый пар и давление, вторые позволяют при высоких температурах и использовании диенофильных веществ получать продукты с более высоким кислотным числом и температурой размягчения.

Как видно из приведенной усовершенствованной схемы глубокой переработки сосновой живицы, представлен широкий спектр как традиционных, известных, так и новых продуктов: исходной живичной канифоли и скипидара, производных на их основе, терпеноидномалеиновых и кани-

фольно-цитраконовых аддуктов и их производных. Традиционные продукты успешно применяются в различных отраслях промышленности. Новые же более эффективные продукты и их производные в будущем также могут быть более востребованы в различных композиционных составах целевого назначения.

Страны ЕАЭС, обладающие самой большой площадью хвойных лесов, мощной коммуникационной транспортной сетью и водными путями, имеющие исключительно благоприятные условия для развития канифольно-терпентинного производства, вынуждены до сих пор импортировать лесохимические продукты. В связи с этим актуальными становятся возрождение подсосного хозяйства и реконструкция канифольно-терпентинных заводов, создание совершенно новых высокоэффективных продуктов.

Материалы статей [22, 23] предоставлены ведущими научными сотрудниками ИХНМ НАН Беларуси кандидатами химических наук Беём М. П., Ювченко А. П., научным сотрудником Пучковой Н. В.

### Список литературы

1. Ногин К. И. Живица, ее добывание и переработка. Л.: Науч. хим.-техн. изд-во Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. 205 с.
2. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная пром-сть, 1964. 576 с.
3. Process for refining pine oleoresin: pat. US 2359980 / E. E. Fleck. Publ. date 10.10.1944.
4. Brus G., Legendre P., Nioll G. New methods of fractionation of oleoresins // Peintures, Pigments Vernis. 1952. Vol. 28, no. 10. P. 690.
5. Способ комплексной переработки сосновой живицы: а. с. SU 113132 / А. Г. Соколов. Оpubл. 01.01.1958.
6. Смирнова Е. Б., Падерин В. Я. К вопросу получения малеопимаровой кислоты // Синтетические продукты из канифоли и скипидара. М.: Наука и техника, 1964. С. 77–82.
7. Смирнова Е. Б. Синтетические продукты на основе смоляных кислот сосновой живицы // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1970. № 6. С. 7–8.
8. Kalnins A. Glue preparation process // Abstract Bulletin of the Institute of Paper Chemistry. 1967. Vol. 38, no. 3. P. 354–356.
9. Способ получения клея: а. с. SU 181644 / А. И. Калниньш, Д. Я. Свикле, Я. Г. Зандерсон. Оpubл. 21.04.1966.
10. Клей из живицы для проклейки бумаги / А. И. Калниньш [и др.] // Бумажная промышленность. 1966. № 5. С. 4–5.
11. Способ получения из живицы клея для проклейки бумаги / А. И. Калниньш [и др.] // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1967. № 3. С. 25–26.
12. Способ переработки живицы, содержащей лигносульфонаты: а. с. SU 546635 / П. П. Поляков, А. М. Чашин, Е. Б. Смирнова, В. С. Емельянов, В. Я. Падерин, А. И. Седельников, Г. В. Бронникова, А. А. Радюшин, В. Н. Федорышин, Ю. Д. Гохман, Ф. К. Сикорский. Оpubл. 15.02.1977.
13. Способ переработки живицы, содержащей лигносульфонаты: а. с. SU 910711 / Б. А. Радбиль, Н. К. Степанова, А. А. Павлов, В. И. Ушаков, Н. В. Машкин. Оpubл. 07.03.1982.
14. Способ переработки живицы: пат. RU 2047635 / Т. Н. Александрова, Т. Г. Горюнова, О. В. Злобин, Н. Р. Матюнин. Оpubл. 10.11.1995.
15. Способ переработки живицы: пат. RU 94027325 / Т. Н. Александрова, Т. Г. Горюнова, О. В. Злобин, Н. Р. Матюнин. Оpubл. 27.05.1996.
16. Способ переработки живицы: пат. RU 2010829 / Н. Р. Матюнин, Е. Н. Калугин, В. И. Лисов, Г. П. Савельева. Оpubл. 15.04.1994.
17. Получение вторичных продуктов на основе терпеноидов живицы *Pinus sylvestris* L. / И. С. Почкутов [и др.] // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 151–152.

18. Переработка живицы с использованием цеолита «Сахаптин» / И. С. Почекутов [и др.] // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 62–64.
19. Альтернативный способ получения сосновой живицы методом сверхкритической экстракции диоксидом углерода / С. Бакнер [и др.] // Известия вузов. Лесной журнал. 2016. № 6. С. 130–141.
20. Горкин А. И. О возможности переработки сосновой живицы на местах ее заготовки // Известия вузов. Лесной журнал. 2019. № 1. С. 96–105.
21. Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Минск: БГТУ, 2020. 412 с.
22. Способ получения цитраконопимаровой кислоты: пат. ВУ 13646 / М. П. Бей, А. П. Ювченко. Опубл. 30.10.2010.
23. Новые аддукты скипидара, канифоли с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой / М. П. Бей [и др.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series. 2018. Vol. 54, no. 4. P. 434–441.

### References

1. Nogin K. I. *Zhivitsa, yeye dobyvaniye i pererabotka* [Zhivitsa, its extraction and processing]. Leningrad, Nauch. khim.-tekhn. izd-vo Vsekhimprom VSNKh SSSR Publ., 1930. 205 p. (In Russian).
2. Zanderman V. *Prirodnyye smoly, skipidary, tallovoye maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1964. 576 p. (In Russian).
3. Fleck E. E. Process for refining pine oleoresin. Patent US 2359980, 1944.
4. Brus G., Legendre P., Nioll G. New methods of fractionation of oleoresins. *Peintures, Pigments Vernis*, 1952, no. 28, no. 10, p. 690.
5. Sokolov A. G. Method for complex processing of pine oleoresin. Copyright certificate SU 113132, 1958 (In Russian).
6. Smirnova E. B., Paderin V. Ya. On the issue of obtaining maleopimaric acid. *Sinteticheskiye produkty iz kanifoli i skipidara* [Synthetic products from rosin and turpentine]. Moscow, Nauka i tekhnika Publ., 1964, pp. 77–82 (In Russian).
7. Smirnova E. B. Synthetic products based on resin acids of pine oleoresin. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood chemical industry], 1970, no. 6, pp. 7–8 (In Russian).
8. Kalnins A. Glue preparation process. *Abstract Bulletin of the Institute of Paper Chemistry*, 1967, vol. 38, no. 3, pp. 354–356.
9. Kalnins A. I., Svikle D. Ya., Zanderson Ya. G. Glue production method. Copyright certificate SU 181644, 1966 (In Russian).
10. Kalnins A. I., Kalnins Ya. G., Zanderson D. Ya. Resin glue for paper sizing. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1966, no. 5, pp. 4–5 (In Russian).
11. Kalnins A. I., Svikle D. Ya., Zanderson Ya. G. A method for obtaining glue for paper sizing from resin. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood chemical industry], 1967, no. 3, pp. 25–26 (In Russian).
12. Polyakov P. P., Chashchin A. M., Smirnova E. B., Emel'yanov V. S., Paderin V. Ya., Sedel'nikov A. I., Bronnikova G. V., Radyushin A. A., Fedoryshin V. N., Gokhman Yu. D., Sikorskiy F. K. Processing method for resin containing lignosulfonates. Copyright certificate SU 546635, 1977 (In Russian).
13. Radbil' B. A., Stepanova N. K., Pavlov A. A., Ushakov V. I., Mashkin N. V. Processing method for resin containing lignosulfonates. Copyright certificate SU 910711, 1982 (In Russian).
14. Aleksandrova T. N., Goryunova T. G., Zlobin O. V., Matyunin N. R. Method for processing resin. Patent RU 2047635, 1995 (In Russian).
15. Aleksandrova T. N., Goryunova T. G., Zlobin O. V., Matyunin N. R. Method for processing resin. Patent RU 94027325, 1996 (In Russian).
16. Matyunin N. R., Kalugin E. N., Lisov V. I., Savel'yeva G. P. Method for processing resin. Patent RU 2010829, 1994 (In Russian).
17. Pochekutov I. S., Klimanskaya T. V., Ryazanova T. V., Tikhomirova G. V. Obtaining secondary products based on terpenoids of *Pinus sylvestris* L. resin. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2002, no. 2, pp. 151–152 (In Russian).
18. Pochekutov I. S., Ryazanova T. V., Tikhomirova G. V., Klimanskaya T. V. Recycling resin using zeolite “Sakhapтин”. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2006, vol. 49, issue 9, pp. 62–64 (In Russian).
19. Bakner S., Bayko E., Chernaya N. V., Fleisher V. L. Alternative method for obtaining pine oleoresin by supercritical extraction of carbon dioxide. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal* [News of universities. Forest magazine], 2016, no. 6, pp. 130–141 (In Russian).

20. Gorkin A. I. On the possibility of processing pine resin at the site of its preparation. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal* [News of universities. Forest magazine], 2019, no. 1, pp. 96–105 (In Russian).

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

22. Bey M. P., Yuvchenko A. P. Method for obtaining citracopimaric acid. Patent BY 13646, 2010 (In Russian).

23. Bey M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Baranovskiy A. V. New adducts of turpentine, rosin with citraconic anhydride and itaconic acid. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 434–441 (In Russian).

#### Информация об авторах

**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: andrey\_kluev\_bstu@mail.ru

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

**Мазало Надежда Александровна** – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mazalo@belstu.by

#### Information about the authors

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

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

**Mazalo Nadezhda Aleksandrovna** – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mazalo@belstu.by

Поступила 02.03.2023

УДК 622.765.4

**А. А. Ковалева, П. С. Кулевец, А. Э. Левданский**  
Белорусский государственный технологический университет

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И АКРИЛОНИТРИЛБУТАДИЕНСТИРОЛА

Статья посвящена изучению влияния различных факторов на процесс флотационного разделения смеси полибутилентерефталата (ПБТ) и акрилонитрилбутадиенстирола (АБС) методом пенной флотации. Исследования проводились на лабораторной флотационной установке колонного типа с пневматической аэрацией. Выполнен анализ влияния рабочих параметров, таких как концентрация поверхностно-активных веществ (ПАВ), температура рабочего раствора, расход воздуха, высота столба рабочего раствора, а также соотношение ПБТ : АБС в исходной смеси, на эффективность процесса флотации. По результатам экспериментов построены зависимости, позволяющие установить оптимальные диапазоны параметров процесса флотации смеси измельченных пластмасс для достижения высокой эффективности разделения. Полученные результаты могут быть использованы для разработки более эффективных технологий флотационного разделения пластмасс.

**Ключевые слова:** пенная флотация, фактор, пластик, отход, поверхностно-активное вещество, концентрация, температура, расход воздуха, высота столба рабочего раствора.

**Для цитирования:** Ковалева А. А., Кулевец П. С., Левданский А. Э. Исследование факторов, влияющих на процесс флотационного разделения смеси полибутилентерефталата и акрилонитрилбутадиенстирола // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 35–41. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-5.

**A. A. Kovaleva, P. S. Kulevets, A. E. Levdanski**  
Belarusian State Technological University

### STUDY OF FACTORS AFFECTING THE PROCESS OF FLOTATION SEPARATION OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE AND ACRYLONITRILE BUTADIENE STYRENE MIXTURE

The study is devoted to the influence of various factors on the process of flotation separation of polybutylene terephthalate (PBT) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) mixture by froth flotation. Researches were carried out on the laboratory flotation installation of column type with pneumatic aeration. An analysis of influence of working parameters, such as concentration of surface-active substances, temperature of working solution, air consumption, height of working solution column, and ratio PBT : ABS in the initial mixture on efficiency of flotation process was carried out. Based on the results of the experiments the dependencies were built, which made it possible to determine the optimal ranges of flotation process parameters for a mixture of crushed plastics in order to achieve high separation efficiency. The obtained results can be used for development of more effective technologies of flotation separation of plastics.

**Keywords:** froth flotation, factor, plastic, waste, surfactant, concentration, temperature, air flow rate, working solution column height.

**For citation:** Kovaleva A. A., Kulevets P. S., Levdanski A. E. Study of factors affecting the process of flotation separation of polybutylene terephthalate and acrylonitrile butadiene styrene mixture. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 35–41. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-5 (In Russian).

**Введение.** Обращение с пластиковыми отходами становится важной проблемой из-за их воздействия на окружающую среду и здоровье человека [1]. Это связано с тем, что для разложения пластиковых отходов требуется сотни лет, что приводит к их накоплению в окружающей среде. Со временем под воздействием окружающей среды пластиковые отходы распадаются на

мелкие частицы (микропластик) и могут попадать в организм человека и животных, нанося вред их здоровью. Поэтому переработка данного вида отходов является важным шагом в снижении его воздействия на окружающую среду и здоровье человека [2, 3]. Основной проблемой при переработке пластиковых отходов считается разделение смеси различных типов

пластмасс. Таким образом, существует необходимость в эффективных методах, которые позволяют разделять смеси пластиковых отходов для вторичной переработки.

Флотационное разделение является перспективным методом для разделения смешанных пластиковых отходов [4, 5]. Метод флотационного разделения основан на дифференциальных поверхностных свойствах пластмасс и их способности контактировать с пузырьками воздуха, вводимыми во флотационную камеру [6, 7]. Достижение высокой эффективности разделения с помощью флотации зависит от факторов, таких как тип пластмасс [7], химический состав флотационных реагентов [6], гидродинамические условия флотационной камеры и другие рабочие параметры процесса [8].

Одним из важнейших факторов, действующих на процесс флотационного разделения, является температура рабочего раствора, которая оказывает влияние на физико-химические свойства поверхности пластмасс и, следовательно, на его способность контактировать с пузырьками воздуха [8–12]. Известно, что увеличение температуры рабочего раствора может усилить гидрофобность поливинилхлорида и полистирола и повысить эффективность разделения [10]. Также установлено, что увеличение температуры рабочего раствора с 35 до 50°C приводит к снижению степени разделения смеси, которая состоит из АБС и полистирола на 80%, что может быть связано с зависимостью пенообразующей способности ПАВ от температуры [11].

Известно, что использование поверхностно-активных веществ повышает эффективность разделения смеси пластиковых отходов в процессе флотации [8–15]. Концентрация ПАВ является определяющим фактором, влияющим на флотационное разделение смеси пластиковых отходов. При добавлении в раствор ПАВ происходит изменение поверхностных свойств пластмасс путем снижения поверхностного натяжения между пластмассой и водным раствором. Однако введение ПАВ лимитируется образованием устойчивой пены, которая в свою очередь снижает эффективность разделения смеси пластиковых отходов [12].

При проведении процесса флотации необходимо учитывать скорость потока воздуха, используемого для создания пузырьков газа в объеме рабочего раствора. Недостаточный объем воздуха, подаваемого во флотационную колонну, приводит к образованию малого количества пузырьков газа в рабочем растворе, что снижает эффективность процесса флотации. И наоборот, при избыточном расходе воздуха образуется большое количество пузырьков, часть из

которых не участвует в процессе флотации. Кроме того, избыточные пузырьки воздуха создают локальные турбулентные потоки во флотационной камере, которые могут препятствовать протеканию процесса флотации. Таким образом, подбор оптимального расхода воздуха необходим для достижения высокой эффективности флотационного разделения. Стоит отметить, что расход воздуха, необходимого для достижения максимального извлечения флотированного компонента, зависит от типа используемого полимера [13]. Это связано с тем, что различные типы пластмасс имеют различные свойства и характеристики, которые влияют на их контакт с пузырьками газа и рабочим раствором. Таким образом, оптимальный диапазон значений расхода воздуха для одного типа пластмасс может отличаться от оптимального диапазона для другого типа пластмасс.

Еще одним ключевым фактором флотационного разделения смеси пластиковых отходов является высота столба рабочего раствора. При недостаточной высоте столба снижается вероятность контакта частицы с пузырьком, а при избыточной – повышается вероятность разрушения комплекса «пузырек – частица». Избыточная высота столба жидкости также увеличивает гидравлическое сопротивление при подаче воздуха через аэратор [13, 15].

Процентное соотношение различных типов пластмасс также влияет на эффективность разделения смеси пластиковых отходов [14], а также определяет относительное содержание различных пластиковых материалов в смеси, что влияет на адсорбцию пузырьков воздуха. Оптимальное процентное соотношение для флотационного разделения смеси пластиковых отходов варьирует в зависимости от типов и количества разделяемых пластиков.

Таким образом, установление рабочих параметров флотации, таких как концентрация ПАВ, температура рабочего раствора, расход воздуха, высота столба рабочего раствора, а также соотношение типов пластмасс в исходной смеси, является ключевым фактором для эффективного разделения смесей пластиковых отходов.

Цель работы заключалась в исследовании факторов, влияющих на флотационное разделение смеси полибутилентерефталата и акрилонитрилбутадиенстирола.

**Материалы, методы и методики.** В качестве объекта исследования использовали смесь ПБТ и АБС цилиндрической формы (рис. 1). Высота цилиндров частиц составляла 3–4 мм, диаметр равен 2–3 мм. Плотность ПБТ составляла  $(1210 \pm 10)$  кг/м<sup>3</sup>, АБС –  $(1119 \pm 10)$  кг/м<sup>3</sup>.

В качестве ПАВ использовали алкилполиглюкозид С8-С14 (50%) (Green APG 0814

2000 UP, производитель NANJING TICHEM INDUSTRY CO., LTD) – неионогенное поверхностно-активное вещество, представляющее собой светло-желтого цвета, мутный и вязкий водный раствор с массовой долей вещества 50–53 мас. %. pH равен 11,5–12,5. Вязкость (при 25°C) составляла около 1000 мПа · с.

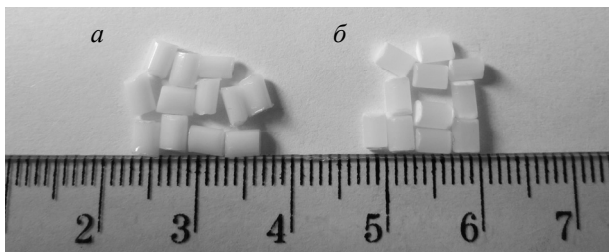


Рис. 1. Исходные образцы измельченных пластмасс:  
а – ПБТ; б – АБС

Рабочий раствор готовили в емкости с мешалкой объемом 20 дм<sup>3</sup>, которую наполняли водой и в нее же добавляли рассчитанное количество ПАВ. Измерение массы ПАВ проводили с помощью аналитических весов OHAUS RV 214 (OHAUS Corporation, Китай) с дискретностью 0,1 мг и погрешностью ±0,3 мг.

Водородный показатель (pH) рабочих растворов измеряли с помощью pH-метра HI 98103 Checker 1 (Hanna instruments, Румыния) с диапазоном измерения pH от 0,00 до 14,00 pH, с дискретностью 0,01 pH и погрешностью ±0,2 pH. Значения pH всех рабочих растворов находились в диапазоне 7,8–8,4.

Температуру рабочего раствора измеряли с помощью термометра HI 98509 Checktemp 1 (Hanna instruments, Румыния) с диапазоном от –50 до +150°C, с дискретностью 0,1°C и погрешностью ±0,2°C.

Навески исходной смеси измельченных пластмассовых отходов, а также твердых фракций пластмасс концентрата и остатка взвешивали с помощью лабораторных весов OHAUS SJX622/E (OHAUS Corporation, Китай) с дискретностью 0,01 г и погрешностью ±0,02 г.

Расход воздуха устанавливали с помощью ротаметра РМ-ГС/0,25 с дискретностью  $2,5 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/ч и погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/ч.

Сжатый воздух в колонну подавали через компрессор АВАС Pole Position 300 (Авас, Италия) с производительностью 300 л/мин и рабочим давлением 8 бар.

Каждый эксперимент повторяли 3 раза и по средним значениям строили зависимости.

Экспериментальные исследования по флотационному разделению смеси измельченных пластмасс проводили на лабораторной установке периодического действия, схема которой представлена на рис. 2.

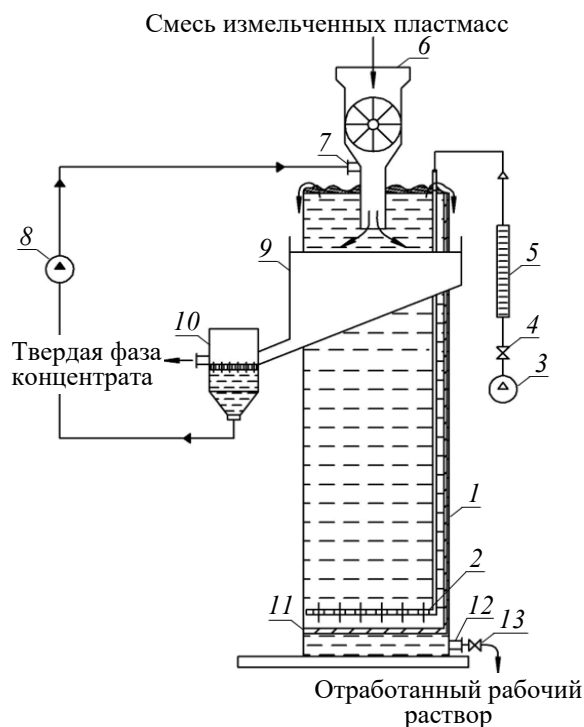


Рис. 2. Схема лабораторной флотационной колонны с пневматической аэрацией:

- 1 – колонна; 2 – спиралевидный аэратор;  
3 – компрессор; 4 – вентиль для подачи воздуха;  
5 – ротаметр; 6 – ячейковый питатель; 7 – патрубок подачи рабочего раствора; 8 – насос; 9 – сливной желоб; 10 – сепаратор концентрата; 11 – съемная решетка; 12 – патрубок слива отработанного рабочего раствора; 13 – вентиль для слива отработанного рабочего раствора

Флотационную колонну 1, выполненную из прозрачного оргстекла, наполняли раствором ПАВ. Для равномерного распределения пузырьков воздуха в поперечном сечении флотационного аппарата в его нижней части расположен аэратор 2 в виде спирали (диаметр отверстий 0,33 мм и шаг 2,5–3,0 см) с возможностью регулирования высоты столба рабочего раствора для определения ее оптимального значения. В колонну воздух подается через аэратор с помощью компрессора 3. С использованием вентилей 4 и ротаметра 5 устанавливали необходимый расход воздуха. Смесь измельченных пластмасс загружали через ячейковый питатель 6, расположенный в верхней части колонны. Глубина погружения в раствор патрубка питателя составляла  $(3,0 \pm 0,5)$  см. Для отвода пенного концентрата методом слива предусмотрена постоянная циркуляция рабочего раствора. С целью предотвращения накопления частиц пластмасс в питателе рабочий раствор возвращается в колонну через патрубок 7 с помощью насоса 8. Пенный продукт по сливному желобу 9 поступает в сепаратор 10, в котором происходит разделение твердой фракции концентрата и рабочего раствора. Сепаратор 10

выполняет также роль накопителя рабочего раствора, необходимого для постоянной циркуляции. После завершения эксперимента отработанный рабочий раствор сливается через патрубок 12 и вентиль 13. Частицы пластмасс (остаток), осевшие на съемную решетку 11 в процессе работы, извлекаются после опустошения колонны.

