ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ВЕСЦІ
НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2022. Т. 58, № 3

ИЗВЕСТИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2022. Т. 58, № 3

Журнал основан в январе 1965 г.

Выходит четыре раза в год

Учредитель – Национальная академия наук Беларуси

Журнал зарегистрирован в Министерстве информации Республики Беларусь,
свидетельство о регистрации № 390 от 18.05.2009 г.

Журнал входит в Перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, включен в международную базу данных Scopus и базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)

Главный редактор

Сергей Александрович Усанов – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Редакционная коллегия

А. В. Бильдюкевич (*заместитель главного редактора*) – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Н. П. Крутько (*заместитель главного редактора*) – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Я. В. Рощина (*ведущий редактор журнала*) – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь
В. Е. Агабеков – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. А. Богдасаров – Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь

И. В. Войтов – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. А. Гилеп – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. И. Иванец – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Е. Н. Калиниченко – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
М. И. Кузьменков – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь
А. И. Кулак – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Ф. А. Лахвич – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. Г. Левашкевич – Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
И. И. Лиштван – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. И. Поткин – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
Д. В. Свиридов – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
О. И. Шадыро – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Р е д а к ц и о н н ы й с о в е т

В. Балтрунас – Центр исследований природы Литвы Института геологии и географии, Вильнюс, Литва
П. Драшар – Пражский университет химии и технологии, Прага, Чехия
Л. Маркс – Варшавский университет, Варшава, Польша
В. Н. Пармон – Сибирское отделение Российской академии наук, Российская Федерация
В. Я. Прушак – Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством, Солигорск, Беларусь
А. В. Рогачев – Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины, Гомель, Беларусь
Чжао Лян – Хэнаньская академия наук, Хэнань, Китай

Адрес редакции:
ул. Академическая, 1, к. 119, 220072, г. Минск, Республика Беларусь.
Тел.: + 375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Сайт: vestichem.belnauka.by

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ.
Серия химических наук. 2022. Том 58, № 3.
Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Я. В. Рощина*
Компьютерная вёрстка *С. Н. Костюк*

Подписано в печать 12.08.2022. Выход в свет 29.08.2022. Формат 60×84 $^{1}/_{8}$. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 60 экз. Заказ 148.
Цена: индивидуальная подписка – 12,66 руб., ведомственная подписка – 29,74 руб.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Беларуская навука».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/18 от 02.08.2013. ЛП № 02330/455 от 30.12.2013. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2022

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

PROCEEDINGS
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2022, vol. 58, no. 3

The Journal was founded in January 1965

Periodicity is 4 issues per annum

Founder is the National Academy of Sciences of Belarus

The Journal is registered on May 18, 2009 by the Ministry of Information of the Republic of Belarus in the State Registry of Mass Media, reg. no. 390

The Journal is included in the List of Journals for Publication of the Results of Dissertation Research in the Republic of Belarus, of the international Scopus Database and in the Database of Russian Scientific Citation Index (RSCI)

E d i t o r-i n - C h i e f

Sergey A. Usanov – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l b o a r d

Alexandr V. Bildyukevich (*Associate Editor-in-Chief*) – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Nikolay P. Krutko (*Associate Editor-in-Chief*) **–** Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Yanina V. Roshchina (*Lead Editor*) – Publishing House "Belaruskaya Navuka", Minsk, Belarus
Vladimir E. Agabekov – Institute of New Materials Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Maksim A. Bogdasarov – Brest State A. S. Pushkin University, Brest, Belarus
Igor V. Voitov – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Andrey A. Gilep – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Andrei I. Ivanets – Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Elena N. Kalinichenko – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Mikhail I. Kuzmenkov – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
Anatoly I. Kulak – Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Fyodor A. Lakhvich – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir G. Levashkevich – Department of Chemistry and Earth Science of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Ivan I. Lishtvan – Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Vladimir I. Potkin – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Dmitry V. Sviridov – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Vladimir A. Khripach – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
Oleg I. Shadyro – Belarusian State University, Minsk, Belarus
Vadim V. Shmanai – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E d i t o r i a l C o u n c i l

Baltrunas Valentinas – Lithuanian Nature Research Center of the Institute of Geology and Geography, Vilnius, Lithuania
Pavel Drasar – Prague University of Chemistry and Technology, Prague, Czechia
Leszek Marks – University of Warsaw, Warsawa, Poland
Valentin N. Parmon – Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia
Victor Ya. Prushak – Soligorsk Institute of Resource Saving Problems with the Pilot Plant, Soligorsk, Belarus
Alexander V. Rogachev – Francisk Skorina Gomel State University, Gomel, Belarus
Zhao Liang – Henan Academy of Sciences, Henan, China

Address of the Editorial Office:
1, Akademicheskaya Str., room 119, 220072, Minsk, Republic of Belarus.
Tel.: + 375 17 272-19-19; e-mail: himvesti@mail.ru
Website: vestichem.belnauka.by

PROCEEDING OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS.
Chemical series, 2022, vol. 58, no. 3.
Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *Ya. V. Roshchina*
Computer imposition *S. N. Kostsyuk*

It is sent of the press 12.08.2022. Appearance 29.08.2022. Format 60×84$^{1}/_{8}$. Offset paper.
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher`s signatures 11,3. Circulation 60 copies. Order 148.
Price: individual subscription – 12,66 byn., departmental subscription – 29,74 byn.

Publisher and printing execution:

Republican unitary enterprise “Publishing House “Belaruskaya Navuka”.
Certificate on the state registration of the publisher, manufacturer, distributor of printing editions no. 1/18 dated August 2, 2013. License for the press no. 02330/455 dated December 30, 2013.
Address: F. Scorina Str., 40, 220141, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE “Publishing House “Belaruskaya Navuka”,
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2022

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ЗМЕСТ

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Крутько В. К., Дорошенко А. Е., Мусская О. Н., Рабчинский С. М., Кулак А. И. Формирование октакальцийфосфата при взаимодействии карбоната кальция и монокальцийфосфата моногидрата в гальваностатических условиях 263

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

Воробьёв П. Д., Крутько Н. П., Чередниченко Д. В., Воробьёва Е. В., Буча С. В., Липай Ю. В. Адсорбционные и флокулирующие свойства модифицированного полиакриламида в водных дисперсиях каолина 273

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

Фалетров Я. В., Старовойтова В. А., Позняк Г. И., Шкуматов В. М. Дикетоны природного происхождения как потенциальные ковалентные лиганды белков SARS-COV-2: исследование *in silico* методом докинга 280

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

Шункевич А. А., Поликарпов А. П., Медяк Г. В., Филиппович С. Д., Акулич З. И. Синтез и свойства новых сильноосновных волокнистых анионитов 286

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

Боркина Я. В., Флейшер В. Л., Шашок Ж. С. Особенности модифицирования полиаминоамидов канифольно-малеиновыми аддуктами 294

Черная Н. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Особенности коагулирующего и пептизирующего действия слабо- и сильноосновных катионных полиэлектролитов на канифольные эмульсии 302

Павлюкевич Ю. Г., Папко Л. Ф., Гундилович Н. Н., Ларионов П. С., Уваров А. А. Фазовое разделение и свойства стекол системы $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ 317

Сапсалёв Д. В., Мельникова Г. Б., Толстая Т. Н., Чижик С. А. Тонкие композиционные покрытия на основе желатина с неорганическими наночастицами 325

ПРАБЛЕМЫ ЭКАЛОГІІ

Кокош Ю. Г., Какарека С. В. Пространственная и временная вариабельность содержания формальдегида в атмосферном воздухе по данным спутниковых измерений 334

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

Krut'ko V. K., Doroshenko A. E., Musskaya O. N., Rabchynski S. M., Kulak A. I. Formation of octacalcium phosphate by the interaction of calcium carbonate and monocalcium phosphate monohydrate under galvanostatic conditions 263

COLLOIDAL CHEMISTRY

Vorobiev P. D., Krutko N. P., Cherednichenko D. V., Vorobieva E. V., Bucha S. V., Lipai Yu. V. Adsorption and flocculation properties of modified polyacrylamide in water dispersions of kaolin 273

BIOORGANIC CHEMISTRY

Faletrov Ya. V., Staravoitava V. A., Pozniak H. I., Shkumatov V. M. Natural diketones as potential covalent ligands for SARS-COV-2 proteins: an *in silico* docking study 280

POLYMER CHEMISTRY

Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Medyak G. V., Filippovich S. D., Akulich Z. I. Synthesis and properties of new strongly basic fibrous anion exchangers 286

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

Borkina Ya. V., Fleisher V. L., Shashok Zh. S. Features of modification of polyaminoamides with rosin-maleic adducts 294

Chornaya N. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Features of the coagulating and peptizing action of weakly basic and strongly basic cationic polyelectrolytes on rosin emulsions 302

Pavlyukevich Yu. G., Papko L. F., Hundzilovich M. M., Larionov P. S., Uvarov A. A. Phase separation and properties of glasses of the system $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ 317

Sapsaliou D. V., Melnikova G. B., Tolstaya T. N., Chizhik S. A. Thin composite coatings based on gelatin with inorganic nanoparticles 325

PROBLEMS OF ECOLOGY

Kokosh Yu. G., Kakareka S. V. Spatiotemporal variability of formaldehyde content in atmospheric air according to satellite measurements 334

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

INORGANIC CHEMISTRY

УДК 544.661.842.455
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-263-272

Поступила в редакцию 01.07.2022
Received 01.07.2022

В. К. Крутько[1], А. Е. Дорошенко[1], О. Н. Мусская[1], С. М. Рабчинский[2], А. И. Кулак[1]

[1]Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
[2] Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

ФОРМИРОВАНИЕ ОКТАКАЛЬЦИЙФОСФАТА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА МОНОГИДРАТА В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Аннотация. Кальцийфосфатный композит октакальцийфосфат/кальцит получали в водной среде при pH 5–7 из суспензии $CaCO_3/Ca(H_2PO_4)_2$ в гальваностатическом режиме при плотности тока 20 мА/см^2 в течение 20 мин. Высушивание при 80 °С без стадии созревания осадка приводило к получению порошка, состоящего из брушита, кальцита и малого количества октакальцийфосфата. Длительное созревание на воздухе (2 мес.) приводило к гидролитической трансформации брушита в октакальцийфосфат, стабилизированный кальцитом. Использование электрического тока позволило увеличить количество октакальцийфосфата в составе композитного порошка с морфологией пластинчатых розеток. Термообработка при 800 °С композитных порошков приводила к формированию α/β-трикальцийфосфата, β-пирофосфата кальция, гидроксиапатита и оксида кальция.

Ключевые слова: октакальцийфосфат, кальцит, дикальцийфосфат дигидрат, гальваностатический режим, трикальцийфосфат, гидроксиапатит

Для цитирования. Формирование октакальцийфосфата при взаимодействии карбоната кальция и монокальцийфосфата моногидрата в гальваностатических условиях / В. К. Крутько [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 263–272. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-263-272

V. K. Krut'ko[1], A. E. Doroshenko[1], O. N. Musskaya[1], S. M. Rabchynski[2], A. I. Kulak[1]

[1]Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
[2]Belarusian State University, Minsk, Belarus

FORMATION OF OCTACALIUM PHOSPHATE BY THE INTERACTION OF CALCIUM CARBONATE AND MONOCALCIUM PHOSPHATE MONOHYDRATE UNDER GALVANOSTATIC CONDITIONS

Abstract. The calcium phosphate composite octacalcium phosphate / calcite was obtained at pH 5–7 from the $CaCO_3/Ca(H_2PO_4)_2$ aqueous suspension in a galvanostatic mode at a current density of 20 mA/cm^2 for 20 min. Drying at 80 °C without the precipitate maturation stage led to a powder formation consisting of brushite, calcite and a small amount of octacalcium phosphate. Prolonged maturation in air for 2 months led to the hydrolytic transformation of brushite into octacalcium phosphate stabilized by calcite. The use of electric current made it possible to increase the amount of octacalcium phosphate in the composite powder with the morphology of lamellar rosettes. Calcination at 800 °C of the composite powders led to the formation of α/β-tricalcium phosphate, β-calcium pyrophosphate, hydroxyapatite, and calcium oxide.

Keywords: octacalciumphosphate, calcite, dicalcium phosphate dehydrate, galvanostatic mode, tricalcium phosphate, hydroxyapatite

For citation: Krut'ko V. K., Doroshenko A. E., Musskaya O. N., Rabchynski S. M., Kulak A. I. Formation of octacalcium phosphate in the interaction of calcium carbonate and monocalcium phosphate monohydrate under galvanostatic conditions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 3, pp. 263–272 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-263-272

Введение. Используемые в клинической практике для лечения и замены поврежденной костной ткани синтетические биоматериалы на основе апатитных кальцийфосфатов (КФ), таких как гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и трикальцийфосфат (ТКФ) $Ca_3(PO_4)_2$, вызывают большой интерес [1–4] из-за их сродства к минеральной компоненте костной ткани – биоапатиту. Перспек-

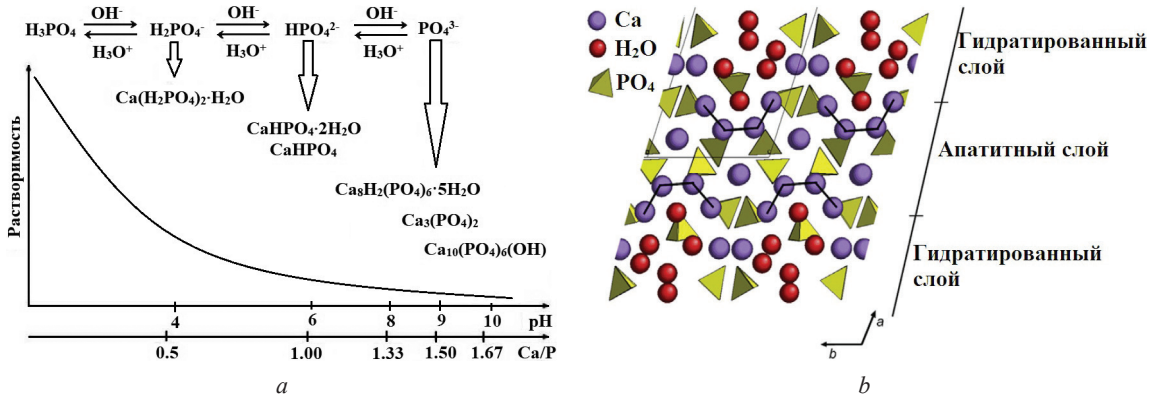
тивным направлением при создании биоматериалов для костной пластики является использование синтетических прекурсоров биоапатита. На основании данных о кристаллических структурах, активности и химических свойств в физиологических условиях установлено, что аморфный фосфат кальция $Ca_xH_y(PO_4)_z{\cdot}nH_2O$, октакальцийфосфат (ОКФ) $Ca_8H_2(PO_4)_6{\cdot}5H_2O$ и дикальцийфосфат дигидрат (брушит) являются предшественниками биоапатита [5–7]. Известно, что в костной ткани и зубной эмали центрами кристаллизации и формирования ГА на ранней стадии минерализации являются КФ прекурсоры [8–10]. При этом ОКФ проявляет остеокондуктивность и остеоиндуктивность, о чем свидетельствует способность материалов на его основе индуцировать дифференцирование остеобластов [11, 12] и образование остеокластов [13].

Активность КФ в биологических процессах, связанных с образованием и резорбцией костных тканей, зависит от их растворимости и химической активности, которая определяет направление реакций, таких как осаждение, гидролиз, фазовые превращения. Растворимость КФ связана с термодинамической стабильностью, которая зависит от концентрации окружающих ионов, величины pH и температуры. Растворимость КФ [14, 15] в физиологических условиях (pH 7,35–7,45; 37 °C) снижается в ряду: брушит > ОКФ > α-ТКФ > β-ТКФ > ГА (рис. 1, *a*).

Термодинамическая стабильность ОКФ, ТКФ и ГА определяется их кристаллической структурой, химическим составом и молярным отношением кальция к фосфору (Ca/P). Элементарная ячейка ОКФ [15] – триклинная с пространственной группой P1 (рис. 1, *b*); параметры решетки элементарной ячейки: a = 19,692 Å, b = 9,523 Å, c = 6,835 Å, α = 90,15°, β = 92,54 °, γ = 108,65°. Кристаллическая структура ОКФ состоит из слоя апатитоподобной структуры $Ca_3(PO_4)_2{\cdot}0{,}5H_2O$ с дефицитом ионов Ca^{2+} и гидратированными слоями, аналогичными структуре брушита $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (рис. 1, *b*). Метастабильность ОКФ проявляется в его способности изменять КФ окружение в подвижных гидратированных слоях при изменении pH и активации процесса трансформации в термодинамически устойчивый ГА [16–18].

Однофазный ОКФ может быть получен *in vitro* гидролизом брушита, кристаллизацией из растворов, насыщенных гидрофосфатом кальция, медленной диффузией ионов Ca^{2+} в фосфатсодержащих гелевых системах (кремнезем, агар, коллаген и др.), добавлением по каплям раствора ацетата кальция в раствор кислого фосфата натрия при pH 5–6 [16, 18–21]. Незначительные отклонения от условий синтеза могут влиять на морфологию ОКФ и на фазовый состав конечного продукта [22, 23]. В водном растворе ОКФ превращается в стабильный ГА в соответствии с процессом гидролиза *in situ* [24, 25]. На скорость такого перехода влияет несколько факторов, в том числе pH, температура, наличие посторонних ионов и полимерных добавок [26–29], например, присутствие карбонат-ионов и ионов Mg^{2+} замедляет процесс кристаллизации ОКФ в ГА, что может быть использовано для его стабилизации.