Окончание процесса разделения смеси считали тот момент времени, в который твердые частицы пластмасс в объеме рабочего раствора не наблюдались. Полученные твердые фракции концентрата и остатка были промыты водой и высушены. Далее для определения доли каждого типа пластмасс в концентрате и остатке выполнялась ручная сортировка по цвету и проводилось взвешивание.

Поверхность частиц ПБТ, обладающая гидрофобными свойствами, формирует при подаче воздуха комплексы «пузырек – частица» с фиктивной плотностью меньше, чем плотность рабочего раствора, что способствует их всплытию на поверхность раствора под действием силы Архимеда. Поверхность частиц АБС, в свою очередь, проявляет гидрофильные свойства, полностью смачивается рабочим раствором, и частицы АБС оседают на дно колонны под действием силы тяжести.

На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали степень извлечения флотированного компонента по формуле [7]

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{конц}}}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%,$$

где  $m_{\text{конц}}$  – масса ПБТ компонента в концентрате, кг;  $m_{\text{исх}}$  – масса ПБТ компонента, поданного на флотацию, кг.

**Экспериментальная часть.** Влияние концентрации ПАВ и высоты столба рабочего раствора на эффективность флотационного разделения смеси ПБТ и АБС представлено на рис. 3. Зависимости получены при расходе воздуха  $2,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и температуре рабочего раствора  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Процентное соотношение смеси ПБТ : АБС составляло 50 : 50.

При концентрации ПАВ  $3,88 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$  и высоте столба рабочего раствора в диапазоне 60–70 см степень извлечения ПБТ достигает 95% (рис. 3, б и в). При дальнейшем увеличении концентрации свыше  $8 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$  и при высоте столба рабочего раствора 50 см степень извлечения составляет 90% (рис. 3, з). При высоте рабочего раствора 40 см (рис. 3, д) эффективность извлечения свыше 80% достигается при концентрации более  $13 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$ . С увеличением высоты рабочего раствора выше 80 см (рис. 3, а) степень извлечения ПБТ снижается, вероятно, разрушается комплекс «пузырек – частица». При высоте рабочего раствора 30 см (рис. 3, е)

эффективность разделения не достигает значений выше 60%, что объясняется снижением вероятности контакта частицы с пузырьком.

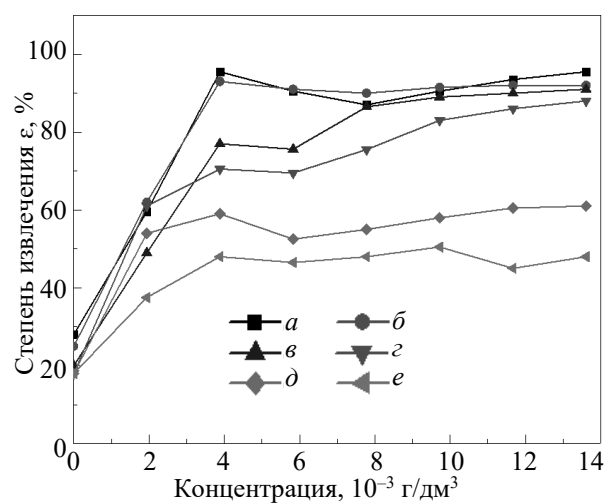


Рис. 3. Зависимости степени извлечения ПБТ от концентрации ПАВ при высоте столба рабочего раствора: а – 80 см; б – 70 см; в – 60 см; г – 50 см; д – 40 см; е – 30 см

Таким образом, высокая эффективность разделения смеси ПБТ и АБС наблюдается в растворе алкилполиглюкозида с концентрацией в диапазоне от  $3,88 \cdot 10^{-3}$  до  $5,83 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$  и высоте рабочего раствора 60–70 см.

Зависимости влияния температуры и расхода воздуха на эффективность разделения смеси ПБТ и АБС при концентрации ПАВ в рабочем растворе  $3,88 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$  и высоте рабочего раствора 70 см представлены на рис. 4. Процентное соотношение смеси ПБТ : АБС составляло 50 : 50.

Из приведенных на рис. 4 зависимостей следует, что при диапазоне температур от 20 до  $40^\circ\text{C}$  и расходе воздуха  $2,2\text{--}5,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  степень извлечения ПБТ достигает выше 90%. Стоит отметить, что с увеличением температуры свыше  $30^\circ\text{C}$  степень чистоты концентрата снижается, т. е. поверхность частиц АБС становится гидрофобной, контактирует с пузырьками воздуха, образуя комплекс «пузырек – частица», и всплывает на поверхность раствора под действием силы Архимеда. При расходе воздуха  $1,1$  и  $6,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  степень извлечения ПБТ из смеси (процентное соотношение смеси ПБТ : АБС равно 50 : 50) достигает максимального значения 98% при температуре рабочего раствора  $40^\circ\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры до  $60^\circ\text{C}$  снижает эффективность разделения смеси до 80%. Поэтому наиболее подходящими условиями извлечения ПБТ из исследуемой смеси пластмасс являются расход воздуха в диапазоне от 2,2 до  $5,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и температура рабочего раствора  $20\text{--}30^\circ\text{C}$ .

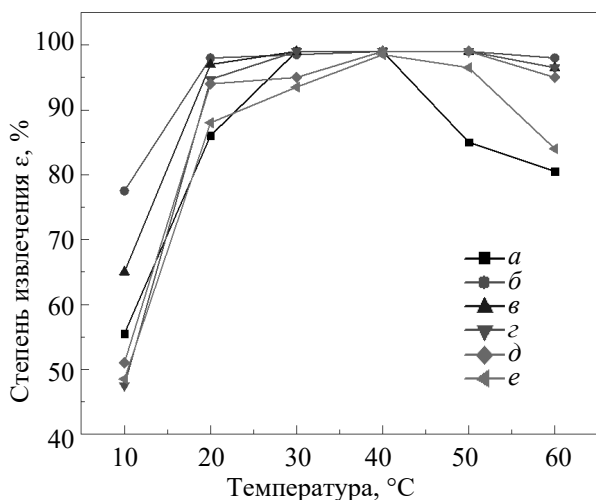


Рис. 4. Зависимости степени извлечения ПБТ от температуры при расходе воздуха:  $a - 1,1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $b - 2,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $c - 3,3 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $d - 4,4 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $e - 5,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $e - 6,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$

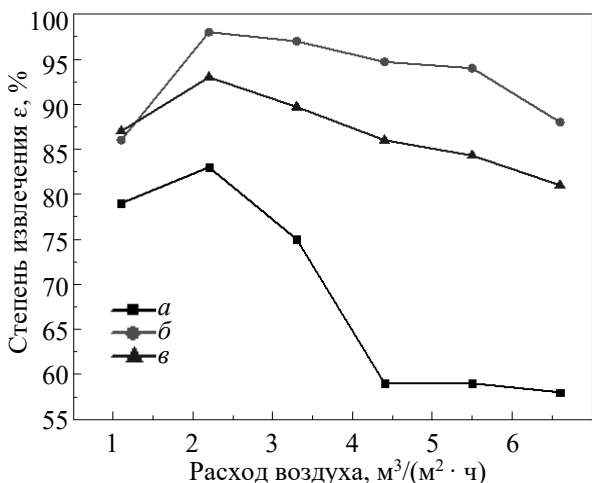


Рис. 5. Зависимости степени извлечения ПБТ от расхода воздуха при процентном соотношении ПБТ : АБС:  $a - 25 : 75$ ;  $b - 50 : 50$ ;  $c - 75 : 25$

Влияние процентного соотношения ПБТ и АБС в исходной смеси, подвергавшейся разделению, представлено на рис. 5. Зависимости получены при концентрации ПАВ в рабочем растворе  $3,88 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$ , при высоте столба рабочего раствора 70 см и температуре раствора  $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ .

Как видно из приведенных на рис. 5 зависимостей, при расходе воздуха  $2,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  наблюдается максимальное значение степени извлечения ПБТ из смеси ПБТ : АБС в соотношении 25 : 75, которая составляет 83%; в соотношении 50 : 50 – 98%; в соотношении 75 : 25 – 92%. Дальнейшее увеличение расхода воздуха до  $6,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  снижает эффективность разделения смеси пластмасс до 57% для смеси 25 : 75; до 92% для смеси 50 : 50 и до 83% для смеси 75 : 25. При этом для смеси ПБТ : АБС с соотношением 50 : 50 эффективность разделения сохраняется в диапазоне 92–98%.

**Закключение.** Исходя из полученных результатов, можно сделать выводы о том, что эффективность разделения смеси измельченных ПБТ и АБС зависит от следующих факторов: концентрации ПАВ, температуры раствора, расхода воздуха и высоты столба рабочего раствора. Также установлено, что процентное соотношение пластмасс в смеси влияет на эффективность флотационного разделения.

Максимальная эффективность флотационного разделения смеси ПБТ : АБС в процентном соотношении 25 : 75 достигается при концентрации ПАВ в рабочем растворе  $3,88 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$ , при высоте столба рабочего раствора 70 см, при температуре раствора  $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ , при расходе воздуха  $2,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  и составляет 83%.

Установлено оптимальное значение факторов для эффективного флотационного разделения смеси ПБТ и АБС с процентным соотношением 50 : 50: концентрация ПАВ в рабочем растворе  $3,88 \cdot 10^{-3} - 5,83 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$ , высота рабочего раствора 60–70 см, расход воздуха от 2,2 до  $5,5 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , температура рабочего раствора 20–30 $^{\circ}\text{C}$ . Максимальное значение флотационного разделения (смеси 50 : 50) составило 95–98%.

При процентном соотношении смеси ПБТ : АБС, равном 75 : 25, максимальная эффективность флотационного разделения с концентрацией ПАВ в рабочем растворе  $3,88 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$ , при высоте столба рабочего раствора 70 см, температуре раствора  $(20 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ , расходе воздуха  $2,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  составила 92%.

### Список литературы

1. Andrady A. L. *Plastics and Environmental Sustainability*. John Wiley & Sons, 2015. 352 p. DOI: 10.1002/9781119009405.
2. The environment and human health: current consensus and future trends / R. C. Thompson [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society. B: Biological Sciences*. 2009. Vol. 364, no. 1526. P. 2153–2166. DOI: 10.1098/rstb.2009.0053.
3. Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. *Plastics recycling: challenges and opportunities* // *Philosophical Transactions of the Royal Society. B: Biological Sciences*. 2009. Vol. 364, no. 1526. P. 2115–2126. DOI: 10.1098/rstb.2008.0311.



4. Burat F., Güney A., Kangal M. O. Selective separation of virgin and post-consumer polymers (PET and PVC) by flotation method // *Waste Management*. 2009. Vol. 6, no. 29. P. 1807–1813. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.12.018.
5. Wang H., Zhang Y., Wang C. Surface modification and selective flotation of waste plastics for effective recycling – a review // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 226. P. 75–94. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.05.052.
6. Fraunholz N. Separation of waste plastics by froth flotation – a review // *Minerals Engineering*. 2004. Vol. 17, no. 2. P. 261–268. DOI: 10.1016/j.mineng.2003.10.028.
7. Alter H. The recovery of plastics from waste with reference to froth flotation // *Resources, Conservation and Recycling*. 2005. Vol. 43, no. 2. P. 119–132. DOI: 10.1016/j.resconrec.2004.05.003.
8. Опимах Е. В., Левданский А. Э. Разделение смеси измельченных акрилонитрилбутадиенстирола и полиамида методом флотации с использованием в качестве поверхностно-активных веществ сульфанола и синтанола // *Труды БГТУ*. 2013. № 3 (159): Химия и технология неорганических веществ. С. 179–181.
9. Флотационное разделение смеси измельченных полимерных отходов / А. Э. Левданский [и др.]. Шымкент: Типография «Элем», 2020. 152 с.
10. Purification of polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride by froth flotation for the plastics (soft-drink bottle) recycling industry / J. Drelich [et al.] // *Separation and Purification Technology*. 1999. Vol. 15, no. 1. P. 9–17. DOI: 10.1016/S1383-5866(98)00047-1.
11. Изучение влияния расхода воздуха, высоты слоя жидкости и температуры на процесс флотационной сепарации молотых пластиков / А. Э. Левданский [и др.] // *Известия НАН РК. Серия химия и технологии*. 2020. № 3. С. 36–43.
12. Wang C., Li H. A. Stability and mobility of foam generated by gas-solvent/surfactant mixtures under reservoir conditions // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2016. Vol. 34. P. 366–375. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.06.064.
13. Опимах Е. В. Флотационное разделение смеси измельченных вторичных полимеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08. Минск, 2017. 25 с.
14. Surface treatment with Fenton for separation of acrylonitrile-butadiene-styrene and polyvinylchloride waste plastics by flotation / J. Wang [et al.] // *Waste Management*. 2017. Vol. 67. P. 20–26. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.05.009.
15. Ковалева А. А., Кулевец П. С., Левданский А. Э. Влияние высоты столба рабочего раствора на флотационное разделение смеси полимерных отходов // *Техника и технология пищевых производств: материалы XV юбилейной Междунар. науч.-техн. конф.: в 2 т., Могилев, 19–20 апр. 2023 г., Могилев, 2023. Т. 1. С. 280–281.*

### References

1. Andrady A. L. *Plastics and Environmental Sustainability*. John Wiley & Sons, 2015. 352 p. DOI: 10.1002/9781119009405.
2. Thompson R. C., Moore C. J., Saal F. S., Swan S. H. The environment and human health: current consensus and future trends. *Philosophical Transactions of the Royal Society. B: Biological Sciences*, 2009, vol. 364, no. 1526, pp. 2153–2166. DOI: 10.1098/rstb.2009.0053.
3. Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society. B: Biological Sciences*, 2009, vol. 364, no. 1526, pp. 2115–2126. DOI: 10.1098/rstb.2008.0311.
4. Burat F., Güney A., Kangal M. O. Selective separation of virgin and post-consumer polymers (PET and PVC) by flotation method. *Waste Management*, 2009, vol. 6, no. 29, pp. 1807–1813. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.12.018.
5. Wang H., Zhang Y., Wang C. Surface modification and selective flotation of waste plastics for effective recycling – a review. *Separation and Purification Technology*, 2019, vol. 226, pp. 75–94. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.05.052.
6. Fraunholz N. Separation of waste plastics by froth flotation – a review. *Minerals Engineering*, 2004, vol. 17, no. 2, pp. 261–268. DOI: 10.1016/j.mineng.2003.10.028.
7. Alter H. The recovery of plastics from waste with reference to froth flotation. *Resources, Conservation and Recycling*, 2005, vol. 43, no. 2, pp. 119–132. DOI: 10.1016/j.resconrec.2004.05.003.
8. Opimakh E. V., Levdanski A. E. Separation of a mixture of crushed acrylonitrile butadiene styrene and polyamide by flotation using sulfanol and sintanol as surfactants. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2013, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 179–181 (In Russian).

9. Levdanski A. E., Opimakh E. V., Volnenko A. A., Korganbaev B. N., Zhumadullaev D. K. *Flotatsionnoye razdeleniye smesi izmel'chennykh polimernykh otkhodov* [Flotation separation of a mixture of crushed polymer waste]. Shymkent, Tipografiya "Elem" Publ., 2020. 152 p. (In Russian).
10. Drelich J., Kim J. H., Payne T., Miller J. D., Kobler R. W. Purification of polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride by froth flotation for the plastics (soft-drink bottle) recycling industry. *Separation and Purification Technology*, 1999, vol. 15, no. 1, pp. 9–17. DOI: 10.1016/S1383-5866(98)00047-1.
11. Levdanski A. E., Opimakh E. V., Volnenko A. A., Zhumadullayev D. K. Study of the effect of air consumption, liquid layer height and temperature on the process of flotation separation of ground plastics. *Izvestiya NAN RK* [Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan], Series Chemistry and Technology, 2020, no. 3, pp. 36–43 (In Russian).
12. Wang C., Li H. A. Stability and mobility of foam generated by gas-solvent/surfactant mixtures under reservoir conditions. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, vol. 34, pp. 366–375. DOI: 10.1016/j.jngse.2016.06.064.
13. Opimakh E. V. *Flotatsionnoye razdeleniye smesi izmel'chennykh vtorichnykh polimerov. Avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk* [Flotation separation of a mixture of crushed secondary polymers. Abstract of thesis PhD (Technology)]. Minsk, 2017. 25 p. (In Russian).
14. Wang J., Wang H., Huang L., Wang C. Surface treatment with Fenton for separation of acrylonitrile-butadiene-styrene and polyvinylchloride waste plastics by flotation. *Waste Management*, 2017, vol. 67, pp. 20–26. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.05.009.
15. Kovaleva A. A., Kulevets P. S., Levdanski A. E. Influence of working solution column height on flotation separation of polymer waste mixture. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv: materialy XV yubileyной Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Technique and Technology of Food Production: materials of the XV Jubilee International Scientific and Technical Conference]. Mogilev, 2023. Vol. 1. P. 280–281 (In Russian).

#### Информация об авторах

**Ковалева Анастасия Александровна** – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nastya.covaleva1969@mail.ru

**Кулевец Полина Сергеевна** – инженер кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: polinka.kulevets@mail.ru

**Левданский Александр Эдуардович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alex\_levdansky@mail.ru

#### Information about the authors

**Kovaleva Anastasiya Aleksandrovna** – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastya.covaleva1969@mail.ru

**Kulevets Polina Sergeevna** – engineer, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: polinka.kulevets@mail.ru

**Levdanski Aleksandr Eduardovich** – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alex\_levdansky@mail.ru

Поступила 05.05.2023

УДК 622.742

**Е. Г. Федарович, А. Э. Левданский**

Белорусский государственный технологический университет

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГРОХОЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА В БАРАБАННОМ ГРОХОТЕ**

В статье рассмотрен процесс грохочения твердых продуктов пиролиза. Предложено использовать в качестве агрегата для классификации на фракции твердых продуктов пиролиза барабанный грохот. При помощи трехмерного моделирования и теоретических расчетов с применением теории вероятности определена и экспериментально обоснована оптимальная частота вращения грохота. На разработанной и изготовленной экспериментальной установке проведены исследования с целью получения графических зависимостей влияния физических свойств твердых продуктов пиролиза на эффективность грохочения в барабанном грохоте. На основании графических зависимостей сделаны выводы о рациональных параметрах процесса грохочения твердых продуктов пиролиза. Проведены теоретические исследования влияния наличия перемешивающих устройств на эффективность разделения на фракции в барабанном грохоте. Даны рекомендации по использованию перемешивающих устройств для фракционирования твердых продуктов пиролиза.

**Ключевые слова:** грохочение, твердые продукты пиролиза, барабанный грохот, эффективность грохочения, частота вращения, влажность, подрешетный продукт.

**Для цитирования:** Федарович Е. Г., Левданский А. Э. Теоретическое и экспериментальное исследование процесса грохочения твердых продуктов пиролиза в барабанном грохоте // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 42–49. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-6.

**E. G. Fedarovich, A. E. Levdanski**

Belarusian State Technological University

**THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE PROCESS SCREENING OF SOLID PYROLYSIS PRODUCTS IN A DRUM SCREEN**

The article deals with the screening process of complex pyrolysis products. It is envisaged to use drum screen as a unit for separation into fractions of pyrolysis products of drum screen. With the help of three-dimensional modeling and theoretical calculations using the theory of probability, calculated and experimentally validated screen model. On the developed and manufactured experimental psychological installation, studies were carried out with obtaining graphic dependencies, the study of physical properties pursues the goal of pyrolysis on the efficiency of screening in a drum screen. On the basis of graphic dependences, there are conclusions about the available parameters of the screening process of special pyrolysis products. Theoretical studies have been carried out on the presence of side effects on the effectiveness of selection in a drum screen. Recommendations are given for the use of sequential devices for the fractionation of complex pyrolysis products.

**Keywords:** screening, solid pyrolysis products, drum screen, screening efficiency, rotation frequency, humidity, undersize product.

**For citation:** Fedarovich E. G., Levdanski A. E. Theoretical and experimental study of the process screening of solid pyrolysis products in a drum screen. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 42–49. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-6 (In Russian).

**Введение.** Процессы грохочения широко применяются в производственной деятельности человека. Почти 95% добываемого и перерабатываемого сыпучего сырья подвергается разделению по крупности, которое осуществляется на грохотах [1].

Процессы грохочения достаточно часто применяются в таких отраслях промышленности,

как горная, строительная, металлургия, химическая, пищевая и фармацевтическая [2].

В настоящее время одним из перспективных вторичных материалов являются твердые продукты пиролиза (далее – ТПП), в частности твердые отходы нефтепереработки. Ценность данных материалов обусловлена несколькими факторами. Во-первых, их получение связано с

использованием экономически выгодного и экологически безопасного метода пиролиза. Во-вторых, полученные в ходе пиролиза продукты в виде жидких, газообразных и твердых материалов ввиду своих химико-физических свойств могут быть применены в различных отраслях промышленности.

Использование твердых продуктов пиролиза требует их дополнительной переработки, обязательно включающей стадию разделения по гранулометрическому составу в зависимости от требований предоставляемой соответствующей технологией.

В связи с вышеизложенным можно утверждать, что исследование процесса грохочения ТПП является актуальной научной и практической задачей.

**Основная часть.** На сегодняшний день для классификации сыпучих материалов по фракционному составу применяется большое разнообразие механических грохотов. Наиболее распространенными в настоящее время являются: качающиеся, полувибрационные (гирационно-эксцентрикковые), вибрационные (с простым дебалансным вибратором, с самобалансным вибратором, резонансные, ультразвуковые, электромагнитные), барабанные, валковые и колосниковые [3–5].

Изучив данные агрегаты, было установлено, что наиболее подходящим аппаратом для фракционирования ТПП является цилиндрический барабанный грохот. В настоящее время он находит широкое применение в горнодобывающих, строительной и деревообрабатывающих отраслях, а также в коммунальном хозяйстве для сортировки измельченных промышленных и бытовых отходов, что говорит об универсальности конструкции. Главным достоинством барабанного грохота является отсутствие качающихся масс, таких как, например, у вибрационных и плоских качающихся грохотов. Эта отличительная особенность позволяет устанавливать данные агрегаты на верхних этажах, не опасаясь возникновения динамических нагрузок. Простота механической конструкции в сравнении с валковыми и гирационными грохотами позволяет получать высококачественную продукцию при оптимальных материальных затратах за счет снижения стоимости и уменьшения времени простоя оборудования при его обслуживании. Также важным достоинством данного аппарата является низкий уровень шума и безопасность эксплуатации, что связано с небольшой скоростью вращения барабана.

Для изучения процесса механической классификации ТПП на криволинейных поверхностях нами была разработана экспериментальная установка, представленная на рис. 1.

Экспериментальная установка для исследования процесса классификации состоит из perforированного вращающегося барабана 1 диаметром 0,5 м и длиной 1 м, закрепленного на валу 2 крестовинами 3 и с помощью подшипниковых узлов 4 установленного на опорной раме 5. Вал 2 посредством ременной передачи соединен с электродвигателем 6, который подключен к частотному преобразователю 7.

В загрузочной части барабана установлен шнековый питатель 8 с электродвигателем 9 и частотным преобразователем 10. Вдоль всей просеивающей поверхности 1 расположен бункер мелкой фракции 11. В разгрузочной части барабана установлен бункер крупной фракции 12.

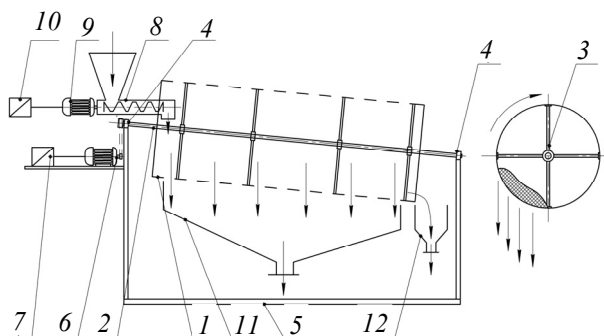


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования процесса механической классификации ТПП:

- 1 – просеивающая поверхность (барабан); 2 – вал; 3 – крестовина барабана; 4 – подшипниковые узлы; 5 – опорная рама; 6 – электродвигатель барабана грохота; 7 – частотный преобразователь электродвигателя барабана грохота; 8 – шнековый питатель; 9 – электродвигатель шнекового питателя; 10 – частотный преобразователь электродвигателя шнекового питателя; 11 – бункер мелкой фракции; 12 – бункер крупной фракции

Подлежащий фракционированию материал через шнековый питатель 8 поступает на внутреннюю часть просеивающей поверхности барабана 1. Барабан приводится во вращение при помощи электродвигателя 6 и подключенного к нему частотного преобразователя 7. При этом количество подаваемого материала в барабан регулируется частотой вращения шнека посредством электродвигателя 9, соединенного с частотным преобразователем 10. При вращении барабана 1 материал силой трения увлекается на некоторую высоту и затем сползает вниз. Поскольку барабан устанавливается с небольшим наклоном в сторону приемного бункера 12, частицы при движении вниз одновременно продвигаются к выходному концу барабана. При движении и происходит разделение материала по крупности. Нижняя фракция, пройдя через отверстия сита (диаметр отверстий 7,7 мм), скапливается в бункере 11, а крупная (верхняя) поступает в бункер 12.

Основным показателем, характеризующим режим работы барабанного грохота, является его частота вращения. При низкой скорости вращения барабана движение материала по просеивающей поверхности будет ограничено преобладанием силы тяжести перед силой трения, в результате угол подъема частиц  $\beta$  будет небольшим. Что приведет к низкой эффективности процесса классификации за счет малого процента использования поверхности сита. Увеличение же частоты вращения выше оптимального будет способствовать «каскадному» режиму работы, вследствие чего материал, поднимаясь по поверхности сита за счет силы трения выше критического угла, будет падать за счет силы тяжести на материал, находящийся в нижней части барабана. В результате за счет ударного воздействия будет происходить разрушение кусков материала, что вызовет изменение фракционного состава готовых порошков и дополнительное пылеобразование.

Рассмотрим движение одиночной частицы по цилиндрической поверхности (рис. 2). В начальный момент времени частица находится в положении «0», где угол подъема  $\beta$  равен  $0^\circ$ . При этом очевидно, что отверстие сита (находящееся под частицей) относительно горизонта расположено под углом  $\alpha_0 = 0^\circ$ . В данном случае прохождение частицы через отверстие сита происходит под углом  $\gamma_0 = 90^\circ$ . За счет вращения барабана с некоторой скоростью  $\omega$  частица силами трения вовлекается цилиндрической поверхностью на некоторую высоту до тех пор, пока силы трения и тяжести не будут равны между собой (положение «1»). В данном случае за счет увеличения угла подъема  $\beta_1$  отверстие сита расположено под некоторым углом  $\alpha_1$ , а прохождение частицы через отверстие сита происходит под углом  $\gamma_1 = 90 - \alpha_1$ . Далее за счет преобладания сил тяжести частица падает вниз, но за счет действия сил трения она располагается в некотором промежуточном положении между позициями «0» и «1» (положение «2»). В результате повторения циклов поднятия и опускания частицы при постоянном вращении цилиндрической поверхности основной процесс грохочения происходит в области между точками «1» и «2».

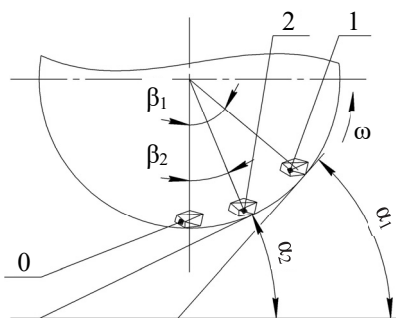


Рис. 2. Положение частицы при вращении цилиндрической поверхности

Для оценки возможности прохождения частицы через отверстие сита под различными углами  $\gamma$  были произведены расчеты, согласно теории вероятности (табл. 1).

Таблица 1  
Вероятность прохождения частицы размером  $d$  через отверстия сита

| $d$ , мм | Угол прохождения частиц $\gamma$ |            |            |            |
|----------|----------------------------------|------------|------------|------------|
|          | $20^\circ$                       | $40^\circ$ | $60^\circ$ | $80^\circ$ |
| 7        | 0                                | 0          | 0          | 0,046      |
| 6        | 0                                | 0          | 0,035      | 0,096      |
| 5        | 0                                | 0          | 0,101      | 0,141      |
| 4        | 0,068                            | 0,153      | 0,178      | 0,187      |
| 3        | 0,076                            | 0,157      | 0,182      | 0,189      |
| 2        | 0,109                            | 0,175      | 0,195      | 0,201      |
| 1        | 0,167                            | 0,206      | 0,217      | 0,221      |

Также в данной работе учитывалась толщина просеивающей поверхности (рис. 3).

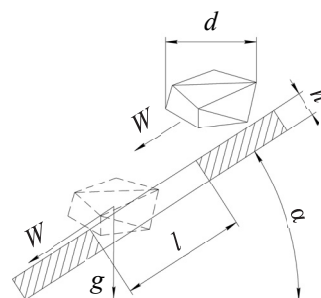


Рис. 3. Влияние толщины просеивающей поверхности на вероятность прохождения частицы через отверстие

Из схемы, представленной на рис. 3, следует, что размер частицы, которая может пройти через отверстие сита, определяется как:

$$d = l \cos \alpha - h \sin \alpha, \quad (1)$$

где  $l$  – диаметр отверстий сита, мм;  $h$  – толщина просеивающей поверхности, мм.

Установлено, что при уменьшении угла прохождения частиц меньше  $40^\circ$  вероятность прохождения частиц больше 4,18 мм отсутствует, что сопоставимо с ранее проведенными расчетами, представленными в табл. 1.

Далее используя программу трехмерного моделирования, были определены значения углов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  (рис. 2) для грохота, работающего при следующих частотах вращения барабана: 7, 14, 20, 30, 35, 40 об/мин. По найденным значениям рассчитывали основные параметры классификации.

Для моделирования использовалась программа Rocky, основанная на методе дискретных элементов (DEM). В качестве модели выступал цилиндр диаметром 0,5 м и длиной 1 м.

Материалом для эксперимента служили частицы в виде полиэдров, состоящих из 10 граней, с истинной плотностью 2000 кг/м<sup>3</sup>. Взаимодействие поверхности барабанного грохота с частицами материала характеризуется коэффициентом трения, равным 0,55.

В табл. 2 представлены рассчитанные параметры процесса классификации.

Таблица 2

**Расчетные параметры процесса грохочения**

| $\nu$ ,<br>об/мин | $Q$ ,<br>т/ч | $\omega_0$ , м/с | $\beta$ , ° | $\Pi_r$ , % | $\Pi_n$ , % |
|-------------------|--------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| 7                 | 0,13         | 0,047            | 28–42       | 3,82        | 85,71       |
| 14                | 0,26         | 0,097            | 26–47       | 5,73        | 66,67       |
| 20                | 0,37         | 0,14             | 21–53       | 8,92        | 59,38       |
| 25                | 0,46         | 0,18             | 19–60       | 11,15       | 52,14       |
| 30                | 0,55         | 0,21             | 18–67       | 13,38       | 44,90       |
| 35                | 0,65         | 0,24             | 0–74        | 20,38       | 54,05       |
| 40                | 0,74         | 0,27             | 0–82        | 22,93       | 48,78       |

*Примечание.*  $\nu$  – частота вращения барабана, об/мин;  $Q$  – производительность, т/ч;  $\omega_0$  – скорость движения материала вдоль барабанного грохота, м/с;  $\beta$  – угол подъема частиц по просеивающей поверхности, °;  $\Pi_r$  – поверхность грохочения, %;  $\Pi_n$  – доля от поверхности грохочения, позволяющей просеивать материал с гранулометрическим составом 4–7 мм, %.

При частоте вращения 25 об/мин, при максимальном угле отклонения частицы  $\beta = 60^\circ$  сохраняется достаточно высокая вероятность прохождения частиц размером 1–4 мм, равная 0,153–0,206. В результате вся поверхность грохочения используется для классификации. При этом, в отличие от частоты вращения грохота 7–20 об/мин, сохраняется более высокая производительность (рис. 4).

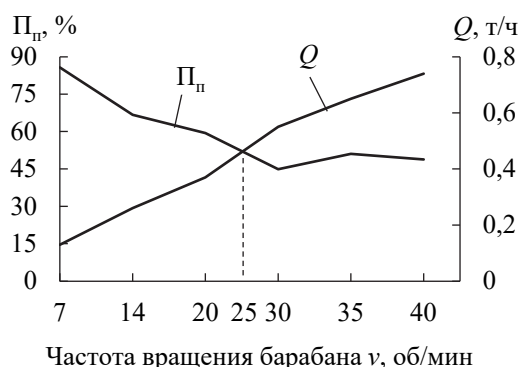


Рис. 4. Определение оптимальной частоты вращения барабана

Полноту разделения на фракции определяли при помощи расчета эффективности грохочения [6]:

$$E = \frac{\beta_{исх} - \beta_{кон}}{\beta_{исх} \cdot (100 - \beta_{кон})} \cdot 10^4, \quad (2)$$

где  $\beta_{исх}$  – содержание мелкой фракции в исходном материале, %;  $\beta_{кон}$  – содержание мелкой фракции в конечном надрешетном продукте, %.

На рис. 5 представлены результаты экспериментальных исследований влияния частоты вращения барабана грохота на эффективность разделения ТПП.

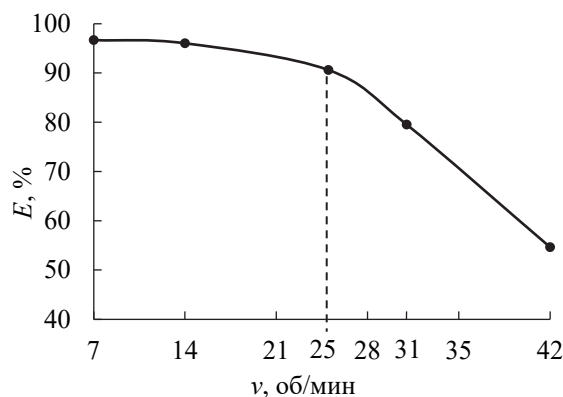


Рис. 5. Графическая зависимость эффективности грохочения при различной частоте вращения барабана

В экспериментальных исследованиях ТПП состояли из 30% подрешетного материала.

Установлено, что эффективность грохочения при изменении частоты вращения барабана от 7 до 25 об/мин снижается от 96,7 до 90,6%. Дальнейшее увеличение частоты вращения от 25 до 42 об/мин приводит к резкому уменьшению эффективности процесса разделения до 54,6%. Следовательно, наиболее рационально проводить процесс классификации ТПП при частоте вращения 25 об/мин, что согласуется с полученными расчетными данными.

На эффективность процесса грохочения существенно влияют свойства исходного материала: наличие «легких» и «трудных» зерен, соотношение надрешетного и подрешетного продуктов, влажность. Поэтому следующим этапом исследований было экспериментальное изучение влияния свойств ТПП на эффективность грохочения.

Исходная смесь готовилась следующим образом: ТПП подвергались рассеву на фракции 3–4 (мелкая фракция) и 8–20 мм (крупная фракция), затем перед началом грохочения в исходной смеси изменялось количество мелкой фракции от 10 до 90% с шагом 10%. Полученная сырьевая смесь подвергалась грохочению при частоте вращения барабана 25 об/мин.

На рис. 6 показана графическая зависимость влияния количества мелкой фракции в исходном материале на эффективность грохочения.

Из графической зависимости (рис. 6) видно, что эффективность грохочения в барабанном грохоте с увеличением в исходном материале мелкой фракции возрастает до определенного

значения. Дальнейшее увеличение количества надрешетного продукта в исходном сырье приводит к снижению эффективности классификации. Максимальное значение эффективности грохочения  $E = 88,24\%$  достигается при  $\beta_{исх} = 40\%$ , а минимальные значения  $E = 83,50\%$  и  $E = 81,68\%$  – соответственно при  $\beta_{исх} = 10\%$  и  $\beta_{исх} = 90\%$ .

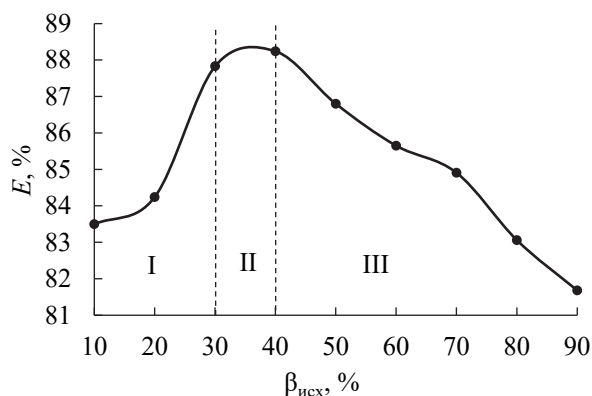


Рис. 6. Графическая зависимость эффективности грохочения при различном содержании мелкой фракции в исходном материале

На данной кривой (рис. 6) можно выделить три участка: I –  $\beta_{исх} = 10\text{--}30\%$ ; II –  $\beta_{исх} = 30\text{--}40\%$ ; III –  $\beta_{исх} = 40\text{--}90\%$ :

I – процесс грохочения сопровождается явлением сегрегации, т. е. разделением материала по крупности. В результате верхний слой состоит из крупных частиц, а мелкая фракция проходит сквозь толщину слоя материала и движется к просеивающей поверхности [7]. При высоком содержании верхнего класса в исходном материале (70–90%) крупные частицы образуют «толстый» слой (высота слоя частиц больше удвоенного диаметра отверстий), в котором частицы активно взаимодействуют друг с другом, вследствие чего процесс прохождения мелкой фракции к просеивающей поверхности затрудняется;

II – снижение количества крупной фракции до 60% способствует повышению эффективности грохочения за счет уменьшения высоты слоя материала, состоящего из крупных частиц. В результате мелкая фракция с легкостью достигает просеивающей поверхности грохота;

III – дальнейшее увеличение мелкой фракции в исходном материале приводит к повышенному содержанию в массе «трудных» зерен, размер которых больше  $\frac{3}{4}$  диаметра отверстий сит (5,8–7,7 мм) [8]. Данные частицы с трудом проходят через отверстия сита, в результате чего задерживаются на его поверхности, затрудняя перемещение более мелких зерен к отверстиям сита.

Определение влияния влажности ТПП  $W$  на эффективность грохочения осуществлялось следующим образом: ТПП, состоящие из 40% мелкой фракции, равномерно увлажняли водой от 5 до 35% с шагом 5%. После увлажнения материал тщательно перемешивали и выдерживали в течение 10–30 мин. С увеличением влажности материала время выдержки росло. Далее увлажненные ТПП подвергались классификации на барабанном грохоте при частоте вращения грохота 25 об/мин.

На рис. 7 представлена графическая зависимость влияния влажности ТПП на эффективность грохочения.

Анализируя полученную зависимость, установлено, что с увеличением влажности ТПП эффективность грохочения снижается. Увеличение влажности более 15% приводит к резкому снижению качества разделения. Так, при изменении влажности от 15 до 20% эффективность грохочения уменьшается от 80,26 до 65,52%.

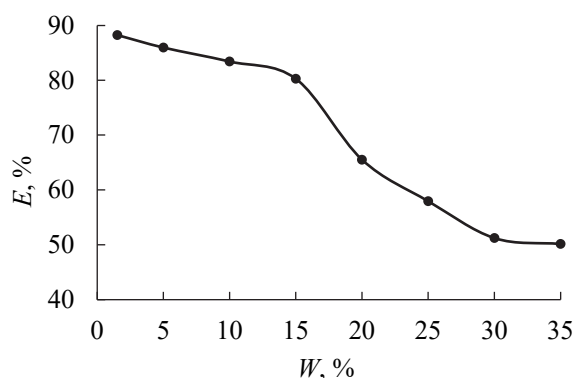


Рис. 7. Графическая зависимость влияния влажности ТПП на эффективность грохочения

Это объясняется тем, что мелкие частицы, входящие в состав ТПП, имеют наибольшую внешнюю влажность по сравнению с крупными кусками из-за их большей удельной поверхности. Внешняя влага приводит к агрегации мелких частиц, налипанию их на крупные частицы и замазыванию отверстий сит вязким материалом. Данное явление препятствует расслоению материала по крупности на поверхности сита и уменьшает рабочую поверхность разделения зерен через отверстия, в результате чего они остаются в надрешетном продукте. При увеличении влажности от 30 до 35% эффективность грохочения изменяется незначительно (51,03–50,56%). В данной области наблюдается переход от сухого грохочения к мокрому. Дальнейшее увеличение влажности приведет к интенсификации процесса классификации за счет повышения подвижности зерен при мокром грохочении.

Теоретические исследования влияния наличия перемешивающих устройств на эффективность классификации ТПП в барабанном грохоте осуществлялись при помощи трехмерного моделирования.

Трехмерная модель грохота представляла собой цилиндрический барабан диаметром 0,5 м, толщиной стенки 0,001 м, длиной 0,25 м (рис. 8). В барабане сделаны отверстия диаметром 7,7 мм, центры которых расположены в вершинах правильного треугольника. Живое сечение поверхности барабана составляло 0,45. По внутренней поверхности барабана выполнены перемешивающие устройства (8 шт.), высота которых изменялась следующим образом: 10, 25, 35 мм. Физические свойства частиц аналогичны ранее выбранным при моделировании. Гранулометрический состав исходного материала состоял из частиц размером 5, 9, 20 и 35 мм.

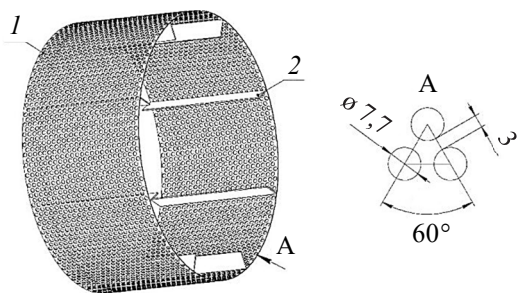


Рис. 8. Трехмерная модель:  
1 – барабан; 2 – перемешивающие перегородки

На рис. 9 показаны траектории движения частиц при различной высоте перемешивающих устройств.

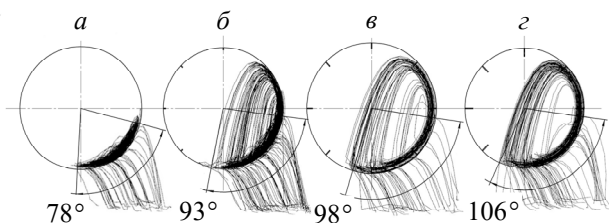


Рис. 9. Траектории движения частиц при различной высоте перемешивающих устройств:  
а – без перемешивающих устройств;  
б, в, г – перемешивающие устройства высотой соответственно 10, 25, 35 мм

Как видно из рис. 9, установка перемешивающих устройств позволяет увеличить процент поверхности сита, на котором происходит фракционное разделение. Так, при отсутствии перегородок он составляет 21,74%, при их наличии высотой 10 мм – 25,99%, 25 мм – 27,28% и 35 мм – 29,59% соответственно.

Также анализируя полученные траектории движения частиц, можно заметить, что при установке перемешивающих устройств с высотой меньше толщины слоя материала наблюдается постепенное и равномерное падение частиц с перегородок. В других случаях падение материала осуществляется порционно, с накоплением на перегородках значительного слоя материала.

Качество разделения материала на фракции определялось количеством материала, который прошел через поверхность сита  $\beta_{пр}$ , в зависимости от времени пребывания его в барабане  $\tau$  (рис. 10).