Цель работы – получить кальцийфосфатные композиты с ОКФ при взаимодействии карбоната кальция и монокальцийфосфата моногидрата (МКФМ) в водной среде при pH 5–7, Ca/P 1,67, используя электрический ток для локального увеличения pH.



a *b*

Рис. 1. Зависимость растворимости КФ в дистиллированной воде от отношения Ca/P и pH (*a*); кристаллическая структура ОКФ (*b*)

Fig. 1. Dependence of CP solubility in distilled water on Ca/P ratio and pH (*a*); crystal structure of OCP (*b*)

Экспериментальная часть. Синтез ОКФ осуществляли с использованием порошков $CaCO_3$ (ч. д. а., База №1 химреактивов РФ) и $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$ (p. a., Sigma Aldrich) при соотношении компонентов $CaCO_3/Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$ по массе равно 0,93, и соблюдении отношения Ca/P 1,67 для ГА при различных условиях взаимодействия: 1) механохимический синтез проводили совместным растиранием порошков в агатовой ступке в течение 10 мин; 2) в водной среде синтез проходил при последовательном взаимодействии порошков $CaCO_3$ и $Ca(H_2PO_4)_2$ в 20 мл дистиллированной воды при величине pH 5–7 и комнатной температуре; 3) в гальваностатических условиях синтез проводили из суспензионного электролита $CaCO_3/Ca(H_2PO_4)_2$ с pH 5–7 в двухэлектродной ячейке с использованием системы электрофореза «CONSORT NV» (Бельгия) при плотности тока 20 мА/см^2 и времени осаждения 20 мин, в качестве анода и катода использовали титан (ВТ 1–0).

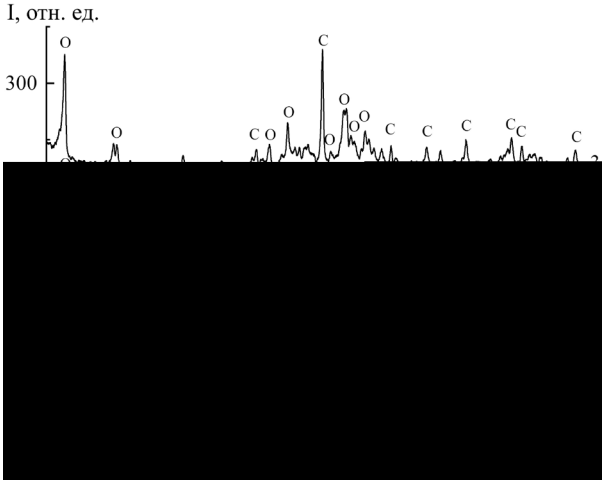
Образцы КФ высушивали на воздухе при комнатной температуре и при 80 °С, термообрабатывали при 800 °С в течение 5 ч для идентификации КФ фаз методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $Cu_{K\alpha}$ = 1,5405 Å с использованием баз данных ICDD PDF-2 [30]. ИК-спектроскопический анализ проводили на ИК-Фурье-спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000 см$^{-1}$ с использованием таблеток бромида калия (2 мг вещества на 800 мг KBr). Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образцов проходила на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия) при 500- и 5000-кратном увеличениях, на поверхность образцов напыляли золото с использованием установки K550X (Emitech, Англия). Термический анализ проводили на совмещенном термическом анализаторе STA 409 PC LUXX (NETZSCH, Германия) на воздухе при скорости нагрева 10 °С/мин; масса навески составляла 40 мг.

Результаты и их обсуждение. В условиях механохимического синтеза реакция протекала с малой интенсивностью, большая часть кальцита осталась непрореагировавшей. Порошок, полученный в условиях механохимического взаимодействия $CaCO_3$ и $Ca(H_2PO_4)_2$, состоял из брушита, монетита и кальцита (рис. 2, *a*, кривая *1*), после прогрева при 80 °С его фазовый состав не изменился (рис. 2, *b*, кривая *1*), однако количество брушита увеличилось за счет ускорения взаимодействия при повышении температуры.

Взаимодействие порошков в водной среде протекало интенсивно, с выделением значительного количества углекислого газа, реакция прекращалась по достижению pH 7. Длительное высушивание на воздухе (2 мес.) приводило к формированию ОКФ, стабилизированного кальцитом (рис. 2, *a*, кривая *2*). Высушивание КФ композита при 80 °С без стадии созревания приводило к получению порошка, состоящего из брушита, кальцита и малого количества ОКФ (рис. 2, *b*, кривая *2*). В водной среде под действием электрического тока 20 мА/см^2 и длительной стадии созревания образуется ОКФ и кальцит (рис. 2, *a*, кривая *3*), без стадии созревания после 80 °С – брушит, кальцит и небольшое количество ОКФ (рис. 2, *b*, кривая *3*), но с большим количеством ОКФ. Установлено, что в водной среде при pH 5 сначала образуется кислый брушит, который при длительном созревании на воздухе (2 мес.) в ходе гидролиза трансформируется в ОКФ, стабилизированный избытком кальцита.

Фазовый состав композиционных порошков после термообработки при 800 °С представлен β-ТКФ, β-пирофосфатом кальция (ПФК), ГА и оксидом кальция (рис. 2, *c*, *d*). В порошках, высушенных при 80 °С, после 800 °С кристаллизуется большее количество β-ПФК из-за большего количества брушита до термообработки, кроме того, присутствует фаза α-ТКФ (рис. 2, *d*).

На ИК-спектрах КФ, полученных механохимически (рис. 3, *a*, кривая *1*), наблюдались полосы (Р)ОН при 1200 см$^{-1}$, ОРО при 1127, 1060, 1006, 986 см$^{-1}$ и РО(Н) при 900 см$^{-1}$, указывающие на присутствие брушита, и полосы, соответствующие колебаниям CO_3^{2-} групп кальцита, что коррелирует с данными РФА. На ИК-спектрах порошков, полученных в водной среде (рис. 3 *a*, кривая *2*) и под воздействием электрического тока (рис. 3, *a*, кривая *3*), высушенных на воздухе, наблюдается интенсивная полоса связи Р–О при 1050 см$^{-1}$, а также полосы колебания тетраэдров PO_4 при 600 и 560 см$^{-1}$ ОКФ. Полосы валентных при 3600–3000 см$^{-1}$ и деформационных при 1650 см$^{-1}$ колебаний Н–О–Н свидетельствуют о наличии кристаллизационной воды и системы водородных связей. Композит с ОКФ в значительной степени гидратирован, причем КФ порошок, полученный в гальваностатических условиях, в большей степени. Исчезновение широкой полосы



a *b*

c *d*

Условные обозначения: ▲ – брушит; ■ – монетит; О – ОКФ; С – кальцит; α/β – ТКФ; ♦ – ПФК; • – ГА; ◊ – CaO
Conventions: ▲ – brushite; ■ – monetite; O – OCP; C – calcite; α/β–TCP; ♦ – PPC; • – HA; ◊ – CaO

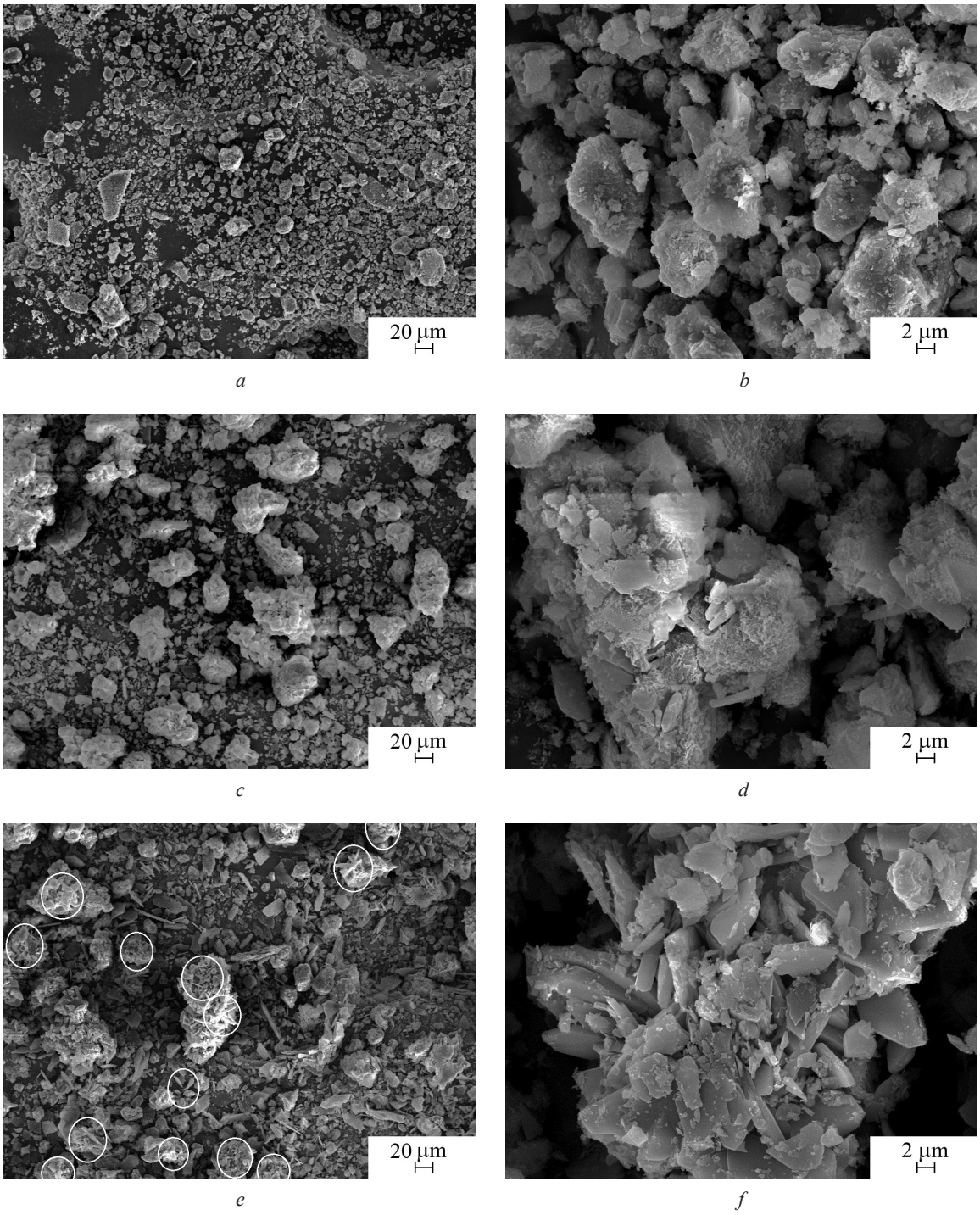
Рис. 2. Рентгендифрактограммы КФ порошков, полученных: *1* – механохимически; *2* – в водной среде; *3* – в водной среде под воздействием электрического тока, высушенных на воздухе (*a*) и при 80 °С (*b*), до (*a, b*) и после 800 °С (*c, d*)

Fig. 2. XRD patterns of the CP powders obtained: *1* – mechanochemically; *2* – in an aqueous medium; *3* – in an aqueous medium under the influence of electric current, dried on air (*a*) and at 80 °C (*b*), before (*a, b*) and after 800 °C (*c, d*)

при 3600–3000 $см^{-1}$ после высушивания композитных КФ при 80 °С происходит вследствие дегидратации (рис. 3, *b*, кривые *2*, *3*).

На ИК-спектрах КФ порошков после термообработки при 800 °С (рис. 3, *c, d*) наблюдается интенсивная узкая полоса валентных симметричных колебаний $P_2O_7^{4-}$ при 736 $см^{-1}$, что подтверждает присутствие β-ПФК. На ИК-спектрах порошков присутствуют полосы при 3570 $см^{-1}$ OH^- групп ГА (OH’). Кроме того, присутствуют полосы при 1400 и 3630 $см^{-1}$ характеристические для $Ca(OH)_2$ (OH’’), что свидетельствует о частичной адсорбции оксидом кальция паров воды из воздуха с образованием гидроксида кальция, малые количества которого не идентифицируется методом РФА из-за экранирования в этой области хорошо разрешенными рефлексами КФ.

Механохимическое взаимодействие порошков $CaCO_3/Ca(H_2PO_4)_2$ приводило к формированию КФ композита, состоящего из агломератов неправильной формы, характерной для кристаллов кальцита размером от 1–2 до 20–40 мкм и пластинчатых кристаллов брушита размером 2–10 мкм (рис. 4, *a, b*). В водной среде формировался рыхлый порошок с широким распределением частиц по размерам от 5 до 50 мкм; на СЭМ изображении видны агломераты частиц кальцита, покрытые слоем мелких частиц ОКФ (рис. 4, *c, d*). Воздействие электрического тока на водную суспензию



a *b* *c* *d* *e* *f*

Рис. 4. СЭМ изображения КФ порошков, полученных механохимически (*a, b*), в водной среде (*c, d*), в водной среде под воздействием электрического тока (*e, f*) после высушивания на воздухе

Fig. 4. SEM images of CP powders obtained mechanochemically (*a, b*), in an aqueous medium (*c, d*), in an aqueous medium under the influence of electric current (*e, f*) after air drying

меньшими эндо-эффектами при дегидратации, что обусловлено малым содержанием высокогидратированного ОКФ.

Таким образом, было подтверждено, что в водной среде в гальваностатическом режиме создаются наиболее благоприятные условия для образования ОКФ, стабилизированного кальцитом. Присутствие кальцита ингибирует трансформацию метастабильной фазы ОКФ в ГА, в результате чего после термообработки он кристаллизуется в основном в β-ТКФ.

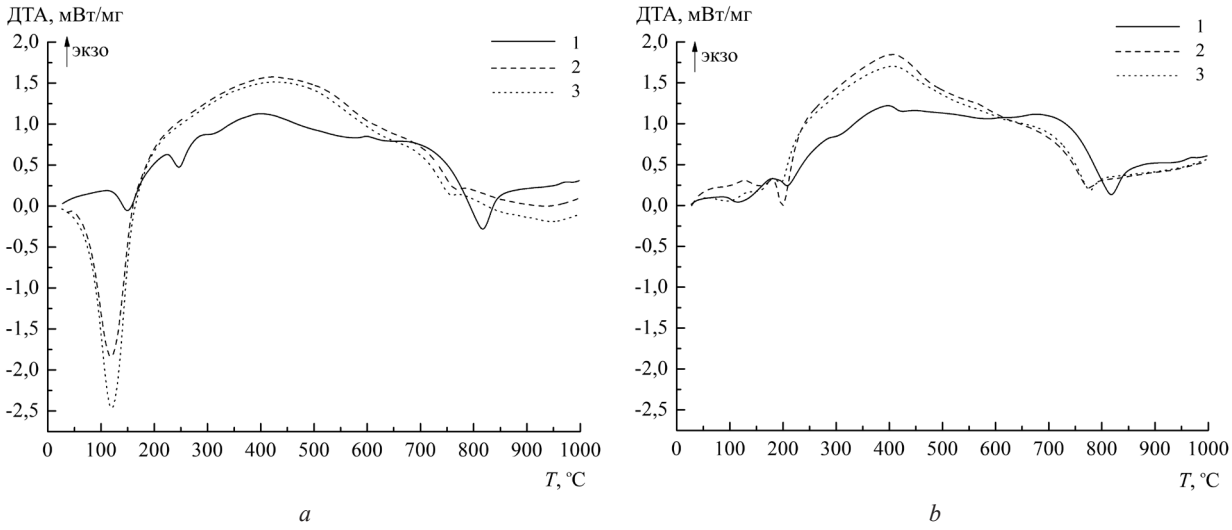


Рис. 5. ДТА кривые КФ порошков, полученных: *1* – механохимически; *2* – в водной среде; *3* – в водной среде под воздействием электрического тока, высушенных на воздухе (*a*) и при 80 °С (*b*)

Fig. 5. Thermograms of the CP powders obtained: *1* – mechanochemically; *2* – in an aqueous medium; *3* – in an aqueous medium under the influence of electric current, dried on air (*a*) and at 80 °C (*b*)

Заключение. Взаимодействие солей $CaCO_3$ и $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$ в водной среде при длительном созревании (2 мес.) приводит к образованию порошков, которые состоят из октакальцийфосфата и кальцита; без стадии созревания, после 80 °С порошки состоят из брушита, кальцита и малого количества октакальцийфосфата. Установлено, что медленное созревание и локальное повышение pH в прикатодной области при воздействии электрического тока 20 мА/см^2 способствуют формированию метастабильной фазы октакальцийфосфата, стабилизированной кальцитом. Полученный кальцийфосфатный композит октакальцийфосфат/кальцит может быть использован в качестве материала для изготовления кальцийфосфатных цементов и керамики для костной пластики.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» по заданию 2.1.04.7 на 2021–2025 гг.

Acknowledgements. The work was financially supported by the SPSR “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry” under assignment 2.1.04.7 for 2021–2025.

Список использованных источников

1. Bucholz, R. Nonallograft osteoconductive bone graft substitutes / R. Bucholz // Clinical Orthopaedics and Related Research. – 2002. – Vol. 395, N 395. – P. 44–52. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

2. Bohner, M. β-Tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties / M. Bohner, B. Le Gras Santorini, N. Dobelin // Acta Biomaterialia. – 2020. – Vol. 113. – P. 23–41. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022

3. Bioceramics Composed of Octacalcium Phosphate Demonstrate Enhanced Biological Behavior / V. Komlev [et al.] // Applied Materials and Interfaces. – 2014. – Vol. 6. – P. 16610–16620. https://doi.org/10.1021/am502583p

4. Композиционные биоматериалы и покрытия на основе нанокристаллического гидроксиапатита / В. К. Крутько [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 4. – С. 100–105.