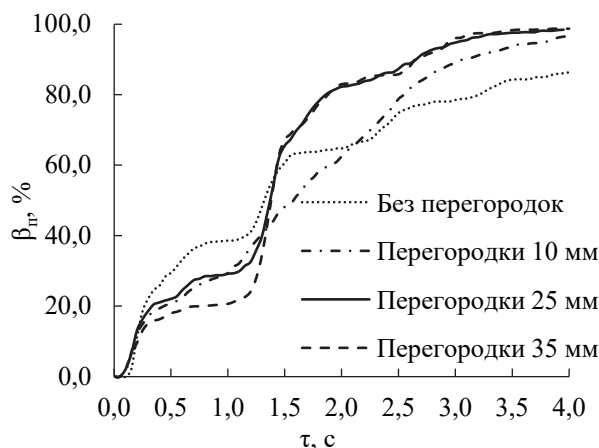


Рис. 10. Зависимость количества подрешетного продукта от времени пребывания частиц в барабане

Как видно из рис. 10, при использовании перегородок с высотой, меньше слоя материала, происходит более равномерное разделение материала на фракции на протяжении всего процесса пребывания частиц в барабане по сравнению с использованием перегородок большей высоты. Использование перегородок с высотой больше слоя материала сопровождается порционным разделением материала на фракции, что отчетливо наблюдается в промежутке времени от 1,0 до 1,5 с (рис. 10). Для перегородок высотой 35 мм рост количества подрешетного материала в данном промежутке времени составляет 46,61%, тогда как для перегородок 10 мм – 28,36%.

Полученные результаты трехмерного моделирования согласуются с результатами, ранее полученными сотрудниками Тамбовского государственного технического университета [7]. В их статье были описаны механизмы возникновения сегрегации в аппаратах барабанного типа с наличием периферийных подъемных лопастей.

Для косвенной оценки возможности разрушения частиц при грохочении были построены энергетические спектры (для частиц размером 9 мм), показывающие долю удельной энергии



частиц сыпучего материала, приходящуюся на соударения их между собой и стенкой барабанного грохота (рис. 11).

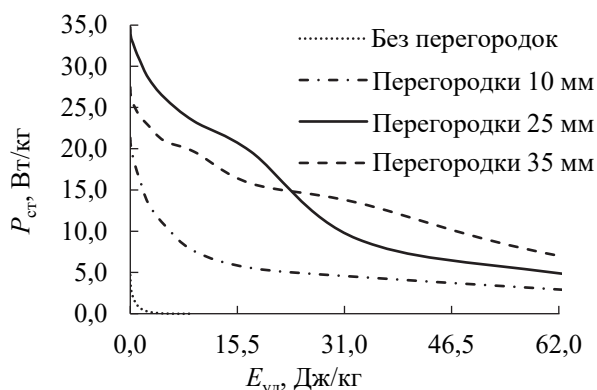


Рис. 11. Энергетические спектры:  
 $P_{ст}$  – удельная мощность столкновений;  
 $E_{уд}$  – удельная энергия

В результате построения энергетических спектров установлено, что перемешивающие устройства способствуют повышению удельной энергии, оказываемой на частицу, в 6,72 раза. При использовании продольных перегородок с высотой 10 мм количество ударов частиц с удельной энергией 62,10 Дж/кг составляет 10%. При увеличении высоты устройств количество столкновений с данной энергией возрастает: при 25 мм – 14,65%, 35 мм – 20,99%.

Увеличение удельной энергии частиц объясняется тем, что использование перегородок способствует увеличению высоты падения частиц, в результате чего они приобретают дополнительную кинетическую энергию, которая при ударе с поверхностью сита может приводить к их разрушению. При этом необходимо учитывать, что первоначально сыпаются мелкие частицы, а только затем крупные, которые за счет своей большей массы оказывают раздавливающее действие на мелкие частицы.

В результате трехмерного моделирования установлено, что перемешивающие устройства способствуют увеличению поверхности грохочения; высота перегородок, меньшая толщины слоя материала, приводит к более равномерному разделению материала на фракции по всей поверхности грохочения, в отличие от перегородок с высотой больше толщины слоя материала; наличие перегородок способствует росту удельной энергии, приходящейся на частицу.

**Заключение.** Построенные в данной работе на основании теоретических и экспериментальных исследований зависимости позволяют на практике определять рациональные параметры процесса классификации ТПП. Проведенные теоретические исследования с использованием трехмерного моделирования показывают рациональность применения перегородок с высотой меньше толщины слоя материала.

### Список литературы

1. Ким А. И. Разработка и обоснование способа интенсификации процесса грохочения сыпучих материалов: дис. ... д-ра фил. наук: 6D071200. Усть-Каменогорск, 2017. 147 с.
2. Голушкова О. В. Пружинный грохот повышенной эффективности для разделения мелкозернистых материалов: дис. ... канд. техн. наук: 05.02.13. Могилев, 2006. 181 с.
3. Шерышев М. А., Тихонов Н. Н. Вспомогательное оборудование для переработки пластмасс. СПб.: Профессия, 2016. 592 с.
4. Андреев Е. Е., Биленко Л. Ф., Перов В. А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. 301 с.
5. Семакина О. К., Горлушко Д. А. Оборудование перерабатывающих производств. Переработка минерального сырья. М.: Юрайт, 2019. 90 с.
6. Калекин В. С. Процессы и аппараты химической технологии: Массообменные и механические процессы. В 2 ч. Омск: ОмГТУ, 2007. Ч. 2. 200 с.
7. Иванов О. О., Пронин В. А., Рябова Е. А. Управление сегрегированными потоками сыпучих материалов для их обработки методами разделения и соединения // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2016. № 22. С. 397–410.
8. Назимко Е. И. Конспект лекций по курсу «Подготовительные процессы обогащения». Донецк: ДонНТУ, 2008. 51 с.

### References

1. Kim A. I. *Razrabotka i obosnovaniye sposoba intensivifikatsii protsessa grokhocheniya sypuchikh materialov. Dissertatsiya doktora filosofskikh nauk* [Development and substantiation of a method for intensifying the screening process of bulk materials. Dissertation DSc (Philosophy)]. Ust-Kamenogorsk, 2017. 147 p. (In Russian).
2. Golushkova O. V. *Pruzhinnyy grokhot povyshennoy effektivnosti dlya razdeleniya melkozernistykh materialov. Dissertatsiya kandidata tekhnicheskikh nauk* [Spring screen of increased efficiency for the separation of fine-grained materials. Dissertation PhD (Engineering)]. Mogilev, 2006. 181 p. (In Russian).

3. Sheryshev M. A., Tikhonov N. N. *Vspomogatel'noye oborudovaniye dlya pererabotki plastmass* [Auxiliary equipment for processing plastics]. St. Petersburg, Professiya Publ., 2016. 592 p. (In Russian).

4. Andreev E. E., Bilenko L. F., Perov V. A. *Drobleniye, izmel'cheniye i grokhocheniye poleznykh iskopaemykh* [Crushing, grinding and screening of minerals]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 301 p. (In Russian).

5. Semakina O. K., Gorlushko D. A. *Oborudovaniye pererabatyvayushchikh proizvodstv. Pererabotka mineral'nogo syr'ya* [Equipment for processing industries. Processing of mineral raw materials]. Moscow, Yurayt Publ., 2019. 90 p. (In Russian).

6. Kalekin V. S. *Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii: Massoobmennyye i mekhanicheskiye protsessy* [Processes and apparatuses of chemical technology: Mass transfer and mechanical processes]. In 2 parts. Omsk, OmGTU Publ., 2007. Part 2. 200 p. (In Russian).

7. Ivanov O. O., Pronin V. A., Ryabova E. A. Management of segregated flows of bulk materials for their processing by methods of separation and connection. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Tambov State Technical University], 2016, no. 22, pp. 397–410 (In Russian).

8. Nazimko E. I. *Konspekt lektsiy po kursu "Podgotovitel'nyye protsessy obogashcheniya"* [Abstract of lectures on the course "Preparatory enrichment processes"]. Donetsk, DonNTU Publ., 2008. 51 p. (In Ukraine).

### Информация об авторах

**Федарович Евгений Геннадьевич** – инженер кафедры процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: zhenya.fedorovich.1999@mail.ru

**Левданский Александр Эдуардович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой процессов и аппаратов химических производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alex\_levdansky@mail.ru

### Information about the authors

**Fedarovich Evgeniy Gennad'yevich** – engineer, the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhenya.fedorovich.1999@mail.ru

**Levdanski Aleksandr Eduardovich** – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Processes and Apparatus for Chemical Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alex\_levdansky@mail.ru

Поступила 26.04.2023

УДК 676.085.4

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

### **БИОЦИДНЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ КАНИФОЛИ (СООБЩЕНИЕ 1)**

В статье описываются проблемы, ограничивающие области применения древесины, а также причины, их вызывающие. Опираясь на то, что главным методом борьбы с гниением природного материала является пропитка, повышающая биостойкость древесины, рассматриваются альтернативные используемым композиции, отличающиеся высокой экологичностью, малой токсичностью, доступностью исходных компонентов, более низкой себестоимостью, а также позволяющие заменить импортные аналоги. Республика Беларусь и страны ЕАЭС богаты запасами терпеноидного сырья, на основе которого предлагается создание биоцидных составов (БС) с доказанной биологической активностью (антиоксидантной, антибактериальной, противогрибковой).

Составы на основе масел обеспечивают защиту древесины не только от воздействия биофакторов, но и непосредственно от воды, которая разрушает сама и одновременно является средой для благоприятного развития вредоносных микроорганизмов. Приводятся новые рецептуры БС, где в качестве активных компонентов используются соли органических кислот с фунгицидным металлом, сосновое масло с добавлением абиетиновой кислоты, амид дегидроабиетиновой кислоты, модифицированная малеиновым ангидридом канифоль, амид канифоли. Все эти вещества являются продуктами переработки живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.).

Выполнен анализ рассмотренных разработок и предложен обобщенный групповой состав биоцидной композиции.

**Ключевые слова:** канифоль, сосновая живица, терпеновые масла, химическое модифицирование, биоцид, фунгицид, терпеноидное сырье.

**Для цитирования:** Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мазало Н. А. Биоцидные составы на основе производных канифоли (сообщение 1) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 50–56. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-7.

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

### **BIOCIDAL COMPOSITIONS BASED ON ROSIN DERIVATIVES (MESSAGE 1)**

The article describes the problems that limit the scope of wood, as well as the reasons that cause them. Relying on the fact that the main method of combating decay of natural material is impregnation, which increases the biostability of wood, alternative compositions are considered that are highly environmentally friendly, low toxicity, availability of initial components, lower cost, and also allow replacing imported analogues. The Republic of Belarus and the EAEU countries are rich in reserves of terpenoid raw materials, on the basis of which it is proposed to create biocidal compositions (BS) with proven biological activity (antioxidant, antibacterial, antifungal).

Oil-based compositions protect wood not only from the effects of biofactors, but also directly from water, which destroys itself and at the same time is an environment for the favorable development of harmful microorganisms. New formulations of BS are presented, where salts of organic acids with a fungicidal metal, pine oil with the addition of abietic acid, dehydroabietic acid amide, rosin modified with maleic anhydride, and rosin amide are used as active components. All these substances are products of the processing of oleoresin of Scotch pine (*Pinus sylvestris* L.).

The analysis of the considered developments was carried out and the generalized group composition of the biocidal composition was proposed.

**Keywords:** rosin, pine resin, terpene oils, chemical modification, biocide, fungicide, terpenoid raw material.

**For citation:** Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mazalo N. A. Biocidal compositions based on rosin derivatives (message 1). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 50–56. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-7 (In Russian).

**Введение.** В промышленности используются природные материалы, основой которых является целлюлоза (картон, электроизоляционная, писчая, мелованная, офсетная, газетная и другие виды бумаги), различные композиты, хлопок, лен, пенька и древесина. Из всех выше-названных материалов древесина является одним из основных строительных и поделочных материалов. Она обладает целым рядом достоинств: долговечность и красота, прочность и упругость, сравнительно небольшой удельный вес. Благодаря этим универсальным свойствам, древесина находит широкое применение во многих отраслях промышленности.

Однако древесина, являясь продуктом биологического происхождения, обладает рядом свойств, ограничивающих область ее практического применения. Органическая природа древесины обуславливает ее склонность к гниению и горению. В силу указанных причин, попадая в неблагоприятные климатические, атмосферные или эксплуатационные условия, она может в значительной степени утрачивать свои первоначальные свойства и даже полностью или частично разрушаться.

К основным внешним факторам, вызывающим разрушение древесины, относятся:

1) поражение различными живыми организмами (насекомые, моллюски, грибы, микроорганизмы);

2) возгорание древесины;

3) атмосферные воздействия (воздействие переменной в широком диапазоне температуры, прямого солнечного света, многократное увлажнение в результате контакта с капельножидкой влагой и влажным воздухом);

4) механические воздействия, связанные с эксплуатацией древесины в той или иной области.

Являясь гигроскопичным материалом, древесина способна изменять свою влажность при изменении состояния окружающего воздуха, что приводит к ее поражению плесневыми, деревоокрашивающими и дереворазрушающими грибами (в средних широтах на долю поражений грибами приходится около 90% всех биоповреждений древесины).

Грибы являются самыми безжалостными потребителями древесины в природе. Споры грибов находятся повсеместно в окружающей нас среде. Заражение древесины может произойти повсеместно – в лесу, при распиловке, транспортировке незащищенной древесины, а также при ее дальнейшей эксплуатации. Грибы, поражающие древесину, отличаются большим разнообразием – от плесени, окрашивающей древесину поверхностно, до дереворазрушающих грибов, проникающих в толщу древесины и разрушающих ее практически полностью.

Способность древесины противостоять перечисленным внешним воздействиям ограничена. Однако она может быть значительно увеличена, если древесину подвергнуть защитной обработке.

**Основная часть.** Защита древесины включает все меры, которые предотвращают разрушение древесины, древесных материалов или деревянных конструкций (например, бревенчатых домов, кровельных конструкций, железнодорожных шпал, столбов, мебели) от повреждений, вызванных погодой, насекомыми и грибами, что обеспечивает более длительный срок их службы.

Защита древесных материалов от гниения – одна из важнейших задач современности. Использование хороших защитных средств при тщательной пропитке увеличивает приобретенную биостойкость древесины, тем самым продлевая в несколько раз срок службы сооружений на основе древесины.

Наиболее эффективным, а значит, и наиболее применимым методом защиты древесины от внешних воздействий является пропитка – введение в древесину веществ (защитных средств), придающих ей специальные, ранее отсутствовавшие свойства.

На сегодняшний день известно много различных антисептиков, но, несмотря на это, проблема эффективной защиты и сохранения древесины и деревянных конструкций остается актуальной. Для антисептирования древесины применяется широкий спектр эффективных импортных синтетических консервантов и/или фунгицидов, как правило, на основе меди, бора, хлора и фенолов.

Однако из-за возникающих проблем, связанных с экологией, многие из этих защитных веществ были запрещены.

На данный момент перед современной наукой стоит вопрос о необходимости разработки натуральных нетоксичных альтернативных средств защиты древесины.

Поскольку для роста грибов, которые разрушают древесину, необходимо присутствие воды, одним из методов защиты является использование природных масел, смол и восков растительного или животного происхождения с целью защиты древесины от разрушительного воздействия влаги.

Еще одним способом защиты древесины считается применение природных соединений с биоцидными свойствами. Противогрибковые свойства различных растительных экстрактов делают их интересными еще и как потенциальный источник природных веществ, которые могут использоваться в качестве альтернативных консервантов древесины против гниения. Высокая доступность растительного материала в целом и потенциальная возможность применения

промышленных отходов от переработки различных культур могут повысить экономическую жизнеспособность всего процесса их получения, что позволит потенциально широко использовать консерванты для растений в деревообрабатывающей промышленности.

Эфирные масла – это натуральные смеси летучих вторичных метаболитов различных растений, которые можно получить из сырого растительного материала путем дистилляции, механического прессования или экстракции с добавлением различных растворителей. Они содержат множество химических соединений, которые отвечают за характерный аромат определенных растений, из которых они получены. Основными ингредиентами являются терпены, включая спирты, альдегиды, углеводороды, простые эфиры и кетоны, с доказанной биологической активностью – антиоксидантной, антибактериальной и противогрибковой.

В настоящее время Республика Беларусь и страны ЕАЭС обладают большими запасами отечественного терпеноидного сырья, на основе которого возможно создание импортозамещающих биоцидных составов.

Разработка рецептур и технологий новых биоцидных составов на основе отечественного возобновляемого терпеноидного сырья и установление закономерности повышения биоцидных свойств продуктов помогут в создании обладающих высокой фунгицидной, бактерицидной активностью, нетоксичных, с длительным сроком хранения составов различного назначения. Это позволит снизить себестоимость продукции и будет способствовать импортозамещению в период действия санкций стран Европейского Союза в отношении стран ЕАЭС. Поэтому актуальными являются научные и патентные исследования, посвященные разработке эффективных биоцидных составов на основе терпеноидного сырья.

С древних времен сосновая живица широко применялась в лечении животных и людей. Однако глубокое изучение ее целительных свойств никогда не проводилось. Уникальные свойства живицы легли в основу использования ее в качестве компонента лечебных паст, мазей, химиотерапевтических средств антибактериального и противопаразитарного действия [1].

Согласно исследованию [1], изучена биоцидная активность биологически активной субстанции из сосновой живицы. В качестве тест-объектов для оценки антибактериальных свойств водной суспензии живицы использовались тест-культуры следующих микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Salmonella enterica*, *Streptococcus pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas*

*aeruginosa*, а для оценки биоцидной активности – тест-культуры свободноживущей инфузории-туфельки *Paramecium caudatum*. Установлено, что биологически активная субстанция на основе сосновой живицы оказывает выраженное антибактериальное действие в 50%-ной концентрации в отношении всех тестируемых микроорганизмов и выраженное биоцидное действие. Инфузория-туфелька *Paramecium caudatum* может быть использована в качестве недорогого, удобного тест-объекта для оценки биоцидного действия водной суспензии сосновой живицы.

Биологическая роль сосновой живицы – защита обнаженных срезов тканей дерева от высыхания и проникновения грибков, бактерий и насекомых [2]. Однако в чистом виде этот природный продукт не может полноценно использоваться для защиты деловой древесины из-за своих физико-химических свойств. Поэтому целесообразно разделять его на терпентин, канифоль и скипидар с последующим их химическим модифицированием для получения эффективных биоцидов.

Наличие в живице смоляных кислот, содержащих карбоксильные группы и системы сопряженных двойных связей, присутствие би- и моноциклических терпеновых углеводородов, способных к изомеризации, дают возможность получить разнообразные продукты для нужд промышленности стран ЕАЭС.

В настоящее время мировой объем добычи живицы составляет около 1 млн т в год.

Разработан биоцидный состав [3] для защиты от грибов и бактерий, который состоял из смеси соли органической кислоты (олеиновой, абиетиновой) с фунгицидным металлом (Mn, Co, Ni, Cu или Zn) и органическим фунгицидом  $C_6Cl_5OH$ .

Известен состав для пропитки древесины [4], содержащий растворимую часть (например, смесь 5–15%  $CuO$  и 85–95% канифоли) и органический растворитель (например, скипидар) в соотношении 3 : 3.

Для защиты древесины от разрушения предложены составы [5], содержащие: масла или синтетические смолы (сосновое масло с добавлением абиетиновой смолы, алкидных смол) – 5–50 мас. %, пигменты (окись железа или газовая сажа), соединения биоцидного действия (пентахлорфенол) – 1–10 мас. %, нефтяной растворитель или смеси растворителей (уайт-спирит, скипидар) – 40–85 мас. %.

Разработан фунгицидный состав [6], содержащий в качестве активного компонента амид дегидроабиетиновой кислоты, где  $R = NH_2$ . Амид получали из дегидроабиетиновой кислоты, которую выделяли из реакционной смеси, полученной при

диспропорционировании живичной или экстракционной канифоли.

Фунгицидный состав [7], применяющийся для обработки древесных материалов, содержит: модифицированную аминокислотами соединениями канифоль – 59–62 мас. %, церезин – 1,5–5,0 мас. %, каучук синтетический – 1,25–2,50 мас. %, ТЭА – 0,5–2,0 мас. %, масло минеральное – остальное.

Авторами [8] предложены препараты, содержащие в качестве активного компонента оловянные соли дегидроабетиновой кислоты.

Проведены исследования [9] производных смоляных кислот (СК), модифицированных окисью меди или цинка. Сосновую смолу нагревали с оксидами или карбонатами меди и цинка при  $(78 \pm 1)^\circ\text{C}$  с добавлением бензола для увеличения скорости реакции.

Получены производные абетиновой кислоты [10] для использования в качестве фунгицидов (где  $R = -H, -OH, \text{ацил-}, \text{ацил-оксигруппа}$ ).

Разработан состав с фунгицидными свойствами для защиты древесины [11], содержащий: 55–70 мас. % канифоли, модифицированной малеиновым ангидридом (МА), фумаровой кислотой или глицерином; 5–10 мас. % петролатума; 2–5 мас. % синтетического или натурального каучука; 2–5 мас. % вещества, обладающего бактерицидным действием; растворитель (минеральные или растительные масла, спирты, перхлорэтилен) – остальное.

Авторами предложен состав для защиты дерева и металлов [12], который содержал лаковую основу, амид канифоли и растворитель.

В статье [13] отражены вопросы синтеза биологически активных веществ на базе СК древесины. Путем введения в молекулы СК новых фунгицидных групп синтезированы бактерицидные и фунгицидные соединения (сложные эфиры, имиды).

В качестве бактерицидных и фунгицидных средств в статье [14] предлагалось использование природных веществ (сосновая живица), обладающих рядом экологических преимуществ по сравнению с синтетическими. Они малотоксичны или совсем безвредны для живых организмов (животных и человека).

Известен способ получения СК, содержащих олово [15], путем обработки живичной канифоли в расплаве при  $150\text{--}180^\circ\text{C}$  соединениями олова  $R_3\text{SnOSnR}_3$  (где  $R$  – этил, бутил, фенил). Продукт обладал фунгицидной активностью.