5. Suchanek, W. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants / W. Suchanek, M. Yoshimura // Journal of Materials Research and Technology. – 1998. – Vol. 13, N 1. – P. 94–117. https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0015

6. Biomimetic hydroxyapatite-containing composite nanofibrous substrates for bone tissue engineering / J. Venugopal [et al.] // Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Math., Phys. Eng. Sci. – 2010. – Vol. 368, N 1917. – P. 2065–2081. https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0012

7. Dosedependent osteogenic effect of octacalcium phosphate on mouse bone marrow stromal cells / T. Anada [et al.] // Tissue Engineering Part A. – 2008. – Vol. 14, N 6. – P. 965–978. https://doi.org/10.1089/tea.2007.0339

8. Osteoclast differentiation induced by synthetic octacalcium phosphate through receptor activator of NF-kappa β ligand expression in osteoblasts / M. Takami [et al.] // Tissue Engineering Part A. – 2009. – Vol. 15, N 12. – P. 3991–4000. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

9. Suzuki, O. Octacalcium phosphate (OCP)-based bone substitute materials / O. Suzuki // Japanese Dental Science Review. – 2013. – Vol. 49, N 2. – P. 58–71. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

10. Suzuki, O. Octacalcium phosphate bone substitute materials: Comparison between properties of biomaterials and other calcium phosphate materials / O. Suzuki, Y. Shiwaku, R. Hamai // Dental Materials Journal. – 2020. – Vol. 39, N 2. – P. 187–199. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

11. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // Journal of Applied Crystallography. – 2011. – Vol. 44. – P. 1272–1276. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

12. Lu, X. Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid / X. Lu, Y. Leng // Biomaterials. – 2005. – Vol. 26 – P. 1097–1108. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

13. Transformation of brushite to hydroxyapatite and effects of alginate additives / S. Uscar [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2017. – Vol. 468. – P. 774–780. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

14. Features of octacalcium phosphate thermolysis / V. I. Putlyaev [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. – 2014. – Vol. 54. – P. 420–424. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

15. Bone formation enhanced by implanted octacalcium phosphate involving conversion into Ca-deficient hydroxyapatite / O. Suzuki [et al.] // Biomaterials. – 2006. – Vol. 27, N 13. – P. 2671–2681. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

16. Arellano-Jimenez, M. J. Synthesis and hydrolysis of octacalciumphosphate and its characterization by electron microscopy and X-ray diffraction / M. J. Arellano-Jimenez, R. Garcia-Garcia, J. Reyes-Gasga // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – Vol. 70. – P. 390–395. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

17. Li, Y. Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α-tricalcium phosphate and β-tricalcium phosphate / Y. Li, W. Weng, K.C. Tam // Acta Biomaterialia. – 2007. – Vol. 3, N 2. – P. 251–254. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

18. In Vitro Transformation of OCP into Carbonate HA Under Physiological Conditions / R. Horvathova [et al.] // Materials Science and Engineering C. – 2008. – Vol. 28, N 8. – P. 1414–1419. https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.03.010

19. Liu, Y. Homogeneous octacalcium phosphate precipitation: effect of temperature and pH / Y. Liu, R. M. Shelton, J. E. Barralet // Key Engineering Materials. – 2004. – Vol. 254–256. – P. 79–82. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.254-256.79

20. Collapsed octacalcium phosphate stabilized by ionic substitutions / E. Boanini [et al.] // Crystal Growth & Design. – 2010. – Vol. 10. – P. 3612–3617. https://doi.org/10.1021/cg100494f

21. Fluoride analysis of apatite crystals with a central planar OCP inclusion: concerning the role of F-ions on apatite/OCP/apatite structure formation / M. Ijima [et al.] // Calcified Tissue International. – 1996. – Vol. 59. – P. 377–384. https://doi.org/10.1007/s002239900143

22. LeGeros, R. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates / R. LeGros // Clinical Orthopaedics and Related Research. – 2002. – Vol. 395. – P. 81–98. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00009

23. Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations / B. Chang // Biomaterials. – 2000. – Vol. 21. – P. 1291–1298. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00030-2

24. Calcium phosphate-based osteoinductive materials / R. LeGros [et al.] // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108. – P. 4742–4753. https://doi.org/10.1021/cr800427g

25. Hydroxyapatite Formation from Octacalcium Phosphate and Its Related Compounds: A Discussion of the Transformation Mechanism / T. Yokoi [et al.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2020. – Vol. 93, N 5. – P. 2671–2681. https://doi.org/10.1246/bcsj.20200031

26. A facile hydrothermal method for synthesis of submillimeter-long octacalcium phosphate and hydroxyapatite as drug carriers with sustained release behaviors / C. Li [et al.] // Advanced Powder Technology. – 2014. – Vol. 25. – P. 1661–1666. https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.06.001

27. Ginebra, M. P. Calcium phosphate cements as drug delivery materials / M. P. Ginebra, T. Traykova, J. A. Planell // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2012. – Vol. 64. – P. 1090–1110. https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.01.008

28. Iijima, M. Roles of fluoride on octacalcium phosphate and apatite formation on amorphous calcium phosphate substrate / M. Iijima, K. Onuma // Crystal Growth & Design. – 2018. – Vol. 18. – P. 2279–2288. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01717

29. Zeng, S. Enhanced hydrated properties of α-tricalcium phosphate bone cement mediated by loading magnesium substituted octacalcium phosphate / S. Zeng, H. Shi, T. Yu, C. Zhou // Advanced Powder Technology. – 2017. – Vol. 28. – P. 3288–3295. https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.10.006

30. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47) [Electronic Resource]. – 2016. – Mode of access: https://www.icdd.com/pdf-2. – Date of access: 15.06.2022.

31. Kovrlija, L. Octacalcium phosphate: Innovative vehicle for the local biologically active substance delivery in bone regeneration / L. Kovrlija, J. Locs, D. Loca // Acta Biomaterialia. – 2021. – Vol. 135. – P. 27–47. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.08.021

References

1. Bucholz R. Nonallograft osteoconductive bone graft substitutes. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 2002, vol. 395, no. 395, pp. 44–52. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

2. Bohner M., Le Gras Santorini B., Dobelin N. β-Tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties. *Acta Biomaterialia*, 2020, vol. 113, pp. 23–41. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022

3. Komlev V., Barinov S., Bozo I., Deev R., Eremin I., Fedotov A., Gurin A., Khromova N., Kopnin P., Kuvshinova E., Mamonov V., Rybko V., Sergeeva N., Teterina A., Zorin V. Bioceramics Composed of Octacalcium Phosphate Demonstrate

Enhanced Biological Behavior. *Applied Materials and Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 16610–16620. https://doi.org/10.1021/am502583p

4. Krut'ko V. K., Kulak A. I., Lesnikovich L. A., Musskaya O. N., Trofimova I. V. Composite biomaterials and coatings based on nanocrystalline hydroxyapatite. *Vesci Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Serya chim. navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical Series*, 2008, no. 4, pp. 100–105 (in Russian).

5. Suchanek W., Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *Journal of Materials Research and Technology*, 1998, vol. 13, no. 1, pp. 94–117. https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0015

6. Venugopal J., Prabhakaran M., Zhang Y., Low S., Choon A., Ramakrishna S. Biomimetic hydroxyapatite-containing composite nanofibrous substrates for bone tissue engineering. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2010, vol. 368, no. 1917, pp. 2065–2081. https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0012

7. Anada T., Kumagai T., Honda Y., Masuda T., Kamijo R., Kamakura S., Yoshihara N., Kuriyagawa T., Shimauchi H., Suzuk O. Dosedependent osteogenic effect of octacalcium phosphate on mouse bone marrow stromal cells. *Tissue Engineering Part A.,* 2008, vol. 14, no. 6, pp. 965–978. https://doi.org/10.1089/tea.2007.0339

8. Takami M., Mochizuki A., Yamada A., Tachi K., Zhao B., Miyamoto Y., Anada T., Honda Y., Inoue T., Nakamura M., Suzuki O., Kamijo R. Osteoclast differentiation induced by synthetic octacalcium phosphate through receptor activator of NF-kappa β ligand expression in osteoblasts. *Tissue Engineering Part A.,* 2009, vol. 15, no. 12, pp. 3991–4000. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

9. Suzuki O. Octacalcium phosphate (OCP)-based bone substitute materials. *Japanese Dental Science Review*, 2013, vol. 49, no. 2, pp. 58–71. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

10. Suzuki O., Shiwaku Y., Hamai R. Octacalcium phosphate bone substitute materials: Comparison between properties of biomaterials and other calcium phosphate materials. *Dental Materials Journal*, 2020, vol. 39, no. 2, pp. 187–199. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

11. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 2011, vol. 44, pp. 1272–1276. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

12. Lu X., Leng Y. Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid. *Biomaterials*, 2005, vol. 26, pp. 1097–1108. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

13. Ucar S., Bjornoy S., Bassett D., Strand B., Sikorski P., Andreassen J. Transformation of brushite to hydroxyapatite and effects of alginate additives. *Journal of Crystal Growth*, 2017, vol. 468. pp. 774–780. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

14. Putlyaev V. I., Kukueva E. V., Safronova T. V., Ivanov V. K., Churagulov B. R. Features of octacalcium phosphate thermolysis. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2014, vol. 54, pp. 420–424. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

15. Suzuki O., Kamakura S., Katagiri T., Nakamura M., Zhao B., Honda Y., Kamijo R. Bone formation enhanced by implanted octacalcium phosphate involving conversion into Ca-deficient hydroxyapatite. *Biomaterials*, 2006, vol. 27, no. 13, pp. 2671–2681. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

16. Arellano-Jimenez M. J., Garcia-Garcia R., Reyes-Gasga J. Synthesis and hydrolysis of octacalciumphosphate and its characterization by electron microscopy and X-ray diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, vol. 70, pp. 390–395. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

17. Li Y., Weng W., Tam K. C. Novel highly biodegradable biphasic tricalcium phosphates composed of α-tricalcium phosphate and β-tricalcium phosphate. *Acta Biomaterialia*, 2007, vol. 3, no. 2, pp. 251–254. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00006

18. Horvathova R., Muller L., Helebrant A., Greil P., Muller F. In Vitro Transformation of OCP into Carbonate HA Under Physiological Conditions. *Materials Science and Engineering C*, 2008, vol. 28, no. 8, pp. 1414–1419. https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.03.010

19. Liu Y. R., Shelton M., Barralet J. E. Homogeneous octacalcium phosphate precipitation: effect of temperature and pH. *Key Engineering Materials*, 2004, vol. 254–256, pp. 79–82. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.254-256.79

20. Boanini E., Gazzano M., Rubini K., Bigi A. Collapsed octacalcium phosphate stabilized by ionic substitutions. *Crystal Growth & Design*, 2010, vol. 10, pp. 3612–3617. https://doi.org/10.1021/cg100494f

21. Iijima M., Nelson D., Pan Y., Kreinbrink A., Adachi M., Goto T., Moriwaki Y. Fluoride analysis of apatite crystals with a central planar OCP inclusion: concerning the role of F-ions on apatite/OCP/apatite structure formation. *Calcified Tissue International*, 1996, vol. 59, pp. 377–384. https://doi.org/10.1007/s002239900143

22. LeGeros R. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 2002, vol. 395, pp. 81–98. https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00009

23. Chang B. Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations. *Biomaterials*, 2000, vol. 21, pp. 1291–1298. https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00030-2

24. LeGeros R. Calcium phosphate-based osteoinductive materials. *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108. pp. 4742–4753. https://doi.org/10.1021/cr800427g

25. Yokoi T., Goto T., Kato T., Takahashi S., Nakamura J., Sekino T., Ohtsuki C., Kawashita M. Hydroxyapatite Formation from Octacalcium Phosphate and Its Related Compounds: A Discussion of the Transformation Mechanism. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2020, vol. 93, no. 5, pp. 2671–2681. https://doi.org/10.1246/bcsj.20200031

26. Li C., Ge X., Li G., Gao Q., Ding R. A facile hydrothermal method for synthesis of submillimeter-long octacalcium phosphate and hydroxyapatite as drug carriers with sustained release behaviors. *Advanced Powder Technology*, 2014, vol. 25, pp. 1661–1666. https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.06.001

27. Ginebra M. P., Traykova T., Planell J. A. Calcium phosphate cements as drug delivery materials. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2012, vol. 64, pp. 1090–1110. https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.01.008

28. Iijima M., Onuma K. Roles of fluoride on octacalcium phosphate and apatite formation on amorphous calcium phosphate substrate. *Crystal Growth & Design*, 2018, vol. 18, pp. 2279–2288. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01717

29. Zeng S., Shi H., Yu T., Zhou C. Enhanced hydrated properties of a-tricalcium phosphate bone cement mediated by loading magnesium substituted octacalcium phosphate. *Advanced Powder Technology*, 2017, vol. 28, pp. 3288–3295. https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.10.006

30. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). 2016. Available at: https://www.icdd.com/pdf-2. (accessed 15 June 2022).

31. Kovrlija L., Locs J., Loca D. Octacalcium phosphate: Innovative vehicle for the local biologically active substance delivery in bone regeneration. *Acta Biomaterialia*, 2021, vol. 135, pp. 27–47. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2021.08.021

Информация об авторах

Крутько Валентина Константиновна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by

Дорошенко Анна Евгеньевна – аспирант, мл. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: doroshenko@igic.bas-net.by

Мусская Ольга Николаевна – канд. хим. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

Рабчинский Сергей Михайлович – канд. хим. наук, доцент. Белорусский государственный университет (пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rabchinskij_sm@tut.by

Кулак Анатолий Иосифович – академик НАН Беларуси, д-р хим. наук, профессор, директор. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

Information about the authors

Krut'ko Valentina K. – Ph. D. (Chemistry), Associate professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tsuber@igic.bas-net.by

Doroshenko Anna E. – Ph. D. student, Junior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: doroshenko@igic.bas-net.by

Musskaya Olga N. – Ph. D. (Chemistry), Associate professor, Leading researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: musskaja@igic.bas-net.by

Rabchinsky Sergey M. – Ph. D. (Chemistry), Associate professor. Belarusian State University (4, Nezavisimosti ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rabchinskij_sm@tut.by

Kulak Anatoly I. – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulak@igic.bas-net.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

КАЛОІДНАЯ ХІМІЯ

COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 541.18.183
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-273-279

Поступила в редакцию 25.05.2022
Received 25.05.2022

П. Д. Воробьёв, Н. П. Крутько, Д. В. Чередниченко, Е. В. Воробьёва, С. В. Буча, Ю. В. Липай

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

АДСОРБЦИОННЫЕ И ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ КАОЛИНА

Аннотация. Синтезирован катионный флокулянт с полимерной матрицей амидного типа путем модификации полиакриламида по реакции Манниха. Использование модифицированного полимера приводит к увеличению адсорбции полимера на частицах твердой фазы в водной дисперсии каолина, росту скорости осаждения каолина в 1,2–1,4 раза и позволяет расширить концентрационную область дестабилизации дисперсии по сравнению с полиакриламидом.

Ключевые слова: полиакриламид, модификация, реакция Манниха, адсорбция, флокуляция, катионный полиэлектролит

Для цитирования. Адсорбционные и флокулирующие свойства модифицированного полиакриламида в водных дисперсиях каолина / П. Д. Воробьёв [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 273–279. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-273-279

P. D. Vorobiev, N. P. Krutko, D. V. Cherednichenko, E. V. Vorobieva, S. V. Bucha, Yu. V. Lipai

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

ADSORPTION AND FLOCCULATION PROPERTIES OF MODIFIED POLYACRYLAMIDE IN WATER DISPERSIONS OF KAOLIN

Abstract. A cationic flocculant with an amide-type polymer matrix was synthesized by modifying polyacrylamide according to the Mannich reaction. The use of a modified polymer leads to an increase in the adsorption of the polymer on solid phase particles in an aqueous dispersion of kaolin, an increase in the rate of kaolin sedimentation by a factor of 1.2–1.4, and makes it possible to expand the concentration range of dispersion destabilization compared to polyacrylamide.

Keywords: polyacrylamide, modification, Mannich reaction, adsorption, flocculation, cationic polyelectrolyte

For citation. Vorobiev P. D., Krutko N. P., Cherednichenko D. V., Vorobieva E. V., Bucha S. V., Lipai Yu. V. Adsorption and flocculation properties of modified polyacrylamide in water dispersions of kaolin. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 3, pp. 273–279 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-273-279

Введение. Высокомолекулярные водорастворимые соединения – флокулянты широко используют для решения важных экологических проблем, связанных с очисткой природных и сточных вод от загрязнений. Применение флокулянтов в водоочистке позволяет увеличить скорость осветления суспензий, улучшить фильтрование и качество фильтрата, уменьшить содержание мелкодисперсной фазы, что повышает производительность осветлителей, фильтров и отстойников [1–3].

Для решения практических задач, связанных с флокуляцией, часто используют высокомолекулярные соединения с амидной полимерной матрицей – полиакриламид (ПАА) и сополимеры акриламида [4, 5]. В процессе очистки воды для флокуляции и осаждения минеральных дисперсных загрязнений, которые представлены в основном каолинитовыми и монтмориллонитовыми частицами с размером до 100 мкм и отрицательным зарядом, используют катионные полиэлек-

тролиты, которые за счет электростатического взаимодействия хорошо адсорбируются на отрицательно заряженных поверхностях дисперсных частиц [4, 6].

Одним из способов получения катионного флокулянта с полимерной матрицей амидного варианта является модификация полиакриламида по реакции Манниха. В общем случае при обработке ПАА формальдегидом и вторичным амином в щелочной среде образуется аминометилированный полимер (основание Манниха), который переводят в солевую форму нейтрализацией кислотами или алкилирующими агентами (например, алкилгалогенидами, диметилсульфатом, эпигалогенгидрином). В результате получают поликатионит, пригодный для флокуляции отрицательно заряженных дисперсий[1] [7].

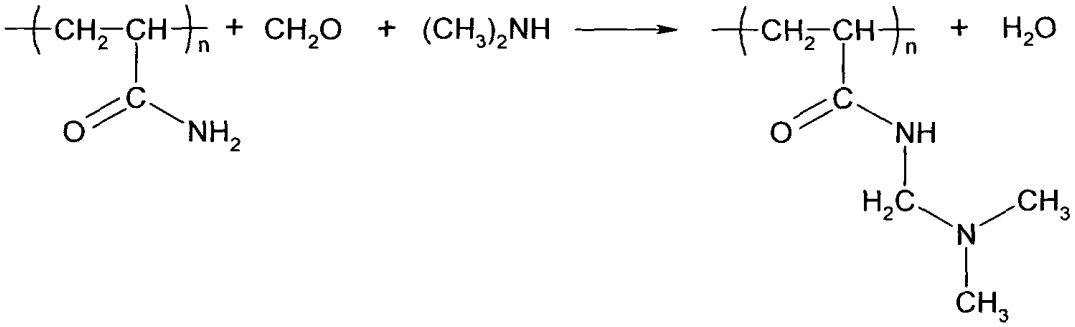
В ряде публикаций [8, 9] отмечено улучшение флокулирующей способности модифицированного ПАА по сравнению с исходным полимером и изучено влияние его химического состава на флокулирующую способность в отношении минеральных дисперсий. Показано, что разветвленные алкилзаместители (трибутиламин, третбутиламин) в структуре аминирующих реагентов уменьшают флокуляцию дисперсий, тогда как увеличение молекулярной массы и степени замещенности амидных группировок в модифицированном полимере улучшают его флокулирующее действие.

Основной проблемой использования модифицированного по реакции Манниха полиакриламида является его склонность к гелеобразованию с течением времени вследствие сшивания полимера. В связи с этим предпочтительно модификацию полимера проводить в производственных условиях с возможностью достаточно быстрого применения. Поскольку в классическом варианте реакция Манниха происходит, как правило, в кислотных условиях, при термообработке, с выделением воды, реализация процесса модификации полимера на практике является достаточно сложной задачей.

Использование заранее синтезированного реагента для модификации полимера, в частности диметиламинометанола и N,N'-*бис*(диметиламинометил) мочевины, снимает ограничения классического варианта реакции Манниха и позволяет проведение модификации в некислотных и безводных условиях при комнатной температуре. В литературе практически нет данных о свойствах полученных таким способом флокулянтов и их поведении в дисперсных системах.

Цель настоящей работы – исследование адсорбционных и флокулирующих свойств модифицированного по реакции Манниха полиакриламида в водных дисперсиях каолина.

Экспериментальная часть. Для получения водорастворимого катионного полимера модификацией полиакриламида по реакции Манниха (1) использовали ПАА с молекулярной массой $1{,}1 \cdot 10^7$ D (производство «Solenis»). Синтез проводили в два этапа: смешиванием растворов диметиламина и формальдегида получали диметиламинометанол и далее реакцией с мочевиной – N,N'-*бис* (диметиламинометил) мочевину. На втором этапе синтеза данный продукт использовали для модификации полиакриламида.



(1)

Водные растворы диметиламина с концентрацией 60 мас.% и формальдегида 36 мас.% смешивали в эквимолярных количествах при температуре 20–25 °С, перемешивали в течение 30 мин, затем добавляли раствор мочевины с концентрацией 50 мас.% при мольном соотношении мочевина : диметиламин = 1:2, перемешивали при той же температуре в течение 1–3 ч. Степень пре-

[1] Способ получения флокулянта: пат. 11166 Респ. Беларусь: № a20060717 / А. А. Панкин, С. Ф. Якубовский; заявитель Полоцк. гос. ун-т; заявл. 12.07.06; опубл. 30.10.08 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 1. – С. 17.

вращения реагентов в N,N'-*бис*(диметиламинометил) мочевину, определенную потенциометрическим титрованием соляной кислотой (1 М), составила 94,5 %.

Полиакриламид диспергировали в воде с добавлением N,N'-*бис* (диметиламинометил) мочевины (содержание в смеси ПАА 2,2 мас.%, модификатор 5,5 мас.%, вода – остальное) до растворения полимера и выдерживали в течение суток до завершения реакции. Степень превращения полимера в модифицированный полиакриламид (МПА) при указанных условиях синтеза, которую определяли потенциометрическим титрованием по общему содержанию аминов, составила 92 %.

Средняя молекулярная масса одного моля (осново-моль, осн-моль) мономерных единиц полимера, рассчитанная согласно [10], для ПАА составила 71; модифицированного полиакриламида (МПА) – 120.

Адсорбцию изучали в водной дисперсии, содержащей 1,0 г каолина (каталожный номер 18616, Merc, Германия, плотность – 2,8 г/см^3, удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции азота – 15 м^2/г) и 100 мл раствора с полимером (0,3–10,0 мг/л). Суспензию перемешивали в течение 4 ч и оставляли на 12 ч, затем центрифугировали при 5000 об/мин в течение 30 мин. В растворе по содержанию органического углерода определяли концентрацию оставшегося полимера. Параметры адсорбции (адсорбционную емкость адсорбента E и константу адсорбции K) находили используя линеаризованные изотермы адсорбции [10].

Вязкость растворов ПАА и МПА с концентрацией 0,07 моль/л измеряли в стеклянном вискозиметре Оствальда–Пинкевича при 20 ± 0,5 °С. Характеристическую вязкость [η] определяли по графикам зависимости приведенной вязкости от концентрации раствора экстраполяцией к нулевой концентрации. Для подавления эффекта полиэлектролитного набухания использовали раствор хлорида калия (0,015–0,075 М). В этом случае концентрация компенсирующих противоионов в полимерной цепи не изменяется при разбавлении и зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера носит линейный характер. Результаты вискозиметрических исследований использовали для расчета эффективного объема ($V_{эфф}$) макромолекул полимеров [11].

Для исследования флокуляции каолин оставляли на 4 ч в воде для набухания. Перед и после добавления раствора флокулянта суспензию перемешивали дисковой мешалкой с отверстиями путем ее вертикального перемещения в цилиндре объемом 250 мл между двумя метками на расстоянии 100 мм одна от другой, измеряли время перемещения границы раздела фаз с повторностью не менее трех раз с точностью ±0,5 с и рассчитывали скорость осаждения.

Методом дисперсионного анализа на фотометрическом седиментометре ФСХ-4 определяли среднеарифметический (средневзвешенный) диаметр d_n, среднеповерхностный диаметр d_s, Δ – разность плотностей твердой и жидкой фаз ($\rho_т - \rho_ж$) в условиях, когда отсутствует внешнее воздействие в виде перемешивания. В экспериментах флокулянты вводили в систему поочередно, равными порциями, по схеме двукратного дозирования. Концентрация дисперсной фазы – 20 г/л, полимера – 0,15 мг/г дисперсной фазы.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены изотермы адсорбции ПАА и МПА из водных растворов на каолине. Адсорбция полимеров описывается изотермами «высокого сродства», которые характеризуются полным извлечением макромолекул из раствора при низких концентрациях и быстрым достижением адсорбционного насыщения (плато) – при высоких. Можно предположить, что в случае адсорбции МПА, имеющего заряд, противоположный заряду поверхности, доминирующим механизмом снижения устойчивости дисперсии и агрегирования частиц является компенсация поверх-

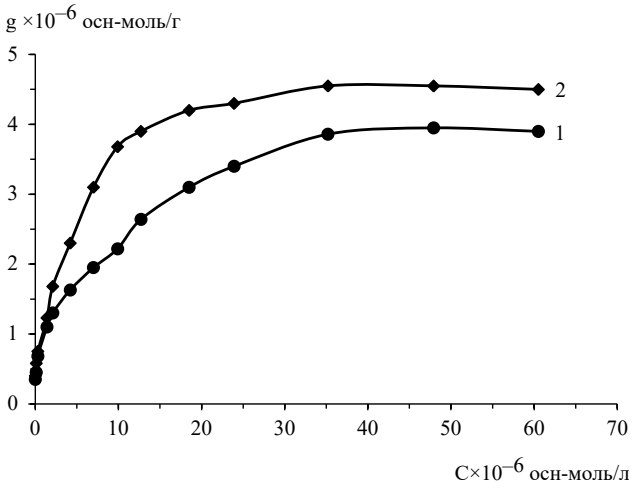


Рис. 1. Изотермы адсорбции на каолине из водных растворов ПАА (*1*) и МПА (*2*)

Fig. 1. Adsorption isotherms on kaolin from PAA (*1*) and MPA (*2*) aqueous solutions

ностного заряда, т. е. нейтрализационный механизм. В процессе адсорбции неионогенного ПАА адсорбированные макромолекулы размещаются на поверхности в виде непосредственно связанных с ней и обращенных в раствор сегментов полимерной цепи.

Как видно из рис. 1, максимальная адсорбция выше в случае с МПА по сравнению с ПАА. В области низких концентраций полимеров наблюдается более резкий подъем изотермы адсорбции для МПА по сравнению с неионогенным полимером. Параметры адсорбции полимеров из водных растворов на каолине, рассчитанные нами по линеаризованным изотермам адсорбции, – адсорбционная емкость и константа адсорбции – для модифицированного ПАА выше, чем для исходного полимера, что обусловлено бóльшим числом контактов полимерной цепи с поверхностью.

На поверхности частиц дисперсной фазы формируется адсорбционный слой из макромолекул полимеров и флокулирующее действие полимеров в отношении частиц дисперсии зависит от структуры этого слоя. Учитывая, что макромолекулы не могут адсорбироваться на поверхности в полностью развернутом состоянии и прямое взаимодействие каждого мономерного звена с поверхностью невозможно, можно предположить, что в процессе адсорбции участвуют сегменты макромолекул, которые адсорбируются на небольшом количестве активных адсорбционных центров, расположенных, вероятно, на изломах пластинок частиц каолина. Адсорбционный полимерный слой условно может быть разделен на более плотный слой из непосредственно контактирующих с поверхностью полимерных звеньев и более рыхлый слой с постепенным уменьшением плотности звеньев полимерной цепи [12, 13]. Взаимодействие сегментов макромолекул, адсорбированных на разных частицах, и образование полимерных «мостиков» приводит к агрегации частиц и флокуляции дисперсии.

Скорость осаждения дисперсии каолина в системе с МПА выше в 1,2–1,4 раза по сравнению с ПАА в зависимости от концентрации флокулянта и дисперсной фазы (рис. 2). Зависимость скорости осаждения частиц от концентрации ПАА проходит через максимум и после достижения 0,3 мг/г уменьшается. Введение в систему МПА позволяет увеличить протяженность области дестабилизации дисперсии в зависимости от концентрации полимера.

Максимальная флокуляция частиц наступает при содержании полимера в дисперсии 0,15–0,35 мг/г твердой фазы, что в несколько раз меньше концентраций полимера, соответствующих максимальной адсорбции. Таким образом, флокуляция имеет место в условиях, далеких от полного насыщения поверхности, и начинается задолго до окончания формирования внешнего адсорбционного слоя на поверхности, особенно в дисперсиях с высокой концентрацией твердой фазы.

В дисперсии с более высоким содержанием твердой фазы флокуляция начинается при более низком содержании флокулянта (рис. 2). Можно предположить, что в разбавленных дисперсиях процессы формирования адсорбционных слоев и взаимодействие частиц через полимерные «мостики» происходят последовательно, а в концентрированных дисперсиях – одновременно.

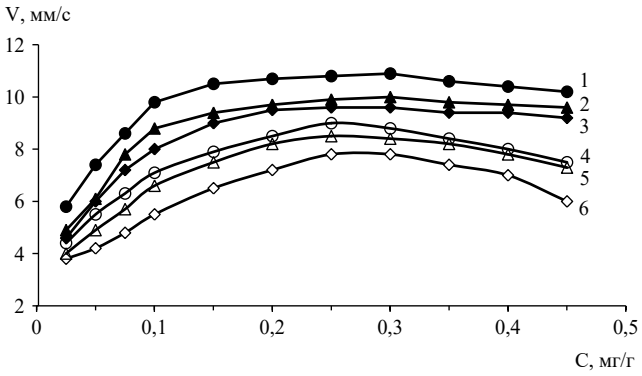


Рис. 2. Скорость осаждения водной дисперсии каолина в зависимости от концентрации флокулянта МПА (*1–3*) и ПАА (*4–6*). Концентрация твердой фазы, г/л: *1*, *4* – 40; *2*, *5* – 20; *3*, *6* – 10

Fig. 2. Sedimentation rate of aqueous dispersion of kaolin as a function of the concentration of flocculant: MPA (*1–3*) and PAA (*4–6*). Solid phase concentration, g/L: *1*, *4* – 40; *2*, *5* – 20; *3*, *6* – 10

Скорость осаждения водной дисперсии каолина (содержание твердой фазы 40 г/л) увеличивается на 18–20 % при добавлении флокулянта в две стадии по сравнению с однократным его введением (рис. 3). Вероятно, режим последовательного введения флокулянта влияет на процесс образования адсорбционного слоя и его строение. Молекулы флокулянта не адсорбируются на поверхности, так как активные центры уже заняты молекулами ранее введенного полимера. При двукратном введении полимера внешние по отношению к поверхности адсорбционные слои более плотные по сравнению

с однократным введением, что способствует формированию более плотных флокул меньшего размера.

В системе с МПА разность плотностей твердой и жидкой фаз выше, а размер частиц дисперсной фазы меньше по сравнению с ПАА (табл. 1). Образование флокул меньшего размера, но большей плотности приводит к увеличению скорости осаждения дисперсии. При двукратном введении полимеров в водную дисперсию каолина разность плотностей твердой и жидкой фаз увеличивается, размер частиц уменьшается, скорость осаждения возрастает, однако в системе с неионогенным полимером эти эффекты менее заметны.

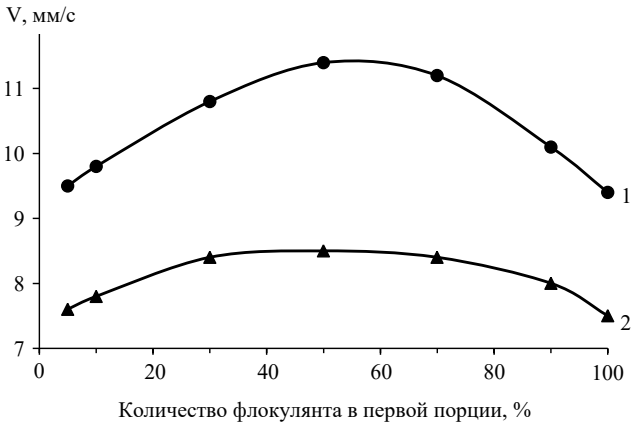


Рис. 3. Скорость осаждения водной дисперсии каолина при двукратном введении МПА (*1*) и ПАА (*2*), $C_{пол}$ = 0,15 мг/г каолина

Fig. 3. Sedimentation rate of water dispersion of kaolin at consequent double dosing of MPA (*1*) and PAA (*2*), C_{pol} = 0.15 mg/g kaolin

Наблюдаемые изменения плотности и размера флокул (табл. 1) обусловлены особенностями структуры адсорбционных слоев неионогенного ПАА и полиэлектролита МПА. В системе с ПАА преобладают диполь-дипольные взаимодействия молекул полимеров с поверхностью каолина и между собой. Это следует из того факта, что скорость осаждения и характеристики флокул имеют близкие величины при различных способах введения флокулянта в дисперсию. В случае модифицированного ПАА на поверхности частиц дисперсной фазы формируется слой из адсорбированных катионных полимерных цепей с большим числом контактов с поверхностью, в которых межионные взаимодействия играют существенную роль и доминирующим механизмом снижения устойчивости дисперсии и агрегирования частиц является нейтрализация (компенсация) поверхностного заряда.

Таблица 1. **Характеристики флокул, образовавшихся в водной дисперсии каолина (концентрация твердой фазы 20 г/л) при добавлении полимеров**

Table 1. **Characteristics of floccules formed in an aqueous dispersion of kaolin (solid phase concentration 20 g/L) with the addition of polymers**

Полимер	Характеристики флокул		
	среднеарифметический диаметр, d_n, μ	среднеповерхностный диаметр, d_s, μ	Δ – разность плотностей твердой и жидкой фаз ($\rho_т - \rho_ж$), г/см^3
МПА	$0{,}3\times10^4$	$0{,}45\times10^4$	1,25
ПАА	$0{,}4\times10^4$	$0{,}6\times10^4$	1,10
МПА+МПА	$0{,}2\times10^4$	$0{,}3\times10^4$	1,40
ПАА+ПАА	$0{,}35\times10^4$	$0{,}5\times10^4$	1,15

Из табл. 2, в которой представлены вискозиметрические характеристики растворов ПАА и МПА при концентрации хлорида калия 0,015–0,075 М, видно, что при низкой концентрации соли (0,015 М) приведенная вязкость растворов полимеров возрастает при переходе от неионогенного полимера (ПАА) к полиэлектролиту (МПА); при этом значения [η] полимеров близки. В более концентрированном растворе соли (0,05; 0,075 М) характеристическая вязкость ПАА в 2,4 раза выше по сравнению с МПА. Эффективный объем макромолекул МПА в растворе уменьшается с увеличением концентрации соли от 0,015 М до 0,05 М. В растворе с концентрацией 0,015 М данный показатель выше для МПА, чем ПАА.