Изобретение [16] относится к области производства защитных и антикоррозионных материалов, получаемых путем пропитки и предназначенных для защиты металлических кабельных оболочек от коррозии и механических повреждений. Обеспечение равномерной пропитки,

улучшение антисептических свойств достигается тем, что бумага-основа пропитывается раствором нафтената меди или продукта конденсации полиэтиленполиамин со смоляными кислотами или синтетическими жирными кислотами в минеральном масле и битумом при определенном соотношении компонентов (в мас. %), при этом сначала осуществляется пропитка бумаги раствором антисептика в минеральном масле с нанесением поверх битума. В качестве смоляных кислот может использоваться канифоль, а в качестве минерального масла – кабельное масло. Получаемый материал имеет равномерную пропитку всех слоев бумаги-основы антисептическим составом и битумом, технологичен и обладает повышенными антисептическими свойствами.

Изобретение [17] относится к фунгицидным составам. Состав содержит компоненты при следующих соотношениях: действующее вещество из класса азолов – 1–6 мас. %, комбинацию неионогенного и анионоактивного поверхностно-активных веществ – соответственно 13–22 и 18–27 мас. % и органический растворитель – остальное. Действующее вещество представляет собой тебуконазол, или беномил, или их смесь. В качестве анионоактивного поверхностно-активного вещества используют абетиновую кислоту, или абиеат кальция, или абиеат магния, или канифоль, или резинат кальция, или резинат магния, или нитрил абетиновой кислоты, или амид абетиновой кислоты, или триэтаноламин абетиновой кислоты, или левопимаровую кислоту. Органический растворитель преимущественно является ароматическим. Состав представлен в форме эмульгирующего концентрата. Обеспечивается повышение дисперсности и устойчивости рабочей жидкости, увеличение фунгицидной активности состава и повышение урожайности.

Предлагается средство для дезинфекции [18], включающее девятиводный метасиликат и воду, отличающееся тем, что дополнительно содержит канифоль и терпеновые масла при следующем соотношении компонентов: канифоль – 18–24 вес. %; терпеновые масла – 20–30 вес. %; девятиводный метасиликат натрия – 8–15 вес. %; вода – остальное.

Показана целесообразность использования в составе антисептических средств для защиты целлюлозосодержащей продукции в виде канатной пряжи и древесины, модифицированной диаминами канифоли. Анализ качественного и количественного состава образцов канифоли, обоснованно проведенный методом ядерного магнитного резонанса, показал, что модификации возможно подвергать как основную живичную, так и диспропорционированную канифоль.

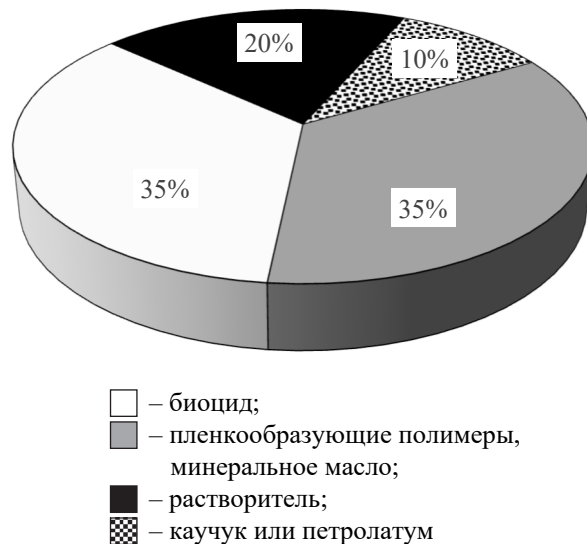
Установлено, что в качестве модификаторов канифоли из ряда диаминов целесообразно применять диэтилентриамин и гексаметилендиамин. При этом реакцию необходимо проводить при температуре  $(190 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение от 3 до 6 ч с осуществлением периодического контроля по кислотному числу. Эффективность модификации подтверждают результаты анализа ЯМР-спектров в области ароматических и олефиновых сигналов. Антибактериальные составы с использованием модифицированной вышеназванными диаминами канифоли подавили рост спор гриба *Aspergillus niger*, отличающегося повышенной устойчивостью к действию антисептиков, при концентрации их в вакуумном дистилляте, равной 12,5%, в сравнении с контрольным образцом антисептика (промышленным нафтенатом меди), проявившего фунгицидные свойства при концентрации 15% и выше. Установлено, что оптимальное соотношение в антисептических средствах модифицированной канифоли составляет 25–30 мас. % при использовании в качестве пленкообразователя битума или алкилфенолформальдегидной смолы, а в качестве растворителя – скипидара или ксилола. Это позволило обеспечить защиту целлюлозы канатной пряжи и древесины от плесневых, деревоокрашивающих и дереворазрушающих грибов, что подтверждено испытаниями, проведенными в соответствии с ГОСТ 30028.4–2006, ГОСТ 16712–1995. Высказаны рекомендации к промышленному внедрению антисептических средств для защиты целлюлозосодержащей продукции в виде канатной пряжи и древесины, модифицированной диэтилентриамином и гексаметилендиамином канифоли [19–21].

Амиды канифоли могут быть использованы в строительных и упаковочных материалах, обладающих биоцидными свойствами [22, 23].

### Список литературы

1. Изучение антибактериальных и биоцидных свойств сосновой живицы / П. А. Красочко [и др.] // Сборник научных трудов Краснодарского научного центра по зоотехнии и ветеринарии. 2021. Т. 10, № 1. С. 24–29.
2. Опыты создания инсектоакарицидных ветеринарных препаратов на основе сосновой живицы / В. П. Короткий [и др.] // Труды Санкт-Петербургского научно-исследовательского института лесного хозяйства. СПб., 2010. Вып. 2 (22). С. 97–103.
3. Biocidal compositus: pat. FR 1182281 / Lehureau Jean. Publ. date 24.06.1959.
4. Состав для пропитки древесины: а. с. SU 537814 / М. В. Струнов, М. Д. Завьялова. Оpubл. 05.12.1976.
5. Compositions biocides pour la protection du bois: pat. FR 2251417 / J. Mocotte. Publ. date 13.06.1975.
6. Fungicide means: pat. JP 67-17806 / Kine Masato, Takigava Masao, Fujii Riyoudi, Ishihara Kouichi. Publ. date 20.02.1982.
7. Инсектицидный и фунгицидный состав: а. с. SU 109929 / А. Я. Прикуле. Оpubл. 29.09.1983.
8. Resin acid-tin composite material and insecticide containing it: application JP 58140091 / Kine Masato, Takigava Masao, Fujii Riyoudi, Ishihara Kouichi, Shimotori Hitoshi, Shiraiishi Shirai. Publ. date 19.08.1983.
9. Rathor A. R. S., Tewari M. C. A note on the development of copper and zinc preservative // Holzverwert. 1983. No. 6. P. 134–135.
10. Rathor A. R. S., Tewari M. C. Preliminary studies on the development of wood preservative from chir // Timber Dev. Assoc. India. 1982. No. 2. P. 21–23.

Выполненный анализ исследуемых рецептов биоцидных композиций позволил предложить их обобщенный групповой состав (см. рисунок), включающий полный набор необходимых компонентов. Все они находятся в расплавленном состоянии или в виде раствора.



Графическое изображение обобщенного группового состава биоцидной композиции

**Заключение.** Таким образом, проведенные исследования показали, что использование химического модифицирования открывает возможность получения широкого спектра различных биоцидов на основе отечественной канифоли для защиты целлюлозосодержащих материалов от биологических повреждений, что решит вопрос импортозамещения в этом направлении.

11. Fungicides for agriculture: application JP 57-88102 / Kine Masato, Takigava Masao, Fujii Riyoudi, Ishihara Kouichi, Shimotori Hitoshi, Shiraishi Shirai. Publ. date 18.10.1983.
12. Insecticides for protection of wood and metals: application JP 54-76826 / Kine Masato, Takigava Masao, Fujii Riyoudi, Ishihara Kouichi, Shimotori Hitoshi, Shiraishi Shirai. Publ. date 19.06.1979.
13. Калниньш А. Я., Зандерсон Я. Г., Свикле Д. Я. Синтез биологически активных веществ на базе смоляных кислот древесины // Latv PSR Zinatnu Akad vestis. 1979. № 3. С. 108–109.
14. Клинггауф Ф. Природные вещества в комплексной защите от бактерий // Аграрная наука. 1995. № 4. С. 41–42.
15. Способ получения соединений смоляных кислот с оловом, проявляющих микробиологическую активность: пат. RU 2030418 / Б. А. Радбиль, Т. В. Захарова, Е. М. Федяшева, Е. А. Баркина, В. Г. Цветкова. Оpubл. 10.03.1995.
16. Битумсодержащий материал для защиты кабелей: пат. RU 2131445C1 / Г. П. Макиенко, И. Б. Пешков, И. А. Сусоров, В. К. Барсуков. Оpubл. 10.06.1999.
17. Фунгицидный состав: пат. RU 2573375C1 / Г. К. Земченкова, В. М. Кузнецов, А. М. Колбин, Н. А. Гарифуллина. Оpubл. 20.01.2016.
18. Средство для дезинфекции: пат. RU 97105318A / Е. И. Заживихина, С. А. Маркова, С. Н. Смирнова, К. С. Сошитов, Д. Я. Клейменов, К. Н. Блинова. Оpubл. 20.02.1999.
19. Оценка антисептических свойств составов на основе канифоли / А. Ю. Бовтрель [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 1, Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. 2020. № 2 (234). С. 244–253.
20. Способ получения фунгицидной добавки: пат. ВУ 15028 / Н. В. Пучкова, В. Н. Данишевский, В. В. Мулярчик, Ю. Н. Жидков, В. Е. Агабеков, Ю. В. Дуко, А. Ю. Ключев. Оpubл. 30.04.2011.
21. Фунгицидный состав для пропитки древесины: пат. ВУ 16154 / Н. В. Пучкова, В. Н. Данишевский, Ю. В. Дуко, В. Е. Агабеков, В. В. Мулярчик, А. Ю. Ключев, Ю. Н. Жидков. Оpubл. 30.08.2012.
22. О применении активных упаковочных материалов с бактерицидными свойствами / В. В. Кузьмич [и др.] // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. Химия и химические технологии. 2017. № 1–2. С. 68–71.
23. Разработка экологических антисептиков с высокой фунгицидной активностью для строительных материалов / В. В. Кузьмич [и др.] // Информационные технологии в политических, социально-экономических и технических системах: материалы науч.-практ. конф., Минск, 22 апр. 2022 г. Минск, 2022. С. 271–274.

## References

1. Krasochko P. A., Frost D. N., Ponaskov M. A., Gorelova O. N., Filiv S. V., Chernykh O. Yu., Krivonos R. A. Study of antibacterial and biocidal properties of pine resin. *Sbornik nauchnykh trudov Krasnodarskogo nauchnogo tsentra po zootehnii i veterinarii* [Collection of scientific papers of the Krasnodar Scientific Center for Animal Science and Veterinary Medicine], 2021, vol. 10, no. 1, pp. 24–29 (In Russian).
2. Korotkiy V. P., Kordumova O. F., Turubanov A. I., Bogdanovich N. I. Experience in creating insecticide-acaricide veterinary preparations based on pine oleoresin. *Trudy Sankt-Peterburgskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta lesnogo khozyaystva* [Proceedings of the St. Petersburg Research Institute of Forestry], 2010, issue 2 (22), pp. 97–103 (In Russian).
3. Lehureau Jean. Biocidal compositus. Patent FR 1182281, 1959.
4. Strunov M. V., Zav'yalova M. D. Composition for wood impregnation. Copyright certificate SU 537814, 1976 (In Russian).
5. Mocotte J. Compositions biocides pour la protection du bois. Patent FR 2251417, 1975.
6. Masato Kine, Masao Takigava, Riyoudi Fujii, Kouichi Ishihara. Fungicide means. Patent JP 67-17806, 1982.
7. Prikule A. Ya. Insecticidal and fungicidal composition. Copyright certificate SU 109929, 1983 (In Russian).
8. Masato Kine, Masao Takigava, Riyoudi Fujii, Kouichi Ishihara, Hitoshi Shimotori, Shirai Shiraishi. Resin acid-tin composite material and insecticide containing it. Application JP 58140091, 1983.
9. Rathor A. R. S., Tewari M. C. A note on the development of copper and zinc preservative. *Holzverwert*, 1983, no. 6, pp. 134–135.
10. Rathor A. R. S., Tewari M. C. Preliminary studies on the development of wood preservative from chir. *Timber Dev. Assoc. India*, 1982, no. 2, pp. 21–23.
11. Masato Kine, Masao Takigava, Riyoudi Fujii, Kouichi Ishihara, Hitoshi Shimotori, Shirai Shiraishi. Fungicides for agriculture. Application JP 57-88102, 1983.
12. Masato Kine, Masao Takigava, Riyoudi Fujii, Kouichi Ishihara, Hitoshi Shimotori, Shirai Shiraishi. Insecticides for protection of wood and metals. Application JP 54-76826, 1979.



13. Kalnins A. Ya., Zanderson Ya. G., Svikle D. Ya. Synthesis of biologically active substances based on resin acids of wood. *Latv PSR Zinatnu Akad vestis*, 1979, no. 3, pp. 108–109 (In Russian).
14. Klingauf F. Natural substances in complex protection against bacteria. *Agrarnaya nauka* [Agrarian science], 1995, no. 4, pp. 41–42 (In Russian).
15. Radbil B. A., Zakharova T. V., Fedyasheva E. M., Barkina E. A., Tsvetkova V. G. Method for obtaining compounds of resin acids with tin, showing microbiological activity. Patent RU 2030418, 1995 (In Russian).
16. Makiyenko G. P., Peshkov I. B., Susorov I. A., Barsukov V. K. Cable-protection bitumen material. Patent RU 2131445C1, 1999 (In Russian).
17. Zemchenkova G. K., Kuznetsov V. M., Kolbin A. M., Garifullina N. A. Fungicidal composition. Patent RU 2573375C1, 2016 (In Russian).
18. Zazhivikhina E. I., Markova S. A., Smirnova S. N., Soshitov K. S., Kleymentov D. Ya., Blinova K. N. Disinfection product. Patent RU 97105318A, 1999 (In Russian).
19. Bovtrel A. Yu., Bozhelko I. K., Klyuev A. Yu., Skakovsky E. D., Dubodelova E. V. Evaluation of the antiseptic properties of rosin-based formulations. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 1, Forestry. Nature Management. Processing of Renewable Resources, 2020, no. 2 (234), pp. 244–253 (In Russian).
20. Puchkova N. V., Danishevskiy V. N., Mulyarchik V. V., Zhidkov Yu. N., Agabekov V. Ye., Duko Yu. V., Klyuev A. Yu. A method of obtaining a fungicidal additive. Patent BY 15028, 2011 (In Russian).
21. Puchkova N. V., Danishevskiy V. N., Duko Yu. V., Agabekov V. Ye., Mulyarchik V. V., Klyuev A. Yu., Zhidkov Yu. N. Fungicidal composition for wood impregnation. Patent BY 16154, 2012 (In Russian).
22. Kuzmich V. V., Kozlov N. G., Poganin Yu. S., Karpunin I. I., Balabanov O. V., Klyuev A. Yu. On the use of active packaging materials with bactericidal properties. *Zhurnal nauchnykh publikatsiy aspirantov i doktorantov. Khimiya i khimicheskiye tekhnologii* [Journal of scientific publications of graduate students and doctoral students. Chemistry and chemical technologies], 2017, no. 1–2, pp. 68–71 (In Russian).
23. Kuzmich V. V., Karpunin I. I., Kozlov N. G., Pichugina A. A. Development of ecological antiseptics with high fungicidal activity for building materials. *Informatsionnyye tekhnologii v politicheskikh, sotsial'no-ekonomicheskikh i tekhnicheskikh sistemakh: materialy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Information technologies in political, socio-economic and technical systems: materials of the scientific and practical conference]. Minsk, 2022, pp. 271–274 (In Russian).

### Информация об авторах

**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: andrey\_kluev\_bstu@mail.ru

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

**Мазало Надежда Александровна** – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mazalo@belstu.by

### Information about the authors

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

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

**Mazalo Nadezhda Aleksandrovna** – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mazalo@belstu.by

Поступила 19.05.2023

УДК 666.295.016.5

**И. А. Левицкий, М. В. Дяденко, Д. В. Кучерова**  
Белорусский государственный технологический университет  
**СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ  
БИОЦИДНЫХ ГЛАЗУРЕЙ**

Приведены результаты исследований по синтезу молибденсодержащих глазурных покрытий, обладающих антибактериальными свойствами и применяемых в производстве керамических плиток.

Исследована поликомпонентная сырьевая композиция, включающая стеклофритту системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , доломит и оксид молибдена при постоянном содержании полевого шпата, кварцевого песка, глины огнеупорной и каолина.

Белые глушеные глазурные покрытия получены однократным обжигом при температуре  $(1180 \pm 5)^\circ\text{C}$  и продолжительности  $(55 \pm 2)$  мин.

Установлены зависимости свойств покрытий от технологических факторов (степень помола, температурно-временные режимы и др.). Изучены декоративные характеристики полученных покрытий, их физико-химические свойства во взаимосвязи со структурой и фазовым составом. Определена антибактериальная активность покрытий в отношении тест-штаммов *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538. Исследованы фазовые переходы в глазурных сырьевых смесях при их термообработке. Изучены особенности формирования структуры покрытий методом ИК-спектроскопии. Установлен фазовый состав и микроструктура глазурей. Определена возможность применения  $\text{MoO}_3$  для синтеза глушеных глазурных биоцидных покрытий для керамических плиток.

**Ключевые слова:** антибактериальная активность, полуфриттованная глазурь, блеск, белизна, температурный коэффициент линейного расширения, термостойкость, химическая устойчивость, износостойкость, растекаемость.

**Для цитирования:** Левицкий И. А., Дяденко М. В., Кучерова Д. В. Свойства и структура молибденсодержащих биоцидных глазурей // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 57–64. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-8.

**I. A. Levitskii, M. V. Dyadenko, D. V. Kucherova**  
Belarusian State Technological University  
**PROPERTIES AND STRUCTURE OF MOLYBDENUM-CONTAINING  
BIOCIDAL GLAZES**

The results of studies on the synthesis of molybdenum-containing glaze coatings with antibacterial properties used in the production of ceramic tiles are presented.

A multicomponent raw material composition system was studied, including glass frit of the  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system, dolomite and molybdenum oxide with a constant content of feldspar, quartz sand, refractory clay and kaolin.

White muffled glaze coatings were obtained by single firing at a temperature of  $(1180 \pm 5)^\circ\text{C}$  and a duration of  $(55 \pm 2)$  minutes.

The dependences of the coating properties on technological factors (degree of grinding, temperature-time condition, etc.) are established. The decorative characteristics of the obtained coatings, their physico-chemical properties in relation to the structure and phase composition are investigated. The antibacterial activity of the coatings against the test strains *Escherichia coli* ATCC 8739 and *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 was determined. Phase transitions in glaze raw mixtures during their heat treatment are investigated. The features of the formation of the coating structure by IR spectroscopy are studied. The phase composition and microstructure of the glazes are determined. The possibility of using  $\text{MoO}_3$  for the synthesis of silenced glaze biocidal coatings for porcelain stoneware has been established.

**Keywords:** antibacterial activity, semi-coated glaze, gloss, whiteness, temperature coefficient of linear expansion, heat resistance, chemical resistance, wear resistance, spreadability.

**For citation:** Levitskii I. A., Dyadenko M. V., Kucherova D. V. Properties and structure of molybdenum-containing biocide glazes. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 57–64. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-8 (In Russian).

**Введение.** Проблема повышения биоцидности и биостойкости предметов быта, строительных и облицовочных материалов, используемых в жилых и производственных помещениях, является исключительно актуальной.

Один из способов защиты от патогенных бактерий – разработка конкурентоспособных защитно-декоративных силикатных материалов, в том числе стеклопокрытий с биоцидными функциями для керамических плиток, с целью их применения в учреждениях здравоохранения, детских дошкольных и учебных заведениях, фармацевтической и пищевой промышленности, спортивных сооружениях и др.

При устройстве полов и облицовке стен керамической плиткой развиваются патогенные микроорганизмы, которые образуют опасную для здоровья человека биопленку, выдерживающую действие обычных дезинфицирующих средств [1].

Ряд исследований подтверждает наличие антибактериальных свойств у оксидов металлов переменной валентности, в частности по отношению к бактериям *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* [2, 3]. Их антибактериальное действие основано на процессах переноса катионов  $Me^{2+}$  в раствор, содержащий бактерии, а также на окислительном воздействии на их органические структурные составляющие.

Данная работа посвящена исследованию возможности применения  $MoO_3$  в качестве глушителя и антибактериального агента для получения полуфриттованных глазурей для керамических плиток.

Известна антибактериальная активность оксида молибдена  $MoO_3$ , основанная на образовании молибденовой кислоты при воздействии на него воды, что предупреждает рост микробов на поверхности материалов из полимеров и металлов [4]. Антибактериальные действия  $MoO_3$  могут быть объяснены также кислотной поверхностной реакцией высвобождения иона гидроксония [5].

В работе [6] показана высокая антибактериальная активность наночастиц  $MoO_3$ .

Оксид молибдена  $MoO_3$  в стеклах и стекловидных покрытиях выполняет роль плавня и глушителя-кристаллизатора [7]. Уже при низких концентрациях он способен сильно снижать поверхностное натяжение силикатных расплавов, что обеспечивает повышение кроющей способности покрытий.  $MoO_3$  также обеспечивает прочностное сцепление глазури с керамической основой.

Показатель преломления его составляет 3,7, он имеет низкую температуру плавления, равную порядка  $800^\circ C$  [8].

**Основная часть.** В работе исследовались глазурные композиции, содержащие, мас. %: стеклофритту – 20,0–32,5;  $MoO_3$  – 5–15; доломит – 15,0–22,5. Постоянной и преобладающей составляющей был полевой шпат, примерно в одинаковых количествах вводились глинозем, кварцевый песок, глина огнеупорная и каолин мокрого обогащения. Их общее количество составляло 45 мас. % (рис. 1).



Рис. 1. Составы синтезируемых глазурных покрытий

В исследованиях применялась стеклофритта, используемая в производственных условиях ОАО «Керамин», получаемая в оксидной системе  $Na_2O - K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ . Температура ее варки составляет  $1450^\circ C$ , размягчение наблюдается при  $(570 \pm 5)^\circ C$ , стеклофритта рентгеноаморфна.

В качестве электролита использовался триполифосфат натрия в количестве 0,2 мас. % сверх 100%.