Адсорбционные и флокулирующие свойства модифицированного ПАА в водной дисперсии каолина определяются в основном двумя факторами: значительными размерами макромолекулярного клубка в водном растворе (эффективный объем макромолекул МПА в растворе KCl 0,015 М в 2,5 раза выше по сравнению с ПАА) и высокой адсорбционной способностью по отношению

Таблица 2. **Вискозиметрические характеристики растворов ПАА и МПА (0,07 моль/л)**

Table 2. **Viscometric characteristics of PAA and MPA solutions (0.07 mol/L)**

Полимер	Концентрация KCl, M	Приведенная вязкость $\eta_{пр}$, дл/г	Характеристическая вязкость [η], дл/г	Эффективный объем $V_{эфф} \cdot 10^{16}$ макромолекул в растворе, дм^3
ПАА	0,015	10,1	7,0	0,45
	0,05	8,2	6,3	0,40
	0,075	8,2	6,3	0,40
МПА	0,015	30,0	7,3	0,99
	0,05	10,5	2,6	0,43
	0,075	9,9	2,7	0,40

к отрицательно заряженной поверхности частиц каолина. Процесс флокуляции дисперсии реализуется через следующие последовательные стадии: адсорбция полимеров из растворов на поверхности частиц дисперсной фазы; взаимодействие молекул полимера, адсорбированных на разных частицах; контакт частиц глины через слои полимерных клубков и образование флокул. Увеличение адсорбции МПА и эффективного объема макромолекул в водных растворах по сравнению с ПАА приводит к улучшению флокуляции дисперсии каолина МПА и образованию более плотных флокул меньшего размера.

Выводы. Синтезирован катионный флокулянт с полимерной матрицей амидного типа путем модификации полиакриламида по реакции Манниха. Обогащение полиакриламида функциональными группами катионного типа и изменение его молекулярной структуры приводит к увеличению адсорбции полимера на частицах твердой фазы и улучшению флокуляции. Использование модифицированного полимера позволяет увеличить скорость осаждения каолина в 1,2–1,4 раза и расширить концентрационную область дестабилизации дисперсии по сравнению с ПАА.

Список использованных источников

1. Качалова, Г. С. Использование современных коагулянтов и флокулянтов в процессе коагулирования сточных вод / Г. С. Качалова // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. – 2018. – № 2. – С. 23–27.

2. Effects of various fillers on anionic polyacrylamide systems for treating kaolin suspensions / A. Ariffin [et al.] // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2014. – Vol. 441. – P. 306–311. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.09.021

3. Xiao, H. Organo-modified cationic silica nanoparticles/anionic polymer as flocculants / H. Xiao, N. Cezar // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – Vol. 267, N 2. – P. 343–351. https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00716-1

4. Куренков, В. Ф. Применение полиакриламидных флокулянтов для водоочистки / В. Ф. Куренков, H. G. Hartan, Ф. И. Лобанов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеров. сообщ. – 2002. – № 11. – С. 31–40.

5. Гандурина, Л. В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов / Л. В. Гандурина. – М.: ДАР/ВОДГЕО, 2007. – 198 с.

6. Rabiee, A. A survey on cationic polyelectrolytes and their applications: acrylamide derivatives / A. Rabiee, A. Ershad-Langroudi, M. E. Zeynali // Reviews in Chemical Engineering. – 2015. – Vol. 31, N 3. – P. 239–261. https://doi.org/10.1515/revce-2014-0056

7. Байбурдов, Т. А. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида: учеб. пособие / Т. А. Байбурдов, А. Б. Шиповская. – Саратов: Саратовский источник, 2019. – 94 с.

8. Тавризов, О. А. Получение водорастворимого катионного полимера полимераналогичным превращением полиакриламида по реакции Манниха / О. А. Тавризов, Ю. Вейцер, Ю. А. Клячко // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. – 1986. – Т. 31, № 1. – С. 110–112.

9. Исследование флокуляционных свойств полиэлектролитов, полученных полимераналогичным превращением полиакриламида / С. Ф. Якубовский [и др.] // Вестн. Полоцк. гос. ун-та. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2009. – № 9. – С. 134–139.

10. Воробьева, Е. В. Адсорбция полиакриламида и его ионогенных сополимеров на каолине из солевых растворов / Е. В. Воробьева, В. С. Солдатов // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2012. – Т. 56, № 1. – С. 93–98.

11. Практикум по высокомолекулярным соединениям / под ред. В. А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.

12. Hesselink, F. Th. On the theory of polyelectrolyte adsorption: The effect on adsorption behavior of the electrostatic contribution to the adsorption free energy / F. Th. Hesselink // Journal of Colloid and Interface Science. – 1977. – Vol. 60, N 3. – P. 448–466. https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90309-5

13. Tadros, T. Interaction forces between particles containing grafted or adsorbed polymer layers / T. Tadros // Advances in Colloid and Interface Science. – 2003. – Vol. 104, N 1–3. – P. 191–226. https://doi.org/10.1016/s0001-8686(03)00042-3

References

1. Kachalova G. S. Use of modern coagulants and flocculants in the process of waste water coagulation. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanii = International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2018, no. 2, pp. 23–27 (in Russian).

2. Ariffin E. A., Musa M. S., Othman M. B. H., Razali M., Yunus F. Effects of various fillers on anionic polyacrylamide systems for treating kaolin suspensions. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 441, pp. 306–311. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.09.021

3. Xiao H., Cezar N. Organo-modified cationic silica nanoparticles/anionic polymer as flocculants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 267, no. 2, pp. 343–351. https://doi.org/10.1016/s0021-9797(03)00716-1

4. Kurenkov V. F., Hartan H. G., Lobanov F. I. Application of polyacrylamide flocculants for water treatment. *Khimiya i komp'yuternoe modelirovanie. Butlerov. Soobshch = Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications*, 2002, no. 11, pp. 31–40 (in Russian).

5. Gandurina L. V. *Wastewater treatment using synthetic flocculants.* Moscow, DAR/VODGEO Publ., 2007. 198 p. (in Russian).

6. Rabiee A., Ershad-Langroudi A., Zeynali M. E. A survey on cationic polyelectrolytes and their applications: acrylamide derivatives. *Reviews in Chemical Engineering*, 2015, vol. 31, no. 3, pp. 239–261. https://doi.org/10.1515/revce-2014-0056

7. Baiburdov T. A., Shipovskaya A. B. *Synthesis, chemical and physicochemical properties of acrylamide polymers*. Saratov, Saratovskii istochnik Publ., 2019. 94 p. (in Russian).

8. Tavrizov O. A., Weitzer Yu., Klyachko Yu. A. Obtaining a water-soluble cationic polymer by polymeranalogical transformation of polyacrylamide by the Mannich reaction. *Zhurnal Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D. I. Mendeleeva* [Journal of the All-Union Chemical Society], 1986, vol. 31, no. 1, pp. 110–112 (in Russian).

9. Yakubovsky S. F., Molotok E. V., Linnik V. N., Pankin A. A. Investigation of flocculation properties of polyelectrolytes obtained by polymeranological transformation of polyacrylamide. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C. Fundamental'nye nauki = Vestnik of Polotsk State University. Part C. Fundamental Sciences*, 2009, no. 9, pp. 134–139 (in Russian).

10. Vorobieva E. V., Soldatov V. S. Adsorption of polyacrylamide and its ionogen copolymers on kaolin from salt solutions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2012, vol. 56, no. 1, pp. 93–98 (in Russian).

11. Kabanov V. A. (ed.). *Workshop on macromolecular compounds*. Moscow, Khimiya Publ., 1985. 224 p. (in Russian).

12. Hesselink F. Th., Hesselink F. Th. On the theory of polyelectrolyte adsorption: The effect on adsorption behavior of the electrostatic contribution to the adsorption free energy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, vol. 60, no. 3, pp. 448–466. https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90309-5

13. Tadros T. Interaction forces between particles containing grafted or adsorbed polymer layers. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, vol. 104, no. 1–3, pp. 191–226. https://doi.org/10.1016/s0001-8686(03)00042-3

Информация об авторах

Воробьев Павел Дмитриевич – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pdvc@tut.by

Крутько Николай Павлович – академик НАН Беларуси, д-р хим. наук, профессор, ген. директор ГНПО «Химические продукты и технологии» (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Чередниченко Денис Викторович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Воробьёва Елена Викторовна – д-р хим. наук, доцент, зав. лаб. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Буча Светлана Васильевна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bucha1003@gmail.com

Липай Юлия Владимировна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yuliya.M@tut.by

Information about the authors

Vorobiev Pavel D. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pdvc@tut.by

Krutko Nikolay P. – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General of the State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies» (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Cherednichenko Denis V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: cherednichenko_dv@tut.by

Vorobieva Elena V. – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: evorobieva@igic.bas-net.by

Bucha Sviatlana V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bucha1003@gmail.com

Lipai Yuliya V. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yuliya.M@tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 577.15 + 547.442
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-280-285

Поступила в редакцию 23.02.2022
Received 23.02.2022

Я. В. Фалетров[1,2], В. А. Старовойтова[2], Г. И. Позняк[1], В. М. Шкуматов[1,2]

[1]Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
[2]Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь

ДИКЕТОНЫ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОВАЛЕНТНЫЕ ЛИГАНДЫ БЕЛКОВ SARS-COV-2: ИССЛЕДОВАНИЕ *IN SILICO* МЕТОДОМ ДОКИНГА

Аннотация. Компьютерный докинг, проведенный с использованием программы Autodock Vina, позволил выявить потенциал нескольких α- и β-дикетонов растений и других природных объектов в качестве ковалентных лигандов ряда белков коронавируса SARS-CoV-2 – возбудителя COVID-19. Выявлено, что энергией связывания (docking score, E_{bind}, ккал/мол) менее –7,5 с колоколизацией карбонильных групп на расстоянии не более 0,4 нм от атомов азота боковой цепи остатков аргинина белков коронавируса. β-Дикетоны 6-гингердион (код структуры по базе данных Pubchem CID162952), 8-гингердион (CID14440537), тетрагидрокуркумин (CID124072), а также α-дикетон валлитаксан Е (CID132967478) обладали такими свойствами. Выявленные *in silico* взаимодействия указывают на возможность обнаружения их в эксперименте и исследования этих веществ или содержащих их природных материалов как средств борьбы с короновирусной инфекцией.

Ключевые слова: гингердион, тетрагидрокуркумин, валлитаксан *E*, виртуальный скрининг, докинг, SARS-CoV-2

Для цитирования. Дикетоны природного происхождения как потенциальные ковалентные лиганды белков SARS-CoV-2: исследование *in silico* методом докинга / Я. В. Фалетров [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 280–285. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-280-285

Ya. V. Faletrov[1,2], V. A. Staravoitava[2], H. I. Pozniak[1], V. M. Shkumatov[1,2]

[1]Belarusian State University, Minsk, Belarus
[2]Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University Minsk, Belarus

NATURAL DIKETONES AS POTENTIAL COVALENT LIGANDS FOR SARS-COV-2 PROTEINS: AN *IN SILICO* DOCKING STUDY

Abstract. Our computer-aided protein-ligand docking test using Autodock Vina software allowed to reveal the potential of few α- and β-diketones from plants and alternative living organisms as covalent ligands for few proteins of coronavirus SARS-CoV-2 – a causative agent of COVID-19. It has been established that values for energy of binding (docking score, E_{bind}, kcal/mol) less than –7.5 and for distances of ligands' carbonyl groups to side chain nitrogens of arginine residues of some coronaviral enzymes within 0.4 nm have been true for β-diketones 6-gingerdione (Pubchem code CID162952), 8-gingerdione (CID14440537), tetrahydrocurcumine (CID124072) as well as α-diketone wallitaxane E (CID132967478). The *in silico* revealed interactions are interesting to be verified in vitro and they point out a possibility of investigation of the compounds and related natural materials as tools for struggle against coronaviral infections.

Keywords: gingerdione, tetrahydrocurcumine, wallitaxane *E*, virtual screening, docking, SARS-CoV-2

For citation. Faletrov Y. V., Staravoitava V. A., Pozniak H. I., Shkumatov V. M. Natural diketones as potential covalent ligands for SARS-CoV-2 proteins: an *in silico* docking study. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 3, pp. 280–285 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-280-285

Введение. Заболевание COVID-19, вызываемое коронавирусом SARS-CoV-2, с конца 2019 года по данным интернет-ресурса worldometers (https://www.worldometers.info/coronavirus/) уже вызвало смерти более 6 млн человек по всему миру, обойдя по показателю годовой смертности туберку-

лез (https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/tuberculosis), и до сих пор сохраняет характер пандемии. Вклад в разработку вакцин для выработки антител к SARS-CoV-2, поиск возможностей перепрофилировать официальные лекарственные соединения или использовать не имеющих статус лекарственных соединений для профилактики и терапии COVID-19 и связанные с этим задачи стали очень актуальными. В результате на сегодня рекомендованы к использованию вакцины, среди первых из которых была российская Sputnik-V [1], лекарства, включающие глюкокортикоид дексаметазон, а также действующие на белки коронавируса ремдесивир, молнупиравир, комбинация ритонавир/нирматревир [2], а также ряд других лекарств. Однако в связи с сохраняющимся статусом пандемии для вызываемого SARS-CoV-2 заболевания и риском появления новых штаммов работа по поиску веществ с альтернативными механизмами подавления этого инфекционного агента сохраняет свою актуальность.

Одно из направлений поиска таких веществ являются соединения природного происхождения в основном из растений, причем приоритет отдается таковым с доказанной невысокой токсичностью. В том числе также проводится поиск ковалентных ингибиторов белков SARS-CoV-2, высокая аффинность которых к белку-мишени определяется возможностью формирования ковалентных связей между атомами соединения и атомами аминокислот белка. По аналогии с утвержденными к медицинскому применению ковалентными ингибиторами протеинкиназ, например ибрутинибом [3], это могут быть соединения, способные ковалентно присоединяться через свободную тиольную группу остатка цистеина в белках SARS-CoV-2 [4, 5]. С другой стороны, в научной литературе описана возможность селективной ковалентной модификации остатков аргинина α-дикетонами [6, 7] и β-дикетонами типа –CO–CH_2–CO– [8]. Ряд природных соединений содержат α- и β-дикетоновые фрагменты в своей структуре, например тритрианкотан-16,18-дион из Eucalyptus globulus [9], тетрагидрокуркумин и гингердион из Curcuma longa [10, 11].

Закономерной начальной частью современных исследований белок-лигандных взаимодействий является *in silico* моделирование (см., например, [12]). Таким образом, цель данного исследования – обнаружение некоторых α- и β-дикетонов природного происхождения новых потенциальных селективных ковалентных ингибиторов аргининсодержащих белков SARS-CoV-2 NSP12 (РНК-полимеразы) и NSP13 (хеликазы) – двух ключевых белков процесса репликации генома этого вируса с применением компьютерного моделирования.

Экспериментальная часть. Для молекулярного докинга использовали AutoDock Vina 1.1.2 (область докирования 4×4×4 нм по центру белка, шаг 0,1 нм, параметр Exhaustiveness 12, рассчитывалось 5 моделей). Для подготовки файлов лигандов и белков, визуализации результатов использовали программный пакет MGL Tools (The Scripps research lab.). Файлы с 3D структурами белков взяты из базы данных Protein Data Bank (www.rcsb.pdb.org). NSP12 (коды 6XQB, 6XEZ) и NSP13 (коды 5RL6, 5RMM). Во всех случаях использовали последовательности цепи A из файлов белков. Структуры дикетонов выбраны из баз данных Pubchem (https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, коды CID) или Biogem (https://pdt.biogem.org, коды BXGC), а именно: оценивали одну модель расположения конкретного лиганда в активном центре одной структуры белка с наименьшими величинами энергии связывания (E_{bind}, ккал/моль). В расчет принимали результат, если величина E_{bind} была не более –7,5 ккал/моль и по величине расстояние атомов углерода карбонильных групп дикетонового фрагмента структуры лигандов от атомов азота гуанидиновой группы остатков аргинина в полученных *in silico* комплексах белок-лиганд не превышало каждое 0,45 нм (критерий дистанции).

Результаты и их обсуждение. Выявлено, что для структуры α-дикетона валлитаксан *E* (CID132967478) из стволовой коры гималайского тиса ягодного *Taxus wallichiana* [14] в случаях обоих использованных структур NSP13 (коды PDB 5RL6, 5RMM) соблюдался критерий по дистанции в отношении ARG560 и E_{bind} = –10,2 и –10,0 соответственно (таблица, рис. 1).

Обнаружено, что критерий по дистанции выполняется для комплексов РНК-зависимой РНК-полимеразы NSP12 (pdb 6XQB) с 6-гингердионом (CID162952) (рис. 2) и 8-гингердионом (CID14440537), характеризующихся E_{bind} = –7,6 и –7,7 соответственно (таблица). Возможность аналогичного взаимодействия также показана для тетрагидрокуркумина (BXGC0003328) и другой структуры NSP 12 (pdb 6XEZ) с E_{bind} = –8,5. Гингердионы обнаружены в растениях имбирь

Таблица 1. **Параметры *in silico* генерированных комплексов с белками SARS-CoV-2 NSP13 и NSP12, отвечающие критерию дистанции атомов углерода карбонильных групп лиганда от атомов азота гуанидиновой группы остатков аргинина**

Table 1. **Parameters of *in silico* generated complexes of SARS-CoV-2 proteins NSP13 и NSP12, which meet the criterium of distance between carbonyls' C-atoms to N-atoms of guanidine parts of arginine residues**

PDB код белка	Описание белка	Лиганд (код по базам данных)	E_{bind}, ккал/моль	Некоторые остатки аминокислот рассчитанного окружения лиганда в комплексе (0,4 нм)
6XQB	NSP12	6-Gingerdione CID162952	–7,6	Arg132; Ser239; Leu240; Asp465; Phe45; Tyr732; Asn705; Tyr788; Gln468; Gln789
6XQB	NSP12	8-Gingerdione CID14440537	–7,4	Arg132; Asn705; Tyr788; Gln789; Asp465; Gln468; Thr701; Leu469; Val472; Val704
6XEZ	NSP12	Tetrahydrocurcumin BXGC0003328	–8,5	Arg349; Pro677; Pro461; Asn628; Asn459; Leu460; Val315; Gly678; Val675; Lys676
5RL6	NSP13	Wallitaxane E CID132967478	–10,2	Asn179; Asp534; His554; Arg560; Arg409; Pro408; Thr410; Leu412; Asn177; Asn516

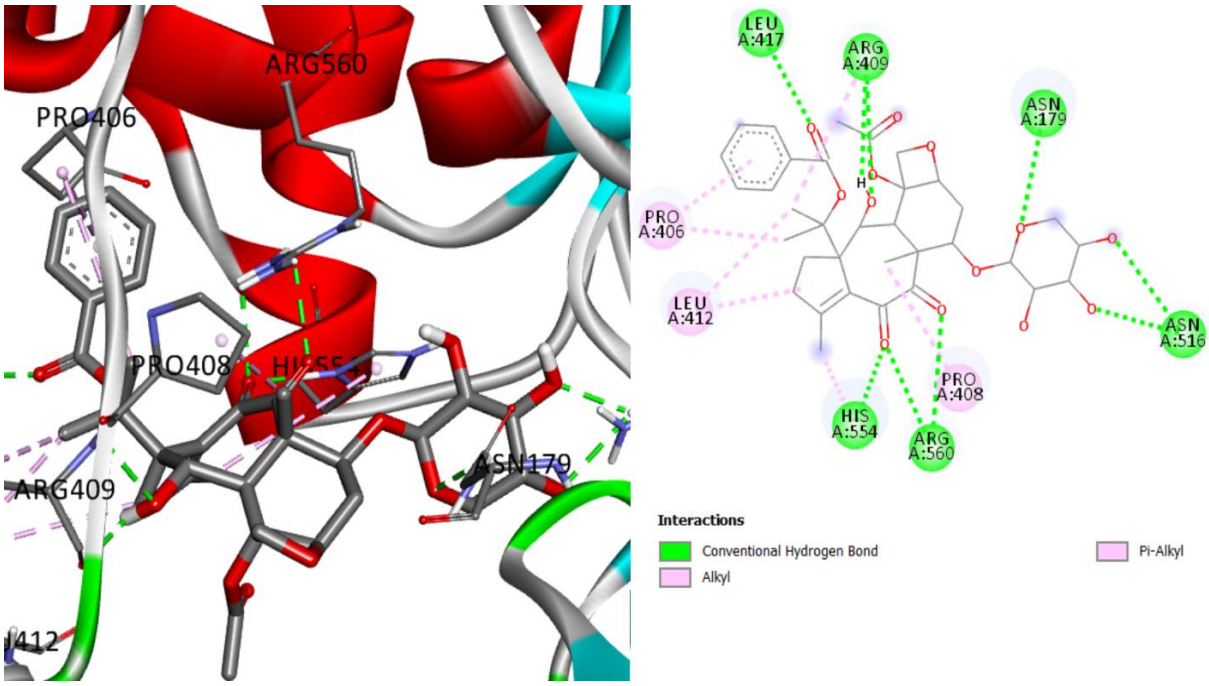


Рис. 1. Рассчитанное положение валлитаксана *E* вблизи Arg560 белка NSP13 коронавируса SARS-CoV-2 (pdb 5RL6), показывающее близкое расположение электрофильного α-дикетонового фрагмента лиганда к нуклеофильной гуанидиновой группы аргинина (слева и справа – 3D и 2D представление)

Fig. 1. The calculated pose of wallitaxane *E* close to Arg560 of NSP13 of coronavirus SARS-CoV-2 (pdb 5RL6), showing the proximity to electrophilic α-diketone moiety of the ligand to nucleophilic guanidine group of the arginine (left and right – 3D and 2D representation)

Zingiber officinale и куркума *Curcuma longa* [15]; тетрагидрокуркумин является основным метаболитом обычного куркумина, широко используемого как пищевая приправа. Среди механизмов подавления воспаления, наблюдаемых при взаимодействии тетрагидрокуркумина с клетками человека, выявлено подавление NF-kappaB-зависимых сигнальных путей [15, 16], а при COVID-19 эти пути активируются [17]. Необходимо отметить, что существует много публикаций об антиковидных эффектах имбиря, куркумы и их компонентов (см., например, [18–21]), однако в них не рассматривается возможность ковалентной модификации аргининов белков SARS-CoV-2.

Согласно данным таблицы, четыре природных дикетона могут связываться с NSP12 или NSP13 возбудителя COVID-19 с E_{bind} от –7,6 до –10,2, что указывает на потенциально высокую аффинность к этим белкам.

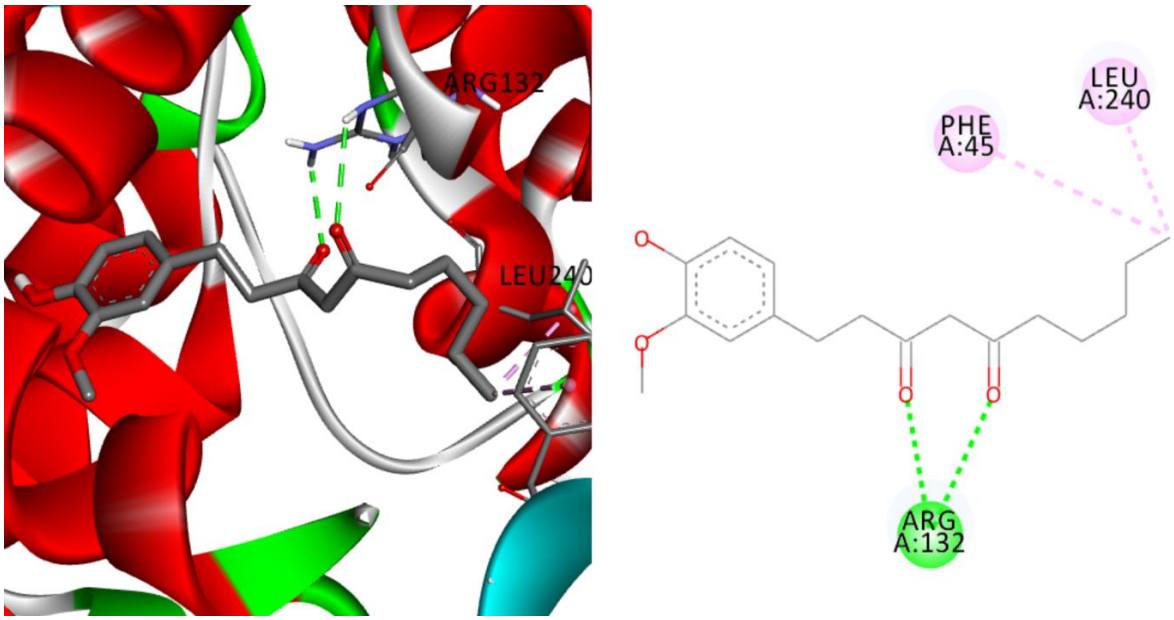


Рис. 2. Рассчитанное положение 6-гингердиона вблизи Arg132 белка NSP12 коронавируса SARS-CoV-2 (pdb 5RL6), показывающее близкое расположение электрофильного α-дикетонового фрагмента лиганда к нуклеофильной гуанидиновой группы аргинина (слева и справа – 3D и 2D представление)

Fig. 2. The calculated pose of 6- gingerdione close to Arg132 of NSP12 of coronavirus SARS-CoV-2 (pdb 5RL6), showing the proximity to electrophilic α-diketone moiety of the ligand to nucleophilic guanidine group of the arginine (left and right – 3D and 2D representation)

Заключение. Показана *in silico* возможность связывания некоторых природных дикетонов с белками коронавируса (валлитаксана *E* с NSP13, 6-гингердиона, 8-гингердиона и метаболита куркумина тетрагидрокуркумина с NSP12), что позволяет предположить механизм их потенциального прямого влияния на этот инфекционный агент и обосновать важность будущих более детальных исследований различных α- и β-дикетонов как потенциальных средств против инфекции SARS-CoV-2, направленных на ковалентную модификацию остатков аргинина. В перспективе это дает возможность получения нового класса ковалентных ингибиторов, которые в отличие от существующих будут направлены на аргининсодержащие белки инфекционных агентов.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Х19КОВИД-030).

Acknowledgements. The work was supported by BRFFR grant X19COVID-030.

Список использованных источников

1. Do Sputnik V Vaccine-Induced Antibodies Protect Against Seasonal Coronaviruses? Case Study / M. Koryukov [et al.] // Viral. Immunol. – 2022. – Vol. 35, N 2. – P. 138–141. https://doi.org/10.1089/vim.2021.0157

2. Rubin, E. J. The Potential of Intentional Drug Development / E. J. Rubin, L. R. Baden // New Eng. J. Med. – 2022. – Vol. 386, N 15. – P. 1463–1464. https://doi.org/10.1056/nejme2202160

3. Davids, M. S. Ibrutinib: a first in class covalent inhibitor of Bruton's tyrosine kinase / M. S. David, J. R. Brown // Future Oncol. – 2014. – Vol. 10, N. 6. – P. 957–967. https://doi.org/10.2217/fon.14.51

4. Andrographolide and its fluorescent derivative inhibit the main proteases of 2019-nCoV and SARS-CoV through covalent linkage / T.-H. Shi [et al.] // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 2020. – Vol. 533, N 3. – P. 467–473. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2020.08.086

5. Binding Studies of the Prodrug HAO472 to SARS-Cov-2 Nsp9 and Variants / M. Liu [et al.] // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7, N 8. – P. 7327–7332. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07186

6. Reaction of the Butter Flavorant Diacetyl (2,3-Butanedione) with N-α-Acetylarginine: A Model for Epitope Formation with Pulmonary Proteins in the Etiology of Obliterative Bronchiolitis / J. M. Mathews [et al.] // J. Agric. Food Chem. – 2010. – Vol. 58, N 24. – P. 12761–12768. https://doi.org/10.1021/jf103251w

7. Arginine-Selective Chemical Labeling Approach for Identification and Enrichment of Reactive Arginine Residues in Proteins / S. K. Maheshika [et al.] // ACS Omega. – 2018. – Vol. 3, N 10. – P. 14229–14235. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01729

8. 1,3-Diketone-Modified Nucleotides and DNA for Cross-Linking with Arginine-Containing Peptides and Proteins / D.-L. Leone [et al.] // Angewandte. – 2021. – Vol. 60, N 32. – P. 17383–17387. https://doi.org/10.1002/anie.202105126

9. Osawa, T. A Novel Type of Antioxidant Isolated from Leaf Wax of Eucalyptus leaves / T. Osawa, M. Namiki // Agric. Biol. Chem. – 1981. – Vol. 45, N 3. – P. 735–739. https://doi.org/10.1080/00021369.1981.10864583

10. Solid and liquid state characterization of tetrahydrocurcumin using XRPD, FT-IR, DSC, TGA, LC-MS, GC-MS, and NMR and its biological activities // J. Pharm. Anal. – 2020. – Vol. 10, N 4. – P. 334–345. https://doi.org/10.1016/j.jpha.2020.02.005

11. Gingerdione from the rhizomes of Curcuma longa / A. El Demerdash [et al.] // Chem. Nat. Compd. – 2012. – Vol. 48, N 4. – P. 646–648. https://doi.org/10.1007/s10600-012-0333-y

12. Evaluation of the fluorescent probes Nile Red and 25-NBD-cholesterol as substrates for steroid-converting oxidoreductases using pure enzymes and microorganisms / Y. V. Faletrov [et al.] // FEBS J. – 2013. – Vol. 280, N 13. – P. 3109–3119. https://doi.org/10.1111/febs.12265

13. Trott, O. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading / O. Trott, A. J. Olson // J. Comput. Chem. – 2010. – Vol. 31. – P. 455–461. https://doi.org/10.1002/jcc.21334

14. α-Glucosidase Inhibitory and Cytotoxic Taxane Diterpenoids from the Stem Bark of Taxus wallichiana / P.-H. Dang [et al.] // J. Nat. Prot. – 2017. – Vol. 80, N 4. – P. 1087–1095. https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00006

15. Curcumin's Metabolites, Tetrahydrocurcumin and Octahydrocurcumin, Possess Superior Anti-inflammatory Effects in vivo Through Suppression of TAK1-NF-κB Pathway / Z.-B. Zhang [et al.] // Front. Pharmacol. – 2018. – Vol. 9. https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01181

16. Tetrahydrocurcumin mitigates acute hypobaric hypoxia-induced cerebral oedema and inflammation through the NF-κB/VEGF/MMP-9 pathway / Y. Pan [et al.] // Phytother. Res. – 2020. – Vol. 34, N 11. – P. 2963–2977. https://doi.org/10.1002/ptr.6724

17. Curcumin, an Inhibitor of PAK1, Potential Treatment for COVID-19 / M. Nemati [et al.] // J. Infectiol. – 2020. – Vol. 3, N 2. – P. 1–3. https://doi.org/10.29245/2689-9981/2020/2.1160

18. Potential Phytochemical Inhibitors of the Coronavirus RNA Dependent RNA Polymerase: A Molecular Docking Study / P. Ardra [et al.] // Research Square preprint. – 2020. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-35334/v1

19. Potential of Zingiber officinale bioactive compounds as inhibitory agent against the IKK-B / W. E. Putra [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2020. https://doi.org/10.1063/5.0002478

20. COVID-19 *in silico* Drug with Zingiber officinale Natural Product Compound Library Targeting the Mpro Protein / R. M. Wijaya [et al.] // Makara J. Sci. – 2021. – Vol. 25, N 3. https://doi.org/10.7454/mss.v25i3.1244

21. Jafarzadeh, A. Therapeutic potential of ginger against COVID-19: Is there enough evidence? / A. Jafarzadeh, S. Jafarzadeh, M. Nematide // J. Tradit. Chinese Med. Sci. – 2021. – Vol. 8, N 4. – P. 267–279. https://doi.org/10.1016/j.jtcms.2021.10.001

References

1. Koryukov M., Kechin A., Shamovskaya D., Timofeeva A., Filipenko M. Do Sputnik V Vaccine-Induced Antibodies Protect Against Seasonal Coronaviruses? Case Study. *Viral Immunology*, 2022, vol. 35, no. 2, pp. 138–141. https://doi.org/10.1089/vim.2021.0157

2. Rubin E. J., Baden L. R. The Potential of Intentional Drug Development. *New England Journal of Medicine*, 2022, vol. 386, no. 15, pp. 1463–1464. https://doi.org/10.1056/nejme2202160

3. Davids M. S., Brown J. R. Ibrutinib: a first in class covalent inhibitor of Bruton's tyrosine kinase. *Future Oncology*, 2014, vol. 10, no. 6, pp. 957–967. https://doi.org/10.2217/fon.14.51

4. Shi T.-H., Huang Y.-L., Chen C.-C, Pi W.-C., Hsu Y.-L., Lo L.-C., Chen W.-Y., Fu S.-L., Lin C.-H. Andrographolide and its fluorescent derivative inhibit the main proteases of 2019-nCoV and SARS-CoV through covalent linkage. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2020, vol. 533, no. 3, pp. 467–473. https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2020.08.086

5. Liu M., Littler D. R., Rossjohn J., Quinn R. J. Binding Studies of the Prodrug HAO472 to SARS-Cov-2 Nsp9 and Variants. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, no. 8, pp. 7327–7332. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07186

6. Mathews J. M., Watson S. L., Snyder R. W., Burgess J. P., Morgan D. L. Reaction of the butter flavorant diacetyl (2,3-butanedione) with n-α-acetylarginine: a model for epitope formation with pulmonary proteins in the etiology of obliterative bronchiolitis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, vol. 58, no. 4, pp. 12761–12768. https://doi.org/10.1021/jf103251w

7. Wanigasekara M. S. K., Huang X., Chakrabarty J. K., Bugarin A., Chowdhury S. M. Arginine-selective chemical labeling approach for identification and enrichment of reactive arginine residues in proteins. *ACS Omega*, 2018, vol. 3, no. 10, pp. 14229–14235. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01729

8. Leone D.-L., Hubálek M., Pohl R., Sýkorová V., Hocek M. 1,3-Diketone-Modified Nucleotides and DNA for Cross-Linking with Arginine-Containing Peptides and Proteins. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, vol. 60, no. 32, pp. 17383–17387. https://doi.org/10.1002/anie.202105126