Приготовленные мокрым помолком глазурные суспензии характеризовались влажностью 32–38% и остатком на сите № 0063 ( $10\ 085\ отв./см^2$ ) в количестве 0,3–0,5 мас. %. Рабочая плотность составляла 1820–1840  $кг/м^3$ . Суспензии наносили на поверхность высушенного полуфабриката керамической плитки и обжигали в конвейерной роликовой промышленной печи типа FMS-2950 на ОАО «Керамин» при  $(1180 \pm 5)^\circ C$  в течение  $(50 \pm 2)$  мин.

Визуальная оценка качества глазурей показала, что сформированные покрытия характеризовались преимущественно белым цветом и матовой фактурой. При повышенном содержании доломита до 22,5 мас. % наблюдается недостаточная однородность поверхностного слоя глазури, вызванная, очевидно, значительной степенью кристаллизации покрытия.

Глазури подвергались определению их физико-химических свойств в соответствии с требованиями ГОСТ 27180–2019 «Плитки керамические. Методы испытаний» [9] и по общепринятым методикам керамического производства.

Блеск и белизна покрытий измерялись на блеско-белизном фотозлектрическом ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталонов пластинок из черного увиолевого стекла и барита соответственно. Погрешность измерения составляла  $\pm 1\%$ .

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определялся с помощью горизонтального электронного dilatометра DIL 402 PC (Netzsch, Германия) по ГОСТ 10978–1983 «Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения» [10] с погрешностью  $\pm 0,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Микротвердость глазури устанавливалась на приборе Wolpert Wilson (Германия) с погрешностью 1 МПа.

Определение термостойкости покрытий, химической устойчивости, износостойкости и микротвердости велось в соответствии с ГОСТ 27180.

Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии получены с помощью установки DSC 402 F3 (Netzsch, Германия) с погрешностью  $0,1^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовый анализ покрытий проводился на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) при погрешности  $0,5$  град с последующей расшифровкой рентгенограмм.

Микроскопические исследования глазури осуществлялись с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония).

Антибактериальная активность определялась в РУП «Научно-практический центр гигиены» (Минск) в соответствии с ISO 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов».

Исследование гранулометрического состава глазурных суспензий производилось на лазерном дисперсионном анализаторе Analisette 22 (Германия) с точностью до  $\pm 0,001$  мкм.

Разработанные глазурные покрытия должны обеспечивать получение качественной продукции, отвечающей требованиям ГОСТ 13996–2019

«Плитки керамические. Общие технические условия» [11].

В числе исследованных показателей свойств важными являются значения блеска и белизны покрытий. Хотя эти показатели не регламентируются стандартом, однако позволяют оценить декоративно-эстетические свойства глазури и их качественные параметры.

Покрытия исследованной системы характеризуются матовой, бархатистой фактурой, что обеспечивает их противоскользящие свойства. Значения блеска лежат в интервале 13–24%, снижаясь с увеличением содержания  $\text{MoO}_3$ , что может свидетельствовать о возрастании степени кристаллизации покрытий.

Белизна глазури характеризуется высокими показателями (67–79%), которые закономерно увеличиваются с ростом содержания  $\text{MoO}_3$ .

Температурный коэффициент линейного расширения служит одной из важнейших характеристик глазурного состава, обеспечивающей согласование термических свойств керамического черепка и стекловидного покрытия. Так, керамическая основа керамогранита характеризовалась ТКЛР, составляющим  $(72,2–74,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Температурный коэффициент линейного расширения синтезированных глазури находится в интервале значений  $(69,3–85,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , и его зависимость от содержания  $\text{MoO}_3$ , введенного взамен стеклофритты, приведена на рис. 2.

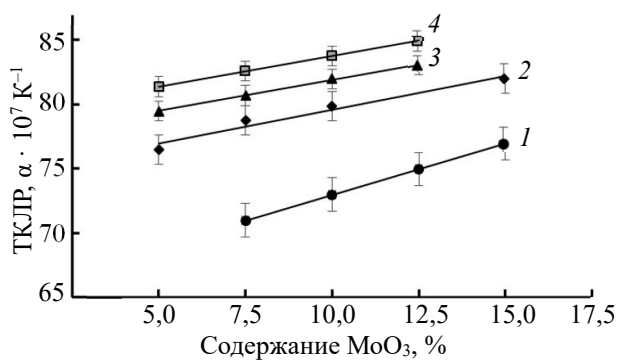


Рис. 2. Зависимость ТКЛР глазурных покрытий от содержания  $\text{MoO}_3$ , введенного взамен стеклофритты, при постоянном содержании доломита: 1 – 15,0%; 2 – 17,5%; 3 – 20,0%; 4 – 22,5%

Как видно из рис. 2, значения ТКЛР синтезированных глазури с ростом содержания  $\text{MoO}_3$ , введенного взамен доломита, незначительно увеличиваются. Более существенно значения ТКЛР покрытия зависят от содержания доломита, имеющего в составе оксиды щелочноземельных металлов, обладающих значительным термическим расширением.

Стеклофритта, значения ТКЛР которой составляют  $62,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , в меньшей степени влияет на термическое расширение глазури.

Известно [7], что значения ТКЛР определяются прочностью и длиной связи между элементами структуры и силой взаимодействия между ними. Увеличение значений ТКЛР свидетельствует о повышении данных параметров структуры.

Микротвердость синтезированных глазурей находится в интервале 4330–5695 МПа, закономерно увеличиваясь с ростом содержания  $\text{MoO}_3$ . Это обусловлено, очевидно, повышением степени кристаллизации покрытий.

Зависимость микротвердости покрытий от содержания  $\text{MoO}_3$ , введенного взамен стеклофритты, при постоянном содержании доломита показана на рис. 3.

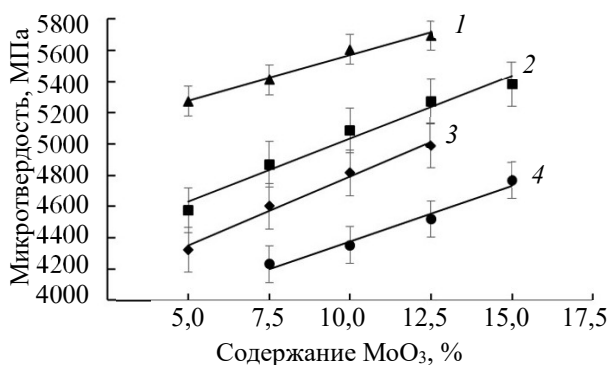


Рис. 3. Зависимость микротвердости глазурных покрытий от содержания  $\text{MoO}_3$ , введенного взамен стеклофритты, при постоянном содержании доломита: 1 – 15,0%; 2 – 17,5%; 3 – 20,0%; 4 – 22,5%

Из рис. 3 следует, что с повышением содержания  $\text{MoO}_3$ , введенного взамен стеклофритты, в составе глазурных покрытий наблюдается увеличение значений их микротвердости. Данный показатель с ростом содержания доломита также увеличивается. Это, видимо, обусловлено степенью кристаллизации покрытий. Известно, что  $\text{MoO}_3$  обладает невысокой твердостью, составляющей 3 по минералогической шкале [8]. Очевидно, что микротвердость синтезированным покрытиям сообщают сформированные при обжиге кристаллические фазы.

Известно, что микротвердость также зависит от прочности связей в структуре покрытий.

Анализом химического состава глазурей установлено, что покрытия, обладающие более высокими значениями микротвердости, характеризуются также повышенным содержанием  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Согласно [12], решающую роль при стеклообразовании играют ковалентные связи, формируемые с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые упрочняют структуру стеклопокрытия в большей степени, чем ионные.

Исследование термостойкости глазурных покрытий показало их соответствие требованиям, предъявляемым ГОСТ 13996.

По износостойкости глазури оптимальных составов относятся к классу 3.

Химическая стойкость покрытий позволила отнести их к классу GA.

Глазури оптимального состава отвечают требованиям ГОСТ 13996 по морозостойкости, а по устойчивости к образованию пятен соответствуют классу А.

Согласно литературным данным [13–16], увеличение дисперсности антибактериальных добавок оказывает существенное влияние на повышение их биоцидных свойств.

В этой связи проведен предварительный мокрый помол оксида молибдена в шаровой мельнице в течение 20 мин с последующим введением в состав глазурной сырьевой композиции в сопоставлении с исходным составом, содержащим оксид квалификации ч.а. Совместный последующий мокрый помол обеих глазурных сырьевых композиций проводился также на протяжении 20 мин. Содержание  $\text{MoO}_3$  в них составляло 7,5 мас. %.

Гранулометрический состав приготовленных глазурных суспензий при влажности 50 мас. % значительно отличается по содержанию частиц, и его показатели приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Гранулометрический состав глазурных суспензий, содержащих исходный и тонкомолотый  $\text{MoO}_3$

| Размер частиц, мкм | Массовое содержание частиц в глазурной суспензии, мас. % |                             |
|--------------------|--|-----------------------------|
|                    | исходный $\text{MoO}_3$                                  | тонкомолотый $\text{MoO}_3$ |
| 0,05–1,00          | 11,26–19,74  | 20,62–25,13                 |
| 1,00–2,00          | 11,03–21,90  | 20,82–25,83                 |
| 2,00–3,00          | 6,65–12,07   | 10,66–17,82                 |
| 3,00–4,00          | 2,83–6,29  | 5,41–12,36                  |
| 4,00–5,00          | 2,86–3,74  | 5,56–18,42                  |
| 5,00–10,00         | 9,77–17,43   | 14,09–20,16                 |
| 10,00–20,00        | 26,44–43,07  | 0,00–3,12                   |
| 20,00–50,00        | 0,05–4,87  | –                           |

Таким образом, глазурные суспензии с использованием предварительного молотого  $\text{MoO}_3$  отличались примерно двухкратным процентным содержанием мелкозернистой фракции размером от 0,05 до 5,00 мкм, а фракция размером от 20 до 50 мкм отсутствовала. Более тонкий помол приводит к дефекту покрытия в виде сборки.

Установлено, что предварительный помол  $\text{MoO}_3$  вызывает изменение некоторых физико-химических и антибактериальных свойств покрытий по сравнению с исходным составом.

Анализ характеристик свойств глазурей исходного и молотого  $\text{MoO}_3$  представлен в табл. 2.

Таблица 2

**Характеристики физико-химических свойств молибденсодержащих глазурей,  
содержащих 7,5 мас. % MoO<sub>3</sub>**

| Показатели                                   | Значения показателей                       |   |
|--|--|---|
|  | исходного MoO <sub>3</sub><br>(без помола) | предварительно<br>молотого MoO <sub>3</sub> |
| Блеск, %                                     | 13   | 23  |
| Белизна, %                                   | 67   | 76  |
| ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  | 73,34                                      | 75,26                                       |
| Микротвердость, МПа                          | 5046                                       | 5607  |
| Термостойкость, °С                           | 150  | 150   |
| Химическая устойчивость, класс               | GA   | GA  |
| Антибактериальная активность к тест-штаммам: |  |   |
| – <i>Escherichia coli</i> ATCC 8739          | 0,04 ± 0,03                                | 0,1 ± 0,1                                   |
| – <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538     | 1,02 ± 0,03                                | 0,4 ± 0,1                                   |

Как следует из табл. 2, повышение степени помола MoO<sub>3</sub> приводит к увеличению значений блеска и белизны покрытий. Несколько возрастают также значения ТКЛР и микротвердости, что может быть вызвано различными типами структуры и фазового состава сформированных глазурных покрытий.

Также в значительной степени снизились показатели антибактериальной активности к штамму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (от 1,02 ± 0,03 до 0,4 ± 0,1) и незначительно возросли к *Escherichia coli* ATCC 8739 (от 0,04 ± 0,03 до 0,1 ± 0,1).

В результате рентгенофазового анализа покрытий установлено, что при использовании MoO<sub>3</sub> без предварительного помола отмечается наличие кристаллических фаз анортита Ca[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>] и оксидов молибдена MoO<sub>3</sub> и MoO<sub>2</sub>.

В случае применения предварительно молотого оксида MoO<sub>3</sub> вследствие повышения его реакционной способности происходит формирование кристаллических фаз анортита и повеллита Ca[MoO<sub>4</sub>]. Причем кристаллическая фаза анортита формируется в процессе наплавления покрытий, а оксиды молибдена и повеллит – при кристаллизации глазурного расплава.

Этим обусловлено изменение значений физико-химических свойств глазурей в зависимости от степени помола MoO<sub>3</sub>.

Кроме того, подтверждено, что бактерицидные свойства покрытий обеспечиваются только наличием оксидов молибдена, присутствующих в покрытии.

Дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) установлены фазовые превращения, наблюдаемые в сырьевых шихтах при термообработке в интервале от 20 до 1200°C для составов, содержащих 5,0; 7,5 и 10,0 мас. % MoO<sub>3</sub> (рис. 4).

Эндотермические эффекты с минимумами при 498,2–509,0°C обусловлены удалением гидроксильной воды из глинистых минералов [17].

Минимумы эндотермических эффектов небольшой интенсивности, характерные для модификационных переходов низкотемпературного кварца в высокотемпературный, наблюдаются в интервале температур 574,3–575,4°C.

Кристаллизационные процессы, обуславливающие формирование низкотемпературного анортита Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], вызваны экзотермическими эффектами с максимумами при 896,2; 900,5 и 917,9°C. Смещение максимумов в сторону более высоких температур наблюдается для составов, характеризующихся более высоким содержанием доломита.

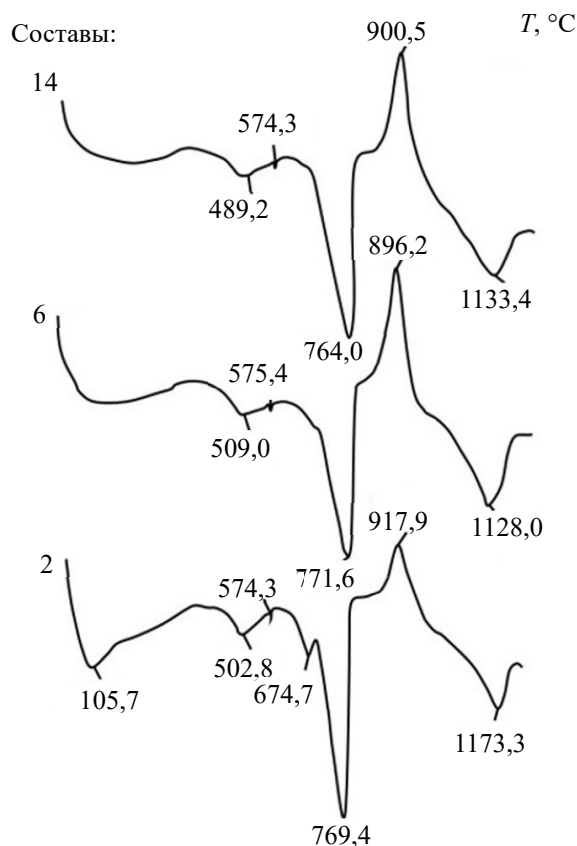


Рис. 4. Кривые ДСК глазурных шихт

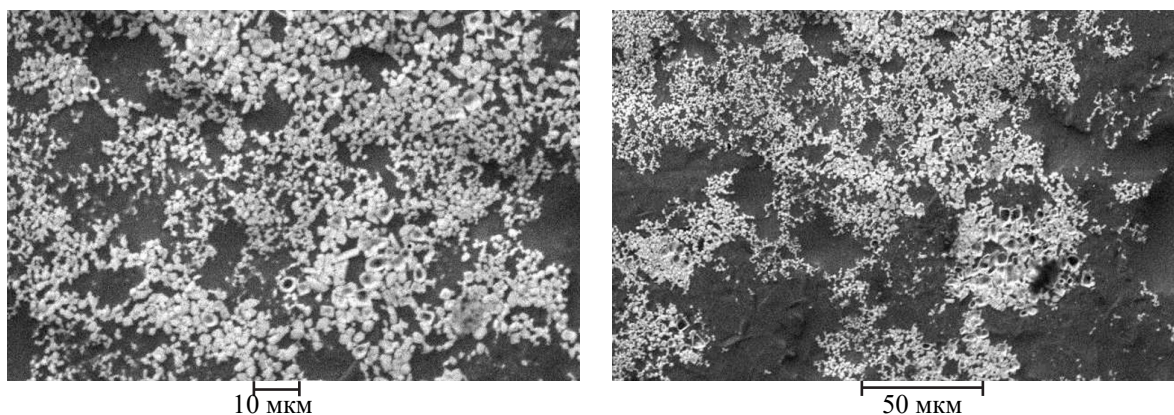


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок глазурного покрытия состава 6

Минимумы эндотермических эффектов на кривых при 1128,0; 1133,0 и 1173,0°C вызваны плавлением глазурных шихт. Рост температуры процесса также связан с повышением в составе шихт доломита и снижением содержания  $\text{MoO}_3$  и фритты.

Исследованием структуры глазурей оптимальных составов 6 и 11 методом ИК-спектроскопии установлены особенности формирования с их интерпретацией [18, 19].

Полоса поглощения малой интенсивности в высокочастотной области спектра при 1395–1410  $\text{cm}^{-1}$  обусловлена присутствием изолированных группировок  $[\text{VO}_3]$ .

При 1162–1165  $\text{cm}^{-1}$  максимум полосы поглощения отвечает валентным ассиметричным колебаниям групп  $[\text{VO}_3]$  в структуре глазури.

Полоса с максимумом при 1140–1144  $\text{cm}^{-1}$  предполагает наличие областей с практически ненарушенными связями, принадлежащими группировкам  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ .

Значительной интенсивности полоса при 1080–1087  $\text{cm}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям групп  $\text{Si} - \text{O}^-$  в структуре глазурного стекла, а при 990–997  $\text{cm}^{-1}$  – группам  $\text{Si}(\text{Al}) - \text{O}^-$ .

Развитый максимум полосы при 580–585  $\text{cm}^{-1}$  обусловлен наличием шестикоординированного алюминия в структуре глазури, а интенсивная полоса поглощения с максимумом при 535  $\text{cm}^{-1}$  характерна деформационным колебаниям групп  $\text{O} - \text{Si}(\text{Al}) - \text{O}$ .

Полоса поглощения с максимумом при 513–518  $\text{cm}^{-1}$  может отражать колебания тригональных групп со связями  $\text{V}^{\text{III}} - \text{O} - \text{V}^{\text{III}}$ , а при 463–465  $\text{cm}^{-1}$  обуславливаться деформационными колебаниями группировок  $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$ , а при 430–432  $\text{cm}^{-1}$  – группировкой  $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$  [18, 19].

Электронно-микроскопические снимки глазури оптимального состава 6, содержащего 7,5 мас. %  $\text{MoO}_3$ , представлены на рис. 5.

Характерной особенностью глазурного покрытия является наличие мелкозернистых кристаллических образований, размеры которых

составляют от 0,8 до 6,0 мкм. Форма кристаллов преимущественно изометрическая. Единичные кристаллы имеют пластинчатую и сферическую форму с размером 6–8 мкм.

**Заключение.** Исследована возможность получения глушенных полуфриттованных глазурных покрытий для керамической плитки с использованием в качестве глушителя оксида молибдена  $\text{MoO}_3$ .

Установлено, что технологический процесс приготовления, нанесения, обжига покрытий может быть обеспечен действующим на предприятиях республики технологическим оборудованием с корректировкой режимов производства.

Полученные глазурные покрытия обеспечивают изготовление качественной продукции, отвечающей требованиям ГОСТ 13996, они обладают антибактериальной активностью в отношении штамма *Staphylococcus aureus* ATCC 6538.

Оптимальное содержание  $\text{MoO}_3$  в составе глазурной суспензии составляет 7,5–10,0 мас. %.

Сформированные покрытия обладают матовой бархатистой поверхностью, обеспечивающей антискользкий эффект.

Введение  $\text{MoO}_3$  в состав исследуемых глазурей обусловило повышение белизны покрытий при снижении значений блеска, а также уменьшение значений температурного коэффициента линейного расширения и повышение микротвердости, что может свидетельствовать об особенностях строения структуры.

Установлено, что дисперсность  $\text{MoO}_3$ , вводимого в состав глазурной суспензии, определяет характер кристаллизации покрытий, формирование их структуры и фазового состава во взаимосвязи с физико-химическими, декоративно-эстетическими характеристиками и антибактериальными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору № X22УЗБ-023.

## Список литературы

1. Vob E., Störch C. Bacteria growth evaluation on different materials // Proc. 20-th International Enamellers Congress. Istanbul, 2005. P. 194–210. DOI: 10.15587/2313-8416.2017.109175.
2. Silver nanoparticles: Environmental and human health impacts / R. A. Khaydarov [et al.] // Nanomaterials: Risk and benefits, series: NATO Science for peace and security, series C: Environment security. Netherlands: Springer, 2009. P. 287–299. DOI: 10.1007/978-1-4020-9491-022.
3. A novel antibacterial coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization / F. Heidenau [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2005. Vol. 16. P. 883–888. DOI: 10.1007/s10856-005-4422-3.
4. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO<sub>3</sub> prevents microbial growth on material surfaces / C. Zollfrank [et al.] // Materials Science and Engineering. 2021. Vol. 32. P. 47–54. DOI: 10.1016/j.msec.2011.09.010.
5. Силикатные и электролитические полимер-оксидные покрытия медицинского назначения / Е. А. Яценко [и др.] // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. № 2. С. 92–101. DOI: 10.17213/0321-2653-2021-2-92-101.
6. Kumar A., Pandey G. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity // American Journal of Applied and Industrial Chemistry. 2017. Vol. 3, no. 3. P. 38–42. DOI: 10.11648/j.ajni.20170304.12.
7. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 352 с.
8. Терельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Молибден и вольфрам. М.: Наука, 1968. 140 с.
9. Плитки керамические. Методы испытаний: ГОСТ 27180–2019. М.: Стройиздатинформ, 2019. 58 с.
10. Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения: ГОСТ 10978–83. М.: Изд-во стандартов, 1983. 10 с.
11. Плитки керамические. Общие технические условия: ГОСТ 13996–2019. М.: Стандартинформ, 2019. 36 с.
12. Мюллер Р. Л. Химические особенности полимерных стеклообразующих веществ и природа стеклообразования // Стеклообразное состояние: тр. 3-го Всесоюз. совещ. Л.: Изд-во Акад. наук СССР. 1960. С. 61–71.
13. Глушенко Н. Н., Богославский О. А., Ольховская И. П. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов // Химическая физика. 2002. Т. 21 (4). С. 79–85.
14. Сравнительное изучение влияния металлов Ag, Zn, Al в виде высокодисперсного порошка и соли на рост *E. coli* / Ю. И. Федоров [и др.] // Изв. АН СССР. Серия биологическая. 1983. № 6. С. 948–950.
15. Антимикробные агенты: пат. RU 2446810 / Н. Н. Глушенко, О. А. Богославская, А. А. Рахметова, Т. П. Алексеева, М. Н. Овсянникова, И. П. Ольховская, И. О. Лейпунский, А. Н. Жигач, Н. С. Дымникова, В. Н. Галашина. Опубл. 10.04.2012.
16. Carboxymethyl chitosan-functionalized magnetic nanoparticles for disruption of biofilms of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* / T. Chen [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. P. 13164–13172. DOI: 10.1021/ie301522w.
17. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова [и др.]. Л.: Недра, 1974. 399 с.
18. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 189 с.
19. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1967. 175 с.

## References

1. Vob E., Störch C. Bacteria growth evaluation on different materials. *Proc. 20-th International Enamellers Congress*. Istanbul, 2005, pp. 194–210. DOI: 10.15587/2313-8416.2017.109175.
2. Khaydarov R. A., Khaydarov R. R., Estrin Y., Evgrafova S., Scheper T., Endres C., Cho S. Y. Silver nanoparticles: Environmental and human health impacts. *Nanomaterials: Risk and benefits, series: NATO Science for peace and security, series C: Environment security*. Netherlands, Springer, 2009, pp. 287–299. DOI: 10.1007/978-1-4020-9491-022.
3. Heidenau F., Mittelmeier W., Detsch R., Haenle M., Stenzel F., Ziegler G., Gollwitzer H. A novel antibacterial coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2005, vol. 16, pp. 883–888. DOI: 10.1007/s10856-005-4422-3.
4. Zollfrank C., Gutbrod K., Wechsler P., Guggenbichler J. P. Antimicrobial activity of transition metal acid MoO<sub>3</sub> prevents microbial growth on material surfaces. *Materials Science and Engineering*, 2021, vol. 32, pp. 47–54. DOI: 10.1016/j.msec.2011.09.010.
5. Yatsenko E. A., Ryabova A. V., Khramenkova A. V., Seredin B. M., Popov V. P., Ariskina D. N., Trofimov S. V., Kirilenko M. A., Kuznecov O. Yu. Silicate and electrolytic polymer-oxide coatings for medical applications. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskkiye nauki* [Bulletin of Higher



Educational Institutions. North Caucasus region. Technical Sciences], 2021, no. 2, pp. 92–101. DOI: 10.17213/0321-2653-2021-2-92-101 (In Russian).

6. Kumar A., Pandey G. Synthesis, characterization, effect of temperature on band gap energy of molybdenum oxide nano rods and their antibacterial activity. *American Journal of Applied and Industrial Chemistry*, 2017, vol. 3, no. 3, pp. 38–42. DOI: 10.11648/j.ajni.20170304.12.

7. Appen A. A. *Khimiya stekla* [Glass chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1970. 352 p. (In Russian).

8. Terel'man F. M., Zvorykin A. Ya. *Molibden i vol'fram* [Molybdenum and tungsten]. Moscow, Nauka Publ., 1968. 140 p. (In Russian).

9. GOST 27180–2019. Tiles are ceramic. Test methods. Moscow, Stroyizdatinform Publ., 2019. 58 p. (In Russian).

10. GOST 10978–83. Inorganic glass and glass-ceramic materials. Method for determining the temperature coefficient of linear expansion. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1983. 10 p. (In Russian).

11. GOST 13996–2019. Tiles are ceramic. General specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2019. 36 p. (In Russian).

12. Myuller R. L. Chemical features of polymeric glass-forming substances and the nature of glass formation. *Stekloobraznoye sostoyaniye: trudy 3-go Vsesoyuznogo soveshchaniya* [Glassy state: Proceedings of the 3rd All-Union meeting]. Leningrad, 1960, pp. 61–71 (In Russian).

13. Glushenko N. N., Bogoslavskiy O. A., Ol'khovskaya I. P. Physical and chemical regularities of the biological action of highly dispersed metal powders. *Khimicheskaya fizika* [Chemical Physics], 2002, vol. 21 (4), pp. 79–85 (In Russian).

14. Fedorov Yu. I., Volodina L. A., Kuzovnikova T. A., Lebedev V. S. Comparative study of the influence of metals Ag, Zn, Al in the form of fine powder and salt on the growth of *E. coli*. *Izvestiya AN SSSR. Seriya biologicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Biological series], 1983, no. 6, pp. 948–950 (In Russian).

15. Glushchenko N. N., Bogoslovskaya O. A., Rakhmetova A. A., Alekseeva T. P., Ovsyannikova M. N., Ol'khovskaya I. P., Leypunskiy I. O., Zhigach A. N., Dymnikova N. S., Galashina V. N. Antimicrobial agents. Patent RU 2446810, 2012 (In Russian).

16. Chen T., Wang R., Xu L. Q., Neoh K. G., Kang E. T. Carboxymethyl chitosan-functionalized magnetic nanoparticles for disruption of biofilms of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, pp. 13164–13172. DOI: 10.1021/ie301522w.

17. Ivanova V. P., Kasatov B. K., Krasavina T. N., Rozinova E. L. *Termicheskiy analiz mineralov i gornykh porod* [Thermal analysis of minerals and rocks]. Leningrad, Nedra Publ., 1974. 399 p. (In Russian).

18. Plyusnina I. I. *Infrakrasnyye spektry silikatov* [Infrared spectra of silicates]. Moscow, Izdatel'stvo MGU Publ., 1967. 189 p. (In Russian).

19. Plyusnina I. I. *Infrakrasnyye spektry mineralov* [Infrared spectra of minerals]. Moscow, Izdatel'stvo MGU Publ., 1967. 175 p. (In Russian).

### Информация об авторах

**Левицкий Иван Адамович** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии стекла и керамики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: levitskii@belstu.by

**Дяденко Михаил Васильевич** – кандидат технических наук, доцент, начальник научно-исследовательской части. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: dyadenko@belstu.by

**Кучерова Дарья Вячеславовна** – соискатель кандидатской степени. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kucherova.11.09@internet.ru

### Information about the authors

**Levitskii Ivan Adamovich** – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Glass and Ceramics Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: levitskii@belstu.by

**Dyadenko Mikhail Vasil'yevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of Research Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyadenko@belstu.by

**Kucherova Dar'ya Vyacheslavovna** – external doctorate student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kucherova.11.09@internet.ru

Поступила 29.06.2023

# БИОТЕХНОЛОГИИ

# BIOTECHNOLOGIES

---

УДК 547.913(476)

**И. С. Черней<sup>1</sup>, В. Т. Чещевик<sup>1</sup>, И. М. Орлов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Полесский государственный университет

<sup>2</sup>ООО «Белхмельагро»

## **КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ *HUMULUS LUPULUS*, КУЛЬТИВИРУЕМЫХ В БЕЛАРУСИ**

Наиболее широко хмель и производные на его основе применяются в медицине и пищевой промышленности. Каждый сорт хмеля имеет специфический состав эфирного масла, который определяет хемотип и экотип хмеля и является основой для оценки качества хмеля.

В работе исследованы выход, качественный и количественный состав эфирного масла из 7 сортов хмеля (Магнум, Геркулес, Сладек, Норден Бревнер, Перле, Шпальтер Селект, Традиционный), произрастающих на территории Беларуси. Выход эфирного масла в зависимости от сорта варьировал в диапазоне 0,4–2,0%. При этом наибольший выход эфирного масла был показан для сорта Магнум (2,053%). Преобладающими компонентами являлись мирцен и гумулен. Каждый сорт хмеля в составе эфирного масла содержал также  $\beta$ -пинен, кариофиллен,  $\alpha$ -кадинен,  $\beta$ -кадинен и гумулен оксид в разных пропорциях. Установлены количественный и качественный состав уникальных компонентов эфирного масла, специфичных для каждого из исследованных сортов хмеля обыкновенного.

**Ключевые слова:** *Humulus lupulus*, эфирное масло, газовая хромато-масс-спектрометрия, Магнум, Геркулес, Сладек, Норден Бревнер, Перле, Шпальтер Селект, Традиционный.

**Для цитирования:** Черней И. С., Чещевик В. Т., Орлов И. М. Компонентный состав эфирного масла различных сортов *Humulus lupulus*, культивируемых в Беларуси // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 65–72. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-9.

**I. S. Chernei<sup>1</sup>, V. T. Cheshchevik<sup>1</sup>, I. M. Orlov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Polessky State University

<sup>2</sup>LLC “Belkhemelagro”

## **COMPONENT COMPOSITION OF ESSENTIAL OIL OF DIFFERENT *HUMULUS LUPULUS* VARIETIES CULTIVATED IN BELARUS**

Hops and their derivatives are most widely used in medicine and the food industry. Each hop variety has a specific composition of essential oils, which determines the chemotype and ecotype of the hop and is the basis for hop quality evaluation.

The yield, qualitative, and component composition of essential oils of seven hop varieties (Magnum, Hercules, Sladek, Northern Brewer, Perle, Spalter Select, and Tradition) growing in Belarus have been studied. The yield of essential oil varied depending on the variety in the range from 0.4 to 2.0%. The highest yield of essential oil was shown for the Magnum variety (2.053%). Myrcene and humulene were the predominant components. Each hop variety also contained  $\beta$ -pinene, caryophyllene,  $\alpha$ -cadinene,  $\beta$ -cadinene and humulene oxide in different proportions in its essential oil composition. The quantitative and qualitative compositions of the unique components of the essential oil specific to each varieties of the common hops studied were established.

**Keywords:** *Humulus lupulus*, essential oil, gas chromatography-mass spectrometry, Magnum, Hercules, Sladek, Northern Brewer, Perle, Spalter Select, Traditional.

**For citation:** Chernei I. S., Cheshchevik V. T., Orlov I. M. Component composition of essential oil of different *Humulus lupulus* varieties cultivated in Belarus. *Proceedings of BSTU, issue 2*,

*Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 65–72. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-9 (In Russian).

**Введение.** *Humulus lupulus* относится к семейству *Cannabaceae*. Это многолетнее вьющееся растение, высота которого достигает от 3 до 6 м, произрастает в умеренном климате Евразии и Северной Америки. Основное применение хмель находит в медицине и пищевой промышленности. Соцветия, а также лупулиновые железы *Humulus lupulus* используются как лекарственное сырье. Его соплодия применяют как в пивоварении, так и в хлебопечении при производстве определенных сортов хлеба и жидких дрожжей.

Согласно статистическим данным организации FAOСТАТ, лидерами по выращиванию хмеля на 2019–2020 гг. являются Германия (47 000 т/год), Чехия (6000 т/год), Польша (3500 т/год), Словения (2700 т/год), Албания (1700 т/год) [1]. Все остальные страны Европы выращивают меньше 500 т/год.

Соплодия хмеля веками применялись в пивоварении из-за их аромата и горечи [2]. В пивоварении культивируемый хмель по соотношению  $\alpha$ -кислот к  $\beta$ -кислотам подразделяют на три основных класса: ароматический, горький и горько-ароматический (двойного назначения) [3]. Для приготовления высококачественного пива используют сорта, относящиеся к ароматическому и горько-ароматическому классам, в то время как сорта горького класса в основном идут на приготовление всевозможных экстрактов.

Каждый сорт хмеля имеет свой типичный состав эфирного масла, который определяет хемотип и экотип и служит для оценки качества хмеля [4]. Вещество, которое формируется на чешуйках соплодия (шишках) и околоцветниках женских шишек, является лупулином, в котором содержится большое количество эфирных масел, придающих пиву своеобразный хмельной аромат [5]. Содержание эфирного масла варьируется в пределах 0,5–3,0% от общего состава высушенного сырья в зависимости от сорта.

Несмотря на типичный компонентный профиль эфирного масла хмеля такие факторы, как географическое положение, климат и агрономическое возделывание, также влияют на состав эфирного масла, потенциально создавая разные профили для образцов хмеля с одним и тем же генотипом [6].

Эфирное масло хмеля обладает многообразным химическим составом, который напрямую зависит от сорта и территории произрастания [7]. Согласно разработанной классификации, все известные эфирные масла хмеля можно разделить на три группы: углеводородные (содержат монотерпены, сесквитерпеновые и алифатические углеводороды), кислородсодержащие (терпеновые,

сесквитерпеновые спирты и другие кислородсодержащие соединения), серосодержащие соединения (тиоэфиры, сульфиды и другие соединения серы). Наиболее распространенными представителями углеводородной группы являются такие соединения, как  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен, мирцен, лимонен и сесквитерпены ( $\alpha$ -гумулен,  $\beta$ -фарнезен,  $\beta$ -кариофиллен,  $\alpha$ - и  $\beta$ -селинен и  $\gamma$ -мууролон). Кислородсодержащая фракция (до 30% всего масла) образуется при созревании, обработке и хранении хмеля. Соединениями кислородсодержащей группы являются линалоол, гераниол, кариофиллен оксид и фарнезол [8].

Наличие летучих органических соединений, в основном терпенов (монотерпенов (мирцена) и сесквитерпенов (гумулена, кариофиллена и  $\beta$ -фарнезена), и нелетучих горьких кислот, включая  $\alpha$ -кислоты (гумулон, когумулон и адгумулон) и  $\beta$ -кислоты (лупулон, колупулон и адлупулон), влияет на биологическую активность хмелепродуктов. Эти горькие кислоты обладают бактериостатическими свойствами, также они ответственны за горький вкус пива, тогда как эфирные масла придают продукту характерный вкус [4].

Другим обширным направлением применения хмеля является его использование в производстве лекарственных препаратов. В медицинских целях компоненты эфирного масла хмеля стимулируют секрецию желудочного сока без повышения кислотности, а также сырье хмеля богато фитострогенами, которые применяются в качестве пищевых добавок женщинами в период менопаузы и гормональных нарушений [8]. Хмель также является мягким седативным средством, которое по активности немного уступает валериане [9]. Сырье хмеля используется в изготовлении известных медицинских препаратов для лечения острых и хронических инфекций мочевыводящих путей и болезней почек (например, «Уролесан»), а также при лечении сердечно-сосудистых заболеваний, неврозов, в качестве седативных препаратов (например, «Валокордин», «Невромед»). Известно, что ряд компонентов эфирного масла, полученного из *Humulus lupulus*, способны взаимодействовать с ферментами, участвующими в развитии диабета II типа и гипертонии [10].

Цель исследования – установить химический состав эфирного масла различных сортов хмеля, произрастающих на территории Беларуси. С одной стороны, это позволит выявить территориальные особенности состава эфирного масла культивируемых у нас сортов. С другой стороны, установленный состав эфирного масла различных сортов хмеля даст возможность

для более точного определения области применения того или иного сорта хмеля в пищевой промышленности.

**Основная часть.** В работе использовано сухое сырье хмеля, выращиваемое ООО «Белхмельагро» (Малоритский район, Брестская область). Предприятием было предоставлено 7 сортов хмеля (Магнум, Перле, Геркулес, Сладек, Норден Бревер, Шпальтер Селект, Традиционный), собранных и заготовленных в августе – сентябре 2021 г. Краткая характеристика данных сортов, согласно Hoplist, приведена в табл. 1 [11].

Получение эфирного масла проводили методом гидроdistилляции с использованием аппарата Клевенджера [12]. В колбу емкостью 1000 см<sup>3</sup> вносили 30 г измельченного в мелкую фракцию сырья и заливали его дистиллированной водой до 2/3 объема. Колбу устанавливали в колбонагреватель. Сконденсированная жидкость, состоящая из воды и мелких капель эфирного масла, спускалась по трубке, находящейся внутри обратного холодильника, и попадала в приемник для сбора эфирного масла. Процесс гидроdistилляции в стадии кипения продолжали не менее 3 ч. Отбор эфирного масла осуществляли с использованием шприца с длинной иглой. Во избежание погрешностей гидроdistилляция проводилась в трехкратном повторении для каждого сорта исследуемого сырья.

Качественный и количественный состав эфирных масел определяли с помощью газового хромато-масс-спектрометра Shimadzu QP2010 посредством электронной ионизации с детектором ионизации MSFID splitter с использованием неполярной капиллярной колонки (30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм, активная фаза Rtx-1MS Restek). Анализ был выполнен при следующем температурном режиме: начальная температура 50°C на протяжении 3 мин, далее температура повышалась на 4°C/мин

до 310°C. Газ-носитель – гелий с постоянным давлением 49,5 кПа, режим инъекции – с расщеплением потока 1/3. Пробоподготовка: эфирное масло объемом 10 мкл смешивали с 1,5 мл ди-хлорметана. Объем пробы эфирного масла, вносимый в газовый хроматограф, составил 1 мкл. Идентификацию компонентов полученных эфирных масел определяли путем сравнения их масс-спектров со спектрами базы данных Wiley и по индексу удержания в колонке [7].

Статистический анализ проводили методами вариационной статистики при помощи однофакторного дисперсионного анализа с последующим попарным сравнением экспериментальных групп данных. Во избежание погрешностей эксперименты выполнялись в трехкратном повторении. Различия между исследованными группами признавались статистически достоверными при  $p < 0,05$ . Результаты представлены как средние арифметические ± стандартная ошибка среднего (SEM). Статистическая обработка проведена с использованием программы статистического анализа GraphPad Prism7.

**Результаты и их обсуждение.** При применении метода гидроdistилляции установлено, что процентный выход эфирного масла хмеля характеризовался сортовой принадлежностью и варьировал от 0,4 до 2,0% (табл. 2).

Наибольший выход эфирного масла наблюдается у сорта Магнум (2,053% в среднем). Это связано с тем, что данный сорт относится к классу горьких сортов. В свою очередь, сорта Геркулес, Норден Бревер и Перле относятся к классу горько-ароматических сортов, и выход эфирного масла в среднем ниже в 3 раза по сравнению с сортом Магнум. Три оставшихся сорта относятся к классу ароматических, и выход эфирного масла по отношению к сорту Магнум в среднем ниже почти в 5 раз.

Таблица 1

Основные характеристики исследуемых сортов *Humulus lupulus*

| Сорт            | Содержание α-кислоты, % | Содержание β-кислоты, % | Класс                | Страна происхождения |
|-----------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|
| Магнум          | 11,0–16,0               | 5,0–7,0                 | Горький              | Германия             |
| Геркулес        | 12,0–17,0               | 4,0–5,5                 | Горько-ароматический |                      |
| Норден Бревер   | 7,0–10,0                | 3,5–5,0                 |                      |                      |
| Перле           | 6,0–10,0                | 2,5–5,0                 |                      |                      |
| Шпальтер Селект | 3,0–6,5                 | 2,5–5,0                 | Ароматический        |                      |
| Традиционный    | 5,0–7,0                 | 4,0–5,0                 |                      |                      |
| Сладек          | 6,0–8,1                 | 4,0–4,6                 |                      | Чехия                |

Данные свидетельствуют о том, что выход эфирного масла у горьких сортов выше, чем у ароматических, что может быть связано с большим количеством лупулина, а также соотносится с классификацией, предложенной другими авторами, где выход эфирного масла у ароматических сортов ниже, чем у горьких [13]. Данную закономерность используют в пивоварении для минимизации испарений эфирного масла и сохранности ароматических соединений, добавляя ароматические сорта хмеля на более поздних стадиях производства пива.

Таблица 2  
Процентный выход эфирного масла разных сортов *Humulus lupulus*

| Сорт            | Процент эфирного масла в сырье |
|-----------------|--------------------------------|
| Магнум          | 2,053 ± 0,128 <sup>б</sup>     |
| Геркулес        | 0,653 ± 0,038 <sup>а</sup>     |
| Норден Бревнер  | 0,653 ± 0,014 <sup>а</sup>     |
| Перле           | 0,688 ± 0,022 <sup>а</sup>     |
| Шпальтер Селект | 0,458 ± 0,011 <sup>а</sup>     |
| Традиционный    | 0,413 ± 0,021 <sup>а,б</sup>   |
| Сладек          | 0,415 ± 0,019 <sup>а,б</sup>   |

Примечание. а –  $p < 0,05$  в отношении к сорту Магнум; б –  $p < 0,05$  в отношении к сорту Перле.

Кроме того, установлено, что эфирное масло из шишек хмеля разных сортов представляет собой сложную смесь, характеризующуюся специфическим количественным и качественным составом. Результат анализа эфирного масла разных сортов хмеля представлен в табл. 3.

В эфирном масле каждого из исследованных сортов хмеля было обнаружено от 12 до 18 компонентов, массовая доля идентификации компонентов составляет 100%. Наименьшее и менее разнообразное содержание компонентов было у эфирного масла сорта Магнум, который характеризовался преобладающим содержанием мирцена и гумулена. Более разнообразный химический состав эфирного масла у хмеля сорта Геркулес, который включал практически все наиболее часто встречающиеся компоненты эфирных масел.

Результаты анализа показали, что в эфирном масле всех исследуемых сортов хмеля наблюдается высокое содержание гумулена (18,1–45,15%), мирцена (25,07–48,97%) и кариофиллена (7,23–13,36%). Также в каждом эфирном масле хмеля в среднем процентном отношении присутствуют следующие компоненты: β-пинен (0,78%), α-кадинен (0,69%), δ-кадинен (1,25%) и гумулен оксид (1,89%). Содержание данных компонентов также наблюдается в сортах хмеля, культивируемых в иных климатогеографических условиях [7].

Содержание в среднем таких компонентов, как 4-деценовая кислота (2,65%) и γ-кадинен

(0,69%), отмечается у всех сортов эфирного масла, за исключением сорта Шпальтер Селект. Компонент 2-ундеканон отсутствует только у эфирного масла сорта Магнум.

С небольшим отличием эфирное масло разных сортов в среднем содержит одинаковые основные компоненты, но также стоит отметить присутствие минорных компонентов, которые могут обладать более значительной биологической активностью, чем основные компоненты. Так, в эфирном масле сорта Магнум наблюдается присутствие компонента геранилизобутират (1,27%), который также впервые был обнаружен в эфирном масле сортов Нагтет (Германия), Каскад (США), Аврора (Словения) и Уилламетт (США) [14].

В эфирном масле сорта Геркулес, в отличие от других сортов, присутствуют такие компоненты, как метилизооктаноат (0,62%), метилноаноат (0,52%) и метиллиноленат (0,78%). Метилизооктаноат был обнаружен в том же количестве в эфирном масле следующих сортов: Кластер и Уилламетт (США), а два оставшихся компонента встречаются у других видов эфиромасличных растений, согласно базе данных LOTUS: Natural Products Online [15].