9. Osawa T., Namiki M. A Novel Type of Antioxidant Isolated from Leaf Wax of Eucalyptus leaves. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1981, vol. 45, no. 3, pp. 735–739. https://doi.org/10.1080/00021369.1981.10864583

10. Trivedi M. K., Panda P., Sethi K. K., Gangwar M., Mondal S. C., Jana S. Solid and liquid state characterization of tetrahydrocurcumin using XRPD, FT-IR, DSC, TGA, LC-MS, GC-MS, and NMR and its biological activities. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2020, vol. 10, no. 4, pp. 334–334. https://doi.org/10.1016/j.jpha.2020.02.005

11. El Demerdash A., Dawidar A. M., Keshk E. M., Abdel-Mogi M. Gingerdione from the rhizomes of Curcuma longa. Chemistry of Natural Compounds, 2012, vol. 48, no. 4, pp. 646–648. https://doi.org/10.1007/s10600-012-0333-y

12. Faletrov Y. V., Frolova N. S., Hlushko H. V., Rudaya E. V., Edimecheva I. P., Mauersberger S., Shkumatov V. M. Evaluation of the fluorescent probes Nile Red and 25-NBD-cholesterol as substrates for steroid-converting oxidoreductases using pure enzymes and microorganisms. *FEBS Journal*, 2013, vol. 280, no. 13, pp. 3109–3119. https://doi.org/10.1111/febs.12265

13. Trott O., Olson A. J. AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*, 2010, vol. 31, pp. 455–461. https://doi.org/10.1002/jcc.21334

14. Dang P. H., Nguyen H. X., Duong T. T. T., Tran T. K. T., Nguyen P. T., Vu T. K. T., Vuong H. C., Phan N. H. T., Nguyen M. T. T., Nguyen N. T., Awale S. α-Glucosidase Inhibitory and Cytotoxic Taxane Diterpenoids from the Stem Bark of Taxus wallichiana. *Journal of Natural Products*, 2017, vol. 80, no. 4, pp. 1087–1095. https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.7b00006

15. Zhang Z.-B., Luo D.-D., Xie J.-H., Xian Y.-F., Lai Z.-Q., Liu Y.-H., Liu W.-H., Chen J.-N., Lai X.-P., Lin Z.-X., Su Z.-R. Curcumin's Metabolites, Tetrahydrocurcumin and Octahydrocurcumin, Possess Superior Anti-inflammatory Effects in vivo Through Suppression of TAK1-NF-κB Pathway. *Frontiers in Pharmacology*, 2018, vol. 9, pp. 1181. https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01181

16. Pan Y., Zhang Y., Yuan J., Ma X., Zhao Y., Li Y., Li F., Gong X., Zhao J., Tang H., Wang J. Tetrahydrocurcumin mitigates acute hypobaric hypoxia-induced cerebral oedema and inflammation through the NF-κB/VEGF/MMP-9 pathway. *Phytotherapy Research*, 2020, vol. 34, no. 11, pp. 2963–2977. https://doi.org/10.1002/ptr.6724

17. Nemati M., Asl E. R., Pouya F. D., Rasmi Y. Curcumin, an Inhibitor of PAK1, Potential Treatment for COVID-19. *Journal of Infectiology*, 2020, vol. 3, no. 2, pp. 1-3. https://doi.org/10.29245/2689-9981/2020/2.1160

18. Ardra P., Prachi S., Hariprasad V. R., Babu U. V., Mohamed R., Raghavendra P. R. Potential Phytochemical Inhibitors of the Coronavirus RNA Dependent RNA Polymerase: A Molecular Docking Study. *Research Square preprint,* 2020. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-35334/v1

19. Putra W. E., Kharisma V. D., Susanto H. Potential of Zingiber officinale bioactive compounds as inhibitory agent against the IKK-B. *AIP Conference Proceedings*, 2020. https://doi.org/10.1063/5.0002478

20. Wijaya R. M., Hafidzhah M. A., Kharisma V. D., Ansori A. N. M., Parikesit A. A. COVID-19 In silico Drug with Zingiber officinale Natural Product Compound Library Targeting the Mpro Protein. *Makara Journal of Science*, 2021, vol. 25, no. 3, pp. 162–171. https://doi.org/10.7454/mss.v25i3.1244

21. Jafarzadeh A., Jafarzadeh S., Nematide M. Therapeutic potential of ginger against COVID-19: Is there enough evidence? *Journal of Traditional Chinese Medical Sciences*, 2021, vol. 8, no. 4, pp. 267–279. https://doi.org/10.1016/j.jtcms.2021.10.001

Информация об авторах

Фалетров Ярослав Вячеславович – канд. хим. наук, доцент, докторант кафедры высокомолекулярных соединений, вед. науч. сотрудник. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yaroslav82@tut.by

Старовойтова Виктория Александровна – стажер мл. науч. сотрудника. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vika.starovoytova.2000@mail.ru

Позняк Глеб Игоревич – студент 5-го курса хим. фак. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: hlebpozniak@gmail.com

Шкуматов Владимир Макарович – член-корреспондент НАН Беларуси, д-р. биол. наук, профессор, зав. лаб. НИИ физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vlad.shkumatov@tut.by

Information about the authors

Faletrov Yaroslav V. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, doctoral student of the Department of Macromolecular Compounds, Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yaroslav82@tut.by

Staravoitava Victoryia A. – Research Assistant trainee of the Laboratory of Biochemistry of Medical Drugs. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vika.starovoytova.2000@mail.ru

Pozniak Hleb I. – 5th-year Student of the Faculty of Chemistry. Belarusian State University (4, Nezavisimosti ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: hlebpozniak@gmail.com

Shkumatov Vladimir M. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Biology), Professor, Head of the Laboratory. Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (14, Leningradskaya str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vlad.shkumatov@tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

POLYMER CHEMISTRY

УДК 661.183.123.3
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-286-293

Поступила в редакцию 15.05.2022
Received 15.05.2022

А. А. Шункевич, А. П. Поликарпов, Г. В. Медяк, С. Д. Филиппович, З. И. Акулич

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ СИЛЬНООСНОВНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ АНИОНИТОВ

Аннотация. Отработана методика синтеза новых волокнистых анионитов с сильноосновными группами путем алкилирования слабоосновных анионитов на основе полиакрилонитрильного волокна с помощью двух алкилирующих агентов: эпихлоргидрина и этиленхлоргидрина. Исследовано влияние условий получения новых анионитов на их физико-химические свойства. Определены параметры синтеза: мольное соотношение «аминогруппы : алкилирующий агент», концентрация алкилирующего агента, время и температура реакции для получения анионитов с максимальной обменной емкостью по сильноосновным группам. Показаны удовлетворительные механические свойства новых сильноосновных волокон для их переработки в различные текстильные формы.

Ключевые слова: волокнистые аниониты, сильноосновные группы, синтез

Для цитирования. Синтез и свойства новых сильноосновных волокнистых анионитов / А. А. Шункевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 286–293. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-286-293

A. A. Shunkevich, A. P. Polikarpov, G. V. Medyak, S. D. Filippovich, Z. I. Akulich

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW STRONGLY BASIC FIBROUS ANION EXCHANGERS

Abstract. A synthesis method of new fibrous anion exchangers with strong base groups has been developed. The synthesis was carried out by alkylation of weakly basic anion exchangers based on polyacrylonitrile fiber using two alkylating agents: epichlorohydrin and ethylene chlorohydrin. The influence of the reaction conditions on the physicochemical properties of new anion exchangers was investigated. The synthesis parameters were determined: the molar ratio of "amino groups : alkylating agent", the concentration of the alkylating agent, the reaction time and temperature – to obtain anion exchangers with maximum exchange capacity for strong base groups. New strongly basic fibers possess satisfactory mechanical properties allowing their processing into various textile forms.

Keywords: fibrous anion exchangers, strong base groups, synthesis

For citation. Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Medyak G. V., Filippovich S. D., Akulich Z. I. Synthesis and properties of new strongly basic fibrous anion exchangers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 3, pp. 286–293 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-286-293

Введение. Развитие промышленности и рост населения Земли приводят к увеличению загрязнения воздуха и воды. Основными загрязнителями воздуха являются диоксид серы, сероводород, аммиак, оксиды азота. Источниками выделения таких газов в атмосферу служат предприятия химической промышленности, металлургии, машиностроения и животноводческие комплексы. Наряду с задачей очистки воздуха [1, 2], важной проблемой остается очистка воды как питьевой, так и технической от ионов тяжелых металлов, нитратов, ПАВ и других токсических веществ [3–5]. Одним из современных методов очистки водных и воздушных сред является использование сорб-

ционных технологий с применением волокнистых ионообменных материалов. В частности, перспективными сорбентами кислотных примесей из воздуха зарекомендовали себя сильноосновные аниониты на основе полиакрилонитрильных (ФИБАН А-6, А-7, А-8; ПАН-АС-1; ВИОН-АС-1) и полипропиленовых (ФИБАН А-1, А-2, А-4) волокон [6–10].

Цель данной работы – разработать способ получения и изучить физико-химические свойства новых сильноосновных анионообменных волокон на основе полиакрилонитрильного волокна.

Экспериментальная часть. *Объекты исследования*. Основой для синтеза новых сильноосновных волокнистых анионитов послужили два вида волокон со слабоосновными группами. Первое волокно было получено из водного раствора N,N-диметилдипропилентриамина (ДМДПТА) [11]. Именно на этом образце проведены основные исследования. Второе синтезировано модификацией ПАН волокна из раствора ДМДПТА в этиленгликоле [12]. В качестве алкилирующих агентов были использованы недорогие промышленные реагенты эпихлоргидрин (ЭПХГ) и этиленхлоргидрин (ЭТХГ). В дальнейшем сильноосновный анионит, полученный с использованием ЭПХГ, называется ФИБАН А-12**,** а с использованием ЭТХГ – ФИБАН А-13.

Обменную емкость сильноосновных волокон по аминогруппам определяли в хлоридной форме анионита по методике анализа сильноосновных анионитов по Штамбергу [13].

Набухание волокон находили по разности масс сухого и набухшего образца после центрифугирования на центрифуге ОПн-8 при 4000 об/мин и ускорении G = 900 g в течение 15 мин.

Механические характеристики волокон (разрывное усилие F, прочность σ и удлинение ε при разрыве) определяли на приборе FM-27. Диаметр моноволокон d измеряли на микроскопе МБР-1, снабженном микрометрической приставкой МОВ-1-15^{x}.

Результаты и их обсуждение. Физико-химические характеристики слабоосновных волокон ФИБАН А-11, модифицированных с целью введения сильноосновных групп, представлены в табл. 1.

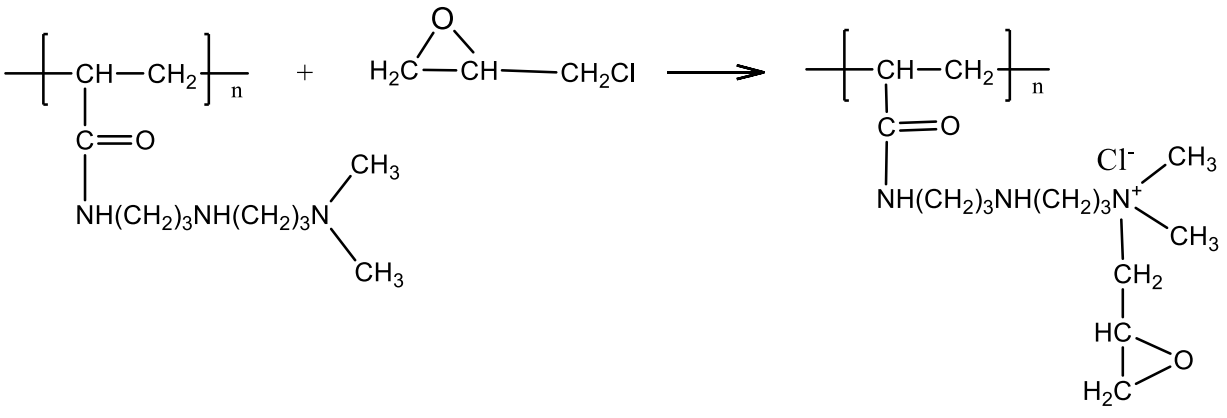
Т а б л и ц а 1. **Физико-химические характеристики слабоосновных анионитов ФИБАН А-11**

T a b l e 1. **Physicochemical characteristics of weakly basic anion exchangers FIBAN A-11**

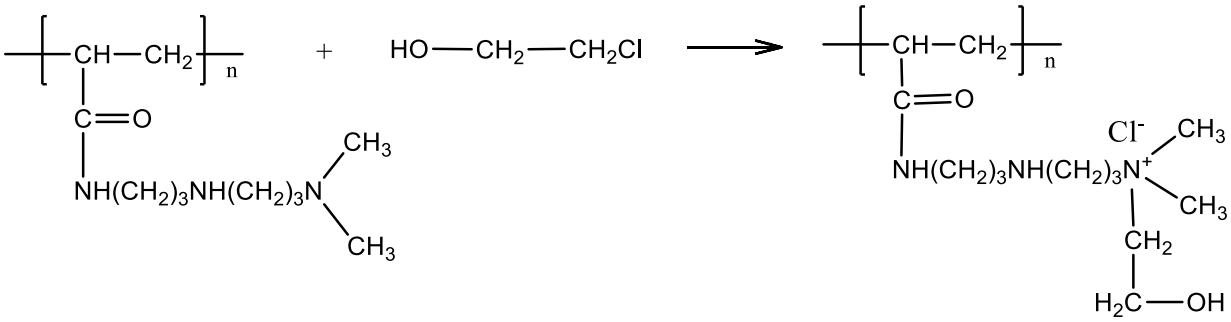
Тип ионита	Условия аминирования	ОЕ, мг-экв/г		W, г H_2O/г ионита
		по аминогруппам	по СООН	
1	Водный раствор ДМДПТА	5,88	0,24	1,24
2	Раствор ДМДПТА в этиленгликоле	6,27	0,05	2,23

П р и м е ч а н и е. ОЕ – обменная емкость, W – набухание в воде.

Образование сильноосновных групп в результате алкилирования слабоосновных анионитов ФИБАН А-11 подтверждается их прямым определением по методу Штамберга. Реакции образования в волокне четвертичных аминогрупп с использованием ЭПХГ и ЭТХГ протекают преимущественно по следующим схемам:



(1)



(2)

Еще одной, скорее, теоретической возможностью появления в волокне сильноосновных групп может быть последовательное алкилирование вторичной аминогруппы слабоосновных волокон двумя молекулами эпихлоргидрина или этиленхлоргидрина. При этом на первой стадии образуется третичная аминогруппа, а после реакции с еще одной молекулой алкилирующего агента – четвертичная аминогруппа.

Таким образом, исходя из схем алкилирования (1) и (2) и предположения об участии в процессе вторичной аминогруппы, максимальное теоретически возможное количество молекул алкилирующего агента, присоединенных к одному структурному звену слабоосновного анионита, равно 3. Поэтому диапазон мольного соотношения ЭПХГ или ЭХТГ к слабоосновному аниониту (NR_1R_2) варьировали от 1 до 3 (табл. 2). Условия проведения синтеза в обоих случаях совпадали: время реакции 5 ч, концентрация ЭПХГ (или ЭТХГ) 10,0 %, температура 20 °С.

Таблица 2. **Физико-химические свойства анионитов ФИБАН А-12 и А-13 в зависимости от мольного соотношения ЭПХГ : NR_1R_2**

Table 2. **Physicochemical properties of FIBAN A-12 and A-13 anion exchangers depending on molar ratio of EPCG : NR_1R_2**

Марка анионита ФИБАН	Мольное соотношение ЭПХГ : NR_1R_2	Набухание, г H_2O/г	ОЕ по аминогруппам, мг-экв/г		
			слабые	сильные	общая
А-12	1,0	1,10	3,54	2,22	5,76
	1,5	1,05	3,44	2,23	5,67
	2,0	0,93	3,24	2,25	5,49
	2,5	0,91	3,12	2,36	5,48
	3,0	0,89	3,01	2,49	5,50
А-13	1,0	1,66	4,05	1,21	5,26
	1,5	1,60	4,19	1,11	5,30
	2,0	1,54	4,12	0,96	5,08
	2,5	1,52	3,86	0,71	4,57
	3,0	1,50	3,65	0,55	4,20

Анализ результатов (табл. 2) показал, что аниониты ФИБАН А-12, полученные алкилированием слабоосновного анионита 1 (табл. 1) с помощью ЭПХГ, содержат наряду с сильноосновными группами большое количество слабоосновных аминогрупп. Оценка влияния мольного соотношения ЭПХГ : NR_1R_2 на обменную емкость алкилированного ионита свидетельствует о низкой вероятности образования четвертичных групп из вторичных аминогрупп исходного слабоосновного волокна. Вместе с тем анионит ФИБАН А-12 отличается в 2 раза более высоким содержанием аминогрупп по сравнению с сильноосновным волокном ФИБАН А-6 [14, 15], используемым в настоящее время в системах кондиционирования воздуха «чистых комнат». В то же время для лучшего образца ФИБАН А-6 соотношение сильноосновных (2,0 мг-экв/г) и слабоосновных (0,8 мг-экв/г) групп смещено в сторону сильноосновных, что может быть связано с большей легкостью алкилирования третичных групп слабоосновного анионита ФИБАН А-5 [14, 15], чем третичных и вторич-

ных аминогрупп, присутствующих в ФИБАН А-11. Набухание ФИБАН А-6 (1,2 г H_2O/г) близко к набуханию ФИБАН А-12 в первом опыте (табл. 2).

Следует отметить, что величина набухания сильноосновных анионитов ФИБАН А-12 в воде меньше, чем у исходных слабоосновных. Причем с увеличением мольного соотношения ЭПХГ : NR_1R_2 величина набухания анионитов уменьшается (табл. 2). Это можно объяснить двумя причинами. Первая связана с введением довольно гидрофобных заместителей в аминогруппы и прежде всего с образованием более гидрофобных третичных аминогрупп из вторичных. Вторая причина может быть вызвана наличием в ЭПХГ двух активных функциональных групп, которые могут реагировать с двумя аминогруппами, обеспечивая внутри- или межмолекулярное сшивание аминогрупп макромолекул.

При алкилировании слабоосновного анионита ЭХТГ (табл. 2) полученные аниониты ФИБАН А-13 содержат большое количество слабоосновных и небольшое количество сильноосновных аминогрупп, меньшее чем у ФИБАН А-6 и ФИБАН А-12. С ростом мольного соотношения ЭТХГ : NR_1R_2 прослеживается снижение обменной емкости как по сильноосновным, так и по слабоосновным аминогруппам, в результате чего суммарная обменная емкость алкилированного волокна по аминогруппам уменьшается. Величина набухания ФИБАН А-13 остается близкой к величине набухания слабоосновного анионита, что можно объяснить как большей гидрофильностью входящего в полимер алкильного остатка, так и невозможностью сшивания нескольких аминогрупп алкилирующим агентом, имеющим только одну функциональную группу, способную реагировать с аминогруппами.

Таким образом, для получения анионитов с высоким содержанием сильноосновных групп мольные соотношения ЭПХГ (ЭТХГ) : NR_1R_2 были выбраны равными 2,0–3,0 при использовании ЭПХГ и 1,0–1,5 – при использовании ЭТХГ.

Для подбора оптимальных условий получения сильноосновных анионитов ФИБАН А-12 и ФИБАН А-13 проведены исследования влияния продолжительности и температуры реакции на физико-химические свойства анионитов. Полученные результаты приведены в табл. 3–5.

Таблица 3. **Физико-химические свойства сильноосновных волокнистых анионитов ФИБАН А-12 и А-13 в зависимости от времени реакции**

Table 3. **Physicochemical properties of FIBAN A-12 and A-13 strongly basic fiber anion exchangers as a function of reaction time**

Марка анионита ФИБАН	Время реакции, ч	Набухание, г H_2O/г	ОЕ по аминогруппам, мг-экв/г		
			слабые	сильные	общая
А-12	2,5	1,10	3,91	1,78	5,69
	4	1,05	2,88	2,32	5,20
	5	0,91	3,12	2,36	5,48
	6	0,84	2,87	2,21	5,08
	7	0,72	2,46	2,25	4,71
А-13	2,5	1,59	4,34	0,54	4,88
	4	1,60	4,17	1,01	5,18
	5	1,66	4,05	1,21	5,26
	6	1,68	4,07	1,15	5,22
	7	1,70	4,12	1,12	5,24

Условия синтеза: мольное соотношение ЭПХГ : NR_1R_2 = 2,5, мольное соотношение ЭТХГ : NR_1R_2 = 1, концентрация ЭПХГ и ЭТХГ – 10,0 %, температура – 20 °С.

Показано (табл. 3), что с повышением времени реакции количество сильноосновных аминогрупп у анионитов ФИБАН А-12 и А-13 увеличивается и проходит через максимум при 5 ч, т. е. оптимальное время проведения реакции при 20 °С 5 ч. Причем при получении ФИБАН А-12 с увеличением продолжительности реакции снижается величина набухания, что может свидетельствовать об алкилировании вторичной аминогруппы с образованием более гидрофобной

третичной аминогруппы. Одновременно увеличивается масса волокна и тем самым снижается обменная емкость, рассчитанная на единицу массы. В то же время обращает на себя внимание, что обменная емкость по сильноосновным группам сохраняется практически на одном уровне в отличие от обменной емкости по слабоосновным группам. Эти данные позволяют предположить, что с увеличением времени алкилирования ЭПХГ продолжается как алкилирование третичных аминогрупп с образованием четвертичных, так и алкилирование вторичных аминогрупп с образованием третичных. Вероятно, при 20 °С роль процесса сшивания за счет реакции аминогрупп по двум функциональным группам незначительна.

Результаты исследования влияния температуры алкилирования на характеристики конечных волокон приведены табл. 4. Показано, что при получении ФИБАН А-12 с увеличением температуры количество сильноосновных аминогрупп растет не более чем на 7 %. При этом во всем исследуемом интервале температур емкость по сильноосновным группам превышает 2,3 мг-экв/г, что выше содержания сильноосновных групп в сильноосновном волокне ФИБАН А-6.

Таблица 4. **Физико-химические свойства сильноосновных волокнистых анионитов ФИБАН А-12 и А-13 в зависимости от температуры реакции**

Table 4. **Physicochemical properties of FIBAN A-12 and A-13 strongly basic fiber anion exchangers as a function of reaction temperature**

Марка анионита ФИБАН	Температура реакции, °С	Набухание, г H_2O/г	ОЕ по аминогруппам, мг-экв/г		
			слабые	сильные	общая
А-12	20	0,91	3,12	2,36	5,48
	40	0,98	3,07	2,35	5,42
	60	1,09	2,71	2,38	5,09
	80	1,05	2,10	2,53	4,63
	100	1,10	2,05	2,49	4,54
А-13	20	1,66	4,05	1,21	5,26
	60	1,52	4,10	1,25	5,35
	80	1,50	3,89	1,46	5,35
	100	1,42	3,54	1,52	5,06

Условия синтеза: мольное соотношение ЭПХГ : NR_1R_2 = 2,5; мольное соотношение ЭТХГ : NR_1R_2 = 1,0, концентрация ЭПХГ и ЭТХГ – 10,0 %; время реакции – 5 ч.

При получении ФИБАН А-13 с увеличением температуры наблюдается рост содержания сильноосновных аминогрупп на 25 % (табл. 4). Вместе с тем максимальная обменная емкость для ФИБАН А-13 по сильноосновным аминогруппам в 1,6 раза меньше, чем для ФИБАН А-12. Этот факт говорит о том, что образующиеся при алкилировании ЭТХГ группы достаточно термостабильны в отличие от их химической стойкости в избытке алкилирующего агента (табл. 2). На основании результатов исследований для получения волокон с максимальной обменной емкостью по сильноосновным группам оптимальная температура реакции алкилирования при использовании ЭПХГ составляет 20 °С, а при использовании ЭТХГ – 80–100 °С.

Исследования зависимости физико-химических свойств сильноосновных анионитов от концентрации алкилирующих агентов проводили в диапазоне концентраций от 5,0 до 12,5 %. Результаты представлены в табл. 5. Полученные данные свидетельствуют, что с ростом концентрации ЭПХГ количество сильных аминогрупп проходит через максимум при 7,5–10,0 % (оптимальная концентрация), а для ЭТХГ можно ограничиться концентрацией 5 %.

Были исследованы физико-химические (табл. 6) и механические (табл. 7) характеристики сильноосновных анионитов ФИБАН А-12 и А-13, полученных на основе образцов 1 и 2 исходного слабоосновного анионита (табл. 1), синтезированных из водного и этиленгликолевого раствора.

Показано (табл. 7), что сильноосновные аниониты ФИБАН А-12 и ФИБАН А-13 имеют удовлетворительные механические характеристики и могут быть переработаны в нетканые материа-

Таблица 5. **Физико-химические свойства сильноосновных волокнистых анионитов ФИБАН А-12 и А-13 в зависимости от концентрации алкилирующих реагентов**

Table 5. **Physicochemical properties of FIBAN A-12 and A-13 strongly basic fiber anion exchangers as a function of alkylating reagent concentration**

Марка анионита ФИБАН	Концентрация ЭПХГ, %	Набухание, г H_2O/г	ОЕ по аминогруппам, мг-экв/г		
			слабые	сильные	общая
А-12	5,0	0,83	2,52	2,09	4,61
	7,5	0,89	2,89	2,23	5,12
	10,0	0,91	3,12	2,36	5,48
	12,5	0,89	2,93	2,02	4,95
А-13	5,0	1,60	4,07	1,15	5,22
	10,0	1,66	4,05	1,21	5,26
	12,5	1,65	4,02	1,19	5,21

Условия синтеза: мольное соотношение ЭПХГ : NR_1R_2 = 2,5, мольное соотношение ЭТХГ : NR_1R_2 = 1, температура реакции – 20 °С, время реакции – 5 ч.

Таблица 6. **Физико-химические свойства сильноосновных анионитов ФИБАН, использованных для определения механических характеристик**

Table 6. **Physicochemical properties of FIBAN strongly basic anion exchangers used for determination of mechanical properties**

Тип ионита	Слабоосновное волокно	ОЕ по аминогруппам, мг-экв/г			*W*, г H_2O/г ионита
		сильным	слабым	Σ	
А-12	А-11 (H_2O)	1,92	1,94	3,86	0,58
	А-11 (ЭГ)	1,85	2,39	4,24	1,57
А-13	А-11 (H_2O)	0,99	3,83	4,82	1,11
	А-11 (ЭГ)	0,65	4,21	4,86	2,11
А-6	А-5 (H_2O)	2,0	0,8	2,8	1,2

Таблица 7. **Механические характеристики сильноосновных анионообменных волокон ФИБАН**

Table 7. **Mechanical characteristics of FIBAN strongly basic anion exchange fibers**

Тип ионита	*d*, мкм	*F*, сН	σ, МПа/мм^2	ε, %
А-12 из А-11 (H_2O)	45,6 ± 4,2	3,1 ± 0,5	18,0 ± 4,7	5,7 ± 0,9
А-12 из А-11 (ЭГ)	46,3 ± 6,4	6,5 ± 1,2	37,7 ± 5,6	21,0 ± 2,3
А-13 из А-11 (H_2O)	44,7 ± 5,6	2,2 ± 0,4	17,4 ± 3,5	26,9 ± 2,8
А-13 из А-11 (ЭГ)	41,7 ± 6,1	5,9 ± 0,7	31,7 ± 9,1	29,8 ± 10,6
А-6 из А-5 (H_2O)	32,3 ± 1,9	5,5 ± 0,7	70,0 ± 10,0	30 ± 4,4

Примечание. *d* – диаметр моноволокна, *F* – разрывное усилие, σ – прочность, ε – удлинение при разрыве.

лы и аппаратную пряжу с целью использования для очистки воздуха и воды. Для устранения невысокой эластичности сильноосновного анионита ФИБАН А-12, полученного на основе слабоосновного анионита, синтезированного в водном растворе, требуется оптимизация параметров синтеза исходного волокна и условий его алкилирования.

Заключение. Таким образом, проведены исследования влияния условий получения на физико-химические свойства новых сильноосновных анионитов. Установлено, что условия получения нового волокнистого сильноосновного анионита ФИБАН А-12 с максимальной обменной емкостью по сильноосновным группам следующие: время реакции 5 ч, мольное соотношение ЭПХГ : NR_1R_2 (слабоосновного анионита) = 2,0–3,0, температура процесса 20 °С, концентрация ЭПХГ 7,5–10 %. Оптимальные условия получения волокнистого анионита ФИБАН А-13: время реакции 5 ч, мольное соотношение ЭХТГ : NR_1R_2 (слабоосновного анионита) = 1,0–1,5, температура процесса 80–100 °С, концентрация ЭХТГ 5 %. Показаны удовлетворительные механические свойства новых сильноосновных волокон, что позволит переработать их в различные текстильные формы.

Список использованных источников

1. Вулих, А. И. Новая сфера применения ионитов – очистка газов / А. И. Вулих, А. А. Аловяйников, Г. А. Никандров // Ионный обмен: сб. ст. / Акад. наук СССР, Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского: М. М. Сенявин (отв. ред.). – М.: Наука, 1981. – С. 214–229.

2. Soldatov, V. S. Ion exchangers for air purification / V. S. Soldatov, E. G. Kosandrovich // Ion exchange and solvent extraction, A series of advances. – USA: CRC Press Taylor and Francis Group. – 2011. – Vol. 20. – P. 45–117. https://doi.org/10.1201/b10813-3

3. Рябчиков, Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 328 с.

4. Зверев, М. П. Хемосорбционные волокна / М. П. Зверев. – М: Химия, 1981. – 192 с.

5. Зверев, М. П. Волокнистые хемосорбенты / М. П. Зверев, З. З. Абдулхакова. – М.: Химия, 2001. – 173 с.

6. Волокна с особыми свойствами / под ред. Л. А. Вольфа. – М.: Химия, 1980. – 240 с.

7. Мартинович, В. И. Состояние и перспективы применения волокон ФИБАН для очистки воздуха и воды / В. И. Мартинович // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. тр. / под ред. А. В. Бильдюкевича. – Минск: Технопринт, 2005. – С. 119–134.

8. Зверев, М. П. Хемосорбционные волокна – материалы для защиты среды обитания от вредных выбросов / М. П. Зверев // Экология и промышленность России. – 1997. – № 4. – С. 35–38.

9. Новые возможности использования волокнистых ионитов для очистки воды / Г. В. Медяк [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. тр.; под ред. А. В. Бильдюкевича. – Минск: Беларуская навука, 2014. – С. 499–532.

10. Волокнистые иониты ФИБАН – получение, модификация и применение / А. П. Поликарпов [и др.] // ЖРХО им. Д. И. Менделеева. – 2015. – Т. 59. – № 3. – С. 102–111.

11. Новые волокнистые аниониты на основе полиакрилонитрильных волокон / С. Д. Филиппович [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2014. – № 2. – С. 81–85.

12. Филиппович, С. Д. Синтез и свойства нового волокнистого анионита на основе нитрона и N,N-диметилдипропилентриамина / С. Д. Филиппович, А. А. Шункевич, В. И. Грачек // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 2. – С. 82–86.

13. Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. П. Полянская. – М: Химия, 1976. – 208 с.

14. Новые волокнистые полиакрилонитрильные иониты ФИБАН с сильноосновными группами / З. И. Акулич [и др.] // Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси: материалы 2-й Белорус. науч.-практ. конф. – Могилев, 2002. – С. 260–271.

15. Acid-base properties of ion exchangers. III. Anion exchangers on the basis of polyacrylonitrile fiber / A. A. Shunkevich [et al.] // React. and Funct. Polym. – 2005. – Vol. 63, N 1. – P. 27–34. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.02.002

References

1. Vulikh A. I., Aloviaynikov A. A., Nikandrov G. A. A new field of application of ion-exchangers is gas purification. *Ionnyi obmen. Sbornik statei* [Ion exchange. Digest of articles]. Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 214–229 (in Russian).

2. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G. Ion exchangers for air purification. *Ion exchange and solvent extraction, A series of advances.* USA, CRC Press Taylor and Francis Group Publ., 2011, vol. 20, pp. 45–117. https://doi.org/10.1201/b10813-3

3. Ryabchikov B. E. *Modern methods of water treatment for industrial and domestic use*. Moscow, DeLi print Publ., 2004. 328 p. (in Russian).

4. Zverev M. P. *Chemisorption fibers*. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 192 p. (in Russian).

5. Zverev M. P., Abdulhakova Z. Z. *Fibrous chemisorbents*. Moscow, Khimiya Publ., 2001, 173 p. (in Russian).

6. Volf L. A. (ed.) Fibers with special properties. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 240 p. (in Russian).

7. Martinovich V. I. State and prospects of the use of FIBAN fibers for air and water purification. *Himiya i tehnologiya novyh veshestv i materialov. Sb. nauchn. trudov* [Chemistry and technology of new substances and materials. Collection of scientific papers]. Minsk, Tehnoprint Publ., 2005, pp. 119–134 (in Russian).

8. Zverev M. P. Chemisorption fibers – materials for protecting the environment from harmful emissions. *Ekologiya i promyshlennost Rossii = Ecology and industry of Russia*, 1997, no. 4, pp. 35–38 (in Russian).

9. Medyak G. V., Sokolova V. I., Solovev S. A., Belotserkovskaya T. N., Shunkevich A. A., Bildyukevich A. V., Polikarpov A. P. New possibilities of using fibrous ion exchangers for water purification. *Himiya i tehnologiya novyh veshestv i materialov. Sb. nauchn. trudov* [Chemistry and technology of new substances and materials. Collection of scientific papers]. Minsk, Belaruskaya navuka Publ, 2014, pp. 499–532 (in Russian).

10. Polikarpov A. P., Shunkevich A. A., Grachek V. I., Medyak G. V. FIBAN fibrous ion exchangers: Synthesis, modification, application. *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, vol. 87, no. 6, pp. 1418–1427. https://doi.org/10.1134/s1070363217060457

11. Filippovich S. D., Akulich Z. I., Shunkevich A. A., Grachek V. I. New fibrous anion exchangers based on acrylonitrile fibres. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2014, no. 2, pp. 81–85 (in Russian).

12. Filippovich S. D., Shunkevich A. A., Grachek V. I. Synthesis and properties of a new fibrous anionite based on nitron and N,N-dimethyldipropylentriamine. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2015, no. 2, pp. 82–86 (in Russian).

13. Polyanskij N. G., Gorbunov G. V., Polyanskaya N. P. *Research methods of ion-exchangers*. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 208 p. (in Russian).

14. Akulich Z. I., Sokolova V. I., Medyak G.V., Shunkevich A. A., Soldatov V.S. New fibrous Polyacrylonitrile FIBAN ion-exchanges with strongly basic groups. *Nauchno-tekhnicheskie problemy