В эфирном масле сорта Сладек обнаруживаются такие компоненты, как фарнезен (1,07%), азулен (0,33%) и α-бисаболен (0,49%), содержание которых было определено в китайских сортах хмеля Tsingtao, Marco и SA-1, а также в других видах эфиромасличных растений [16].

Сорт Шпальтер Селект содержит в своем эфирном масле ряд специфичных компонентов, в частности 2-нонанон (0,93%), гермакрен (0,68%), аромадендрен (3,36%), β-селинен (2,82%), α-селинен (3,50%) и валентен (2,79%). Стоит отметить, что гермакрен, аромадендрен, α-селинен и β-селинен относятся к сесквитерпенам, которые обладают разнообразной биологической активностью (антимикотической, антиоксидантной, антибактериальной, антинематодной), в том числе могут быть использованы в качестве ароматизаторов [17, 8]. Данные соединения обнаружены в эфирном масле хмеля китайских сортов, а также встречаются в эфирных маслах таких растений, как полынь, перилла, куркума, эвкалипт, и у других видов, согласно базе данных LOTUS: Natural Products Online [15].

В эфирном масле сорта Традиционный отличительными являются два компонента: линалоол (0,39%) и метилоктаноат (0,41%). Метилоктаноат был выявлен в эфирном масле хмеля сорта Нагтет (Германия) и Галенит (США). Также был определен линалоол, который чаще встречается в эфирном масле разных сортов хмеля в виде линалоол оксида (пример, Кластер и Уилламетт (США)) [18].

Таблица 3

Химический состав эфирных масел сортов *Nimulus viridus*, культивируемых на территории Беларуси

| Компоненты                | Регистрационный номер CAS | Магнум | Геркулес | Сладек | Норден Бревер | Перле | Шпальтер Селект | Традиционный |
|---------------------------|---------------------------|--------|----------|--------|---------------|-------|-----------------|--------------|
| $\beta$ -Пинен            | 127-91-3                  | 0,98   | 1,11     | 0,47   | 0,79          | 0,55  | 1,06            | 0,54         |
| Мирцен                    | 123-35-3                  | 48,73  | 37,17    | 25,07  | 48,97         | 28,95 | 39,11           | 33,87        |
| Изоамилбутират            | 2050-01-3                 | 1,14   | 1,51     | —      | 0,62          | 1,00  | —               | 0,72         |
| Метил- $\beta$ -гептеноат | 1745-17-1                 | —      | 0,31     | —      | —             | 0,17  | —               | 0,55         |
| $\alpha$ -Оцимен          | 6874-10-8                 | —      | 0,51     | —      | 0,81          | —     | —               | —            |
| 2-Ундеканон               | 112-12-9                  | —      | 1,52     | 1,36   | 0,75          | 0,62  | 2,82            | 0,84         |
| 2-Нонанон                 | 821-55-6                  | —      | —        | —      | —             | —     | 0,93            | —            |
| Метилзооктаноат           | 2519-37-1                 | —      | 0,62     | —      | —             | —     | —               | —            |
| Линалоол                  | 78-70-6                   | —      | —        | —      | —             | —     | —               | 0,39         |
| Метилоктаноат             | 111-11-5                  | —      | —        | —      | —             | —     | —               | 0,41         |
| Метилноаноат              | 1731-84-6                 | —      | 0,52     | —      | —             | —     | —               | —            |
| Метиллиноленат            | 301-00-8                  | —      | 0,78     | —      | —             | —     | —               | —            |
| 4-Дециловая кислота       | 26303-90-2                | 2,20   | 3,53     | 2,78   | 0,58          | 2,06  | —               | 4,73         |
| $\alpha$ -Копанен         | 3856-25-5                 | —      | —        | —      | 0,37          | 0,47  | —               | —            |
| Кариофиллен               | 87-44-5                   | 8,44   | 9,46     | 8,80   | 9,55          | 13,36 | 7,23            | 10,83        |
| Фарнезен                  | 502-61-4                  | —      | —        | 1,07   | —             | —     | —               | —            |
| Гумулен                   | 6753-98-6                 | 32,93  | 38,07    | 34,90  | 31,96         | 45,15 | 18,10           | 41,48        |
| Гермакрен                 | 15423-57-1                | —      | —        | —      | —             | —     | 0,68            | —            |
| Аромандендрен             | 489-39-4                  | —      | —        | —      | —             | —     | 3,36            | —            |
| $\beta$ -Фарнезен         | 18794-84-8                | —      | —        | 16,04  | 1,35          | 1,45  | 9,85            | —            |
| $\alpha$ -Кадинен         | 23515-88-0                | 0,35   | 0,45     | 0,73   | 0,46          | 0,81  | 1,39            | 0,63         |
| $\beta$ -Селинен          | 17066-67-0                | —      | —        | —      | —             | —     | 2,82            | —            |
| Азулен                    | 22567-17-5                | —      | —        | 0,33   | —             | —     | —               | —            |
| 2-Тридеканон              | 593-08-8                  | —      | 0,37     | 0,45   | —             | —     | —               | —            |
| $\alpha$ -Селинен         | 473-13-2                  | —      | —        | —      | —             | —     | 3,50            | —            |
| Линоленат                 | 463-40-1                  | 1,66   | 1,35     | —      | —             | —     | —               | —            |
| $\gamma$ -Кадинен         | 39029-41-9                | 0,57   | 0,69     | 0,86   | 0,52          | 0,85  | —               | 0,69         |
| Геранилизобутират         | 2345-26-8                 | 1,27   | —        | —      | —             | —     | —               | —            |
| $\delta$ -Кадинен         | 483-76-1                  | 1,19   | 1,30     | 1,31   | 1,04          | 1,62  | 0,86            | 1,42         |
| Валентен                  | 4630-07-3                 | —      | —        | —      | —             | —     | 2,79            | —            |
| Кариофиллен оксид         | 1139-30-6                 | —      | —        | 1,05   | —             | 0,53  | 0,62            | 0,43         |
| Диэтилфталат              | 84-66-2                   | —      | —        | —      | 1,06          | —     | 2,57            | 0,66         |
| Гумулен оксид             | 19888-34-7                | 0,54   | 0,73     | 4,29   | 1,17          | 2,41  | 2,31            | 1,81         |
| $\alpha$ -Бисаболен       | 17627-44-0                | —      | —        | 0,49   | —             | —     | —               | —            |

Таким образом, в результате исследования эфирного масла из различных сортов хмеля, помимо общих хорошо известных компонентов, обнаружены специфичные, характерные только для сортов хмеля, культивируемых на территории Беларуси. Полученные результаты впервые представляют количественный и качественный состав эфирных масел различных сортов хмеля обыкновенного, культивируемых в Беларуси, и могут являться перспективными для последующих их исследований и направлений применения биологической активности эфирных масел *Humulus lupulus*.

**Заключение.** Выход эфирного масла зависит от класса, к которому относится исследуемый сорт хмеля. Так, сорт Магнум, относящийся к горькому классу, имеет максимальный выход эфирного масла, в отличие от других сортов, которые относятся к горько-ароматическому и ароматическому классам хмеля. Влияние класса может быть обусловлено тем, что содержание лупулина в горьких сортах больше по сравнению с ароматическими сортами хмеля.

Преобладающим компонентом эфирного масла хмеля сорта Магнум является мирцен (48,73%), сорта Геркулес – гумулен (38,07%), сорта Сладек – гумулен (34,90%), сорта Норден Бревер – мирцен (48,97%), сорта Перле – гумулен (45,15%), сорта Шпальтер Селект – мирцен (39,11%), сорта Традиционный – гумулен (41,48%).

Каждый сорт в составе эфирного масла содержит:  $\beta$ -пинен, мирцен, кариофиллен, гумулен,  $\alpha$ -кадинен,  $\beta$ -кадинен и гумулен оксид в разном количестве. В то же время к специфическим компонентам эфирных масел сортов хмеля, произрастающих на территории Беларуси, относятся геранилизобутират, метилнонаноат, метиллиноленат, 2-нонанон, гермакрен, аромандрен, валентен, линалоол,  $\alpha$ - и  $\beta$ -селинен. Перспективным является исследование данных специфических компонентов и их биологической активности, так как полученные результаты позволят использовать эти компоненты и эфирное масло в целом как в медицине, так и в пищевой промышленности.

Таким образом, впервые был установлен и проанализирован химический профиль семи сортов эфирного масла *Humulus lupulus*, культивируемых на территории Беларуси. Выполненный анализ может быть использован в качестве простого инструмента для оценки разных хемотипов хмеля, а также для определения области применения того или иного сорта в медицине и пищевой промышленности.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь по гранту «Исследование взаимодействия компонентов эфирного масла *Humulus spp.* с белками биопленки *Candida albicans*» (договор № 93 от 21.03.2023).

### Список литературы

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations. URL: <https://www.fao.org/faostat/en/> (date of access: 20.05.2023).
2. Pharmacological profile of xanthohumol, a prenylated flavonoid from hops (*Humulus lupulus*) / M. Liu [et al.] // *Molecules*. 2015. Vol. 20, no. 1. P. 754–779.
3. Differentiation of aromatic, bittering and dual-purpose commercial hops from their terpenic profiles: An approach involving batch extraction, GC-MS and multivariate analysis / L. M. Duarte [et al.] // *Food Research International*. 2020. Vol. 138. Article 109768.
4. Comparative Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Evaluation of Hop (*Humulus lupulus* L.) Essential Oils and Extracts Obtained Using Different Sample Preparation Methods / M. Ligor [et al.] // *Food Analytical Methods*. 2014. Vol. 7. P. 1433–1442.
5. Characterisation of four popular Polish hop cultivars / M. Leonardi [et al.] // *International Journal of Food Science & Technology*. 2013. Vol. 13. P. 1770–1774.
6. Rutnik K., Knez Hrnčič M., Jože Košir I. Hop Essential Oil: Chemical Composition, Extraction, Analysis, and Applications // *Food Reviews International*. 2021. Vol. 38. P. 529–551.
7. Влияние процесса озонирования на компонентный состав эфирных масел *Artemisia absinthium* и *Humulus lupulus* / И. С. Черней [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 2 (259). С. 182–190.
8. Biologically Active Compounds from Hops and Prospects for Their Use / M. Karabín [et al.] // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2016. Vol. 15, no. 3. P. 542–567.
9. Eyres G., Dufour J.-P. Hop Essential Oil: Analysis, Chemical Composition and Odor Characteristics // *Beer in Health and Disease Prevention*. 2009. Vol. 22. P. 239–254.
10. The hop cones (*Humulus lupulus* L.): Chemical composition, antioxidant properties and molecular docking simulations / G. Kowalska [et al.] // *Journal of Herbal Medicine*. 2022. Vol. 33. Article 100566.
11. Hoplist. URL: <https://www.hoplist.com/> (date of access: 25.05.2023).

12. Семитко И. С. Сравнительная характеристика влияния вида и периода вегетации на объем выделяемого эфирного масла из *Artemisia absinthium* и *Artemisia vulgaris* // Научный потенциал молодежи – будущему Беларуси: материалы XI Международ. молодеж. науч.-практ. конф. В 2 ч. Пинск, 2017. Ч. 1. С. 342–343.

13. Differentiation of aromatic, bittering and dual-purpose commercial hops from their terpenic profiles: An approach involving batch extraction, GC-MS and multivariate analysis / L. M. Duarte [et al.] // *Food Research International*. 2020. Vol. 138. Article 109768.

14. Lam K. C., Nickerson G. B., Deinzer M. L. A rapid solvent extraction method for hop essential oils // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1986. Vol. 34, no. 1. P. 63–66.

15. LOTUS: Natural Products Online. URL: <https://lotus.naturalproducts.net/> (date of access: 21.05.2023).

16. Liu Z., Wang L., Liu Y. Rapid differentiation of Chinese hop varieties (*Humulus lupulus*) using volatile fingerprinting by HS-SPME-GC-MS combined with multivariate statistical analysis // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2018. Vol. 98, no. 10. P. 3758–3766.

17. The Complexity of Sesquiterpene Chemistry Dictates Its Pleiotropic Biologic Effects on Inflammation / N. Arizmendi [et al.] // *Molecules*. 2022. Vol. 27. Article 2450.

18. Direct Thermal Desorption-Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Profiling of Hop (*Humulus lupulus* L.) Essential Oils in Support of Varietal Characterization / S. Eri [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2000. Vol. 48, no. 4. P. 1140–1149.

### References

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Available at: <https://www.fao.org/faostat/en/> (accessed 20.05.2023).

2. Liu M., Hansen P. E., Wang G., Qiu L., Dong J., Yin H., Qian Z., Yang M., Miao J. Pharmacological profile of xanthohumol, a prenylated flavonoid from hops (*Humulus lupulus*). *Molecules*, 2015, vol. 20, no. 1, pp. 754–779.

3. Duarte L. M., Amorim T. L., Grazul R. M., de Oliveira M. A. L. Differentiation of aromatic, bittering and dual-purpose commercial hops from their terpenic profiles: An approach involving batch extraction, GC-MS and multivariate analysis. *Food Research International*, 2020, vol. 138, article 109768.

4. Ligor M., Stankevičius M., Wenda-Piesik A., Obelevičius K., Ragažinskienė O., Stanius Ž., Maruška A., Buszewskiet B. Comparative Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Evaluation of Hop (*Humulus lupulus* L.) Essential Oils and Extracts Obtained Using Different Sample Preparation Methods. *Food Analytical Methods*, 2014, vol. 7, pp. 1433–1442.

5. Leonardi M., Skomra U., Agacka M., Stochmal A., Ambryszewska K. E., Oleszek W., Flamini G., Pistelli L. Characterisation of four popular Polish hop cultivars. *International Journal of Food Science & Technology*, 2013, vol. 13, pp. 1770–1774.

6. Rutnik K., Knez Hrnčič M., Jože Košir I. Hop Essential Oil: Chemical Composition, Extraction, Analysis, and Applications. *Food Reviews International*, 2021, vol. 38, pp. 529–551.

7. Chernei I. S., Bekhter A., Cheshchevik V. T., Smigielski K. Influence of the ozonation process on the composition of essential oils of *Artemisia absinthium* and *Humulus lupulus*. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology, 2022, no. 2 (259), pp. 182–190 (In Russian).

8. Karabın M., Hudcova T., Jelínek L., Dostálek P. Biologically Active Compounds from Hops and Prospects for Their Use. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2016, vol. 15, no. 3, pp. 542–567.

9. Eyres G., Dufour J.-P. Hop Essential Oil: Analysis, Chemical Composition and Odor Characteristics. *Beer in Health and Disease Prevention*, 2009, vol. 22, pp. 239–254.

10. Kowalska G., Bouchentouf S., Kowalski R., Wyrostek J., Pankiewicz U., Mazurek A., Sujka M., Włodarczyk-Stasiak M. The hop cones (*Humulus lupulus* L.): Chemical composition, antioxidant properties and molecular docking simulations. *Journal of Herbal Medicine*, 2022, vol. 33, article 100566.

11. Hoplist. Available at: <https://www.hoplist.com/> (accessed 15.05.2023).

12. Semitko I. S. Comparative characteristics of the influence of the species and the growing season on the amount of essential oil extracted from *Artemisia absinthium* and *Artemisia vulgaris*. *Nauchnyy potentsial molodezhi – budushchemu Belarusi: materialy XI Mezhdunarodnoy molodezhnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [The scientific potential of youth – the future of Belarus: materials of the XI International Youth Scientific and Practical Conference]. Pinsk, 2017, part 1, pp. 342–343 (In Russian).

13. Duarte L. M., Amorim T. L., Grazul R. M., de Oliveira M. A. L. Differentiation of aromatic, bittering and dual-purpose commercial hops from their terpenic profiles: An approach involving batch extraction, GC-MS and multivariate analysis. *Food Research International*, 2020, vol. 138, article 109768.



14. Lam K. C., Nickerson G. B., Deinzer M. L. A rapid solvent extraction method for hop essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1986, vol. 34, no. 1, pp. 63–66.
15. LOTUS: Natural Products Online. Available at: <https://lotus.naturalproducts.net/> (accessed 21.05.2023).
16. Liu Z., Wang L., Liu Y. Rapid differentiation of Chinese hop varieties (*Humulus lupulus*) using volatile fingerprinting by HS-SPME-GC-MS combined with multivariate statistical analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, vol. 98, no. 10, pp. 3758–3766.
17. Arizmendi N., Alam S. B., Azyat K., Makeiff D., Befus A. D., Kulka M. The Complexity of Sesquiterpene Chemistry Dictates Its Pleiotropic Biologic Effects on Inflammation. *Molecules*, 2022, vol. 27, article 2450.
18. Eri S., Khoo B. K., Lech J., Hartman T. G. Direct Thermal Desorption-Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Profiling of Hop (*Humulus lupulus* L.) Essential Oils in Support of Varietal Characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, vol. 48, no. 4, pp. 1140–1149.

#### Информация об авторах

**Черней Ирина Сергеевна** – магистр биологических наук, аспирант. Полесский государственный университет (225710, г. Пинск, ул. Днепровской флотилии, 23, Республика Беларусь). E-mail: semitcko.i@yandex.ru

**Чещевик Виталий Тадеушевич** – кандидат биологических наук, доцент, декан биотехнологического факультета. Полесский государственный университет (225710, г. Пинск, ул. Днепровской флотилии, 23, Республика Беларусь). E-mail: cheshchevik.v@polessu.by

**Орлов Илья Михайлович** – директор. ООО «Белхмельагро» (225911, Брестская обл., Малоритский р-н, д. Замшаны, ул. Советская, 2, Республика Беларусь). E-mail: belhmelagro@tut.by

#### Information about the authors

**Chernei Irina Sergeevna** – Master of Biological Sciences, PhD student. Polessky State University (23, Dneprovskoy flotillii str., 225710, Pinsk, Republic of Belarus). E-mail: semitcko.i@yandex.ru

**Cheshchevik Vitaliy Tadeushevich** – PhD (Biology), Associate Professor, Dean of the Biotechnological Faculty. Polessky State University (23, Dneprovskoy flotillii str., 225710, Pinsk, Republic of Belarus). E-mail: cheshchevik.v@polessu.by

**Orlov Ilya Mikhaylovich** – Director. LLC “Belhmelagro” (2, Sovetskaya str., 225911, Brest region, Maloritsky district, Zamshany village, Republic of Belarus). E-mail: belhmelagro@tut.by

Поступила 15.06.2023

# СОДЕРЖАНИЕ

---

|   |    |
|---|----|
| <b>ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ</b> .....  | 5  |
| <b>Усс Е. П., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С., Кротова О. А., Клюев А. Ю.</b> Свойства эластомерных композиций с новыми заменителями канифоли и наноразмерными модификаторами .....                            | 5  |
| <b>Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В., Люштык А. Ю., Каюшников С. Н., Прокопович Я. М.</b> Исследование технологических свойств эластомерных композиций с комбинациями наполнителей..... | 13 |
| <b>Люштык А. Ю., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В.</b> Вулканизационные свойства эластомерных композиций с кремнекислотными наполнителями .....   | 19 |
| <b>Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мазало Н. А.</b> Способы переработки живицы сосны обыкновенной ( <i>Pinus sylvestris</i> L.) .....   | 26 |
| <b>Ковалева А. А., Кулевец П. С., Левданский А. Э.</b> Исследование факторов, влияющих на процесс флотационного разделения смеси полибутилентерефталата и акрилонитрилбутадиенстирола .....                 | 35 |
| <b>Федарович Е. Г., Левданский А. Э.</b> Теоретическое и экспериментальное исследование процесса грохочения твердых продуктов пиролиза в барабанном грохоте.....  | 42 |
| <b>Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мазало Н. А.</b> Бицидные составы на основе производных канифоли (сообщение 1).....  | 50 |
| <b>Левицкий И. А., Дяденко М. В., Кучерова Д. В.</b> Свойства и структура молибденосодержащих бицидных глазурей.....  | 57 |
| <b>БИОТЕХНОЛОГИИ</b> .....  | 65 |
| <b>Черней И. С., Чещевик В. Т., Орлов И. М.</b> Компонентный состав эфирного масла различных сортов <i>Humulus lupulus</i> , культивируемых в Беларуси .....  | 65 |

# CONTENTS

---

|  |    |
|--|----|
| <b>CHEMICAL ENGINEERING</b> .....  | 5  |
| <b>Uss E. P., Prokopchuk N. R., Shashok Zh. S., Krotova O. A., Klyuev A. Yu.</b> Properties of elastomer compounds with new rosin substitutes and nanosized modifiers .....  | 5  |
| <b>Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V., Lyushtyk A. Yu., Kayushnikov S. N., Prokopovich Ya. M.</b> Investigation of technological properties of elastomer compositions with filler combinations ..... | 13 |
| <b>Lyushtyk A. Yu., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V.</b> Vulcanizing properties of elastomer compositions with silica fillers .....  | 19 |
| <b>Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mazalo N. A.</b> Methods for processing gain pine ( <i>Pinus sylvestris</i> L.) .....  | 26 |
| <b>Kovaleva A. A., Kulevets P. S., Levdanski A. E.</b> Study of factors affecting the process of flotation separation of polybutylene terephthalate and acrylonitrile butadiene styrene mixture .....                        | 35 |
| <b>Fedarovich E. G., Levdanski A. E.</b> Theoretical and experimental study of the process screening of solid pyrolysis products in a drum screen .....  | 42 |
| <b>Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mazalo N. A.</b> Biocidal compositions based on rosin derivatives (message 1) .....  | 50 |
| <b>Levitskii I. A., Dyadenko M. V., Kucherova D. V.</b> Properties and structure of molybdenum-containing biocide glazes .....   | 57 |
| <b>BIOTECHNOLOGIES</b> .....   | 65 |
| <b>Chernei I. S., Cheshchevik V. T., Orlov I. M.</b> Component composition of essential oil of different <i>Humulus lupulus</i> varieteis cultivated in Belarus .....  | 65 |

Редактор *Е. С. Ватечкина*  
Компьютерная верстка *В. А. Маркушевская, П. М. Никитина*  
Корректор *Е. С. Ватечкина*

Подписано в печать 15.08.2023. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 8,7. Уч.-изд. л. 9,5.  
Тираж 30 экз. Заказ 296.

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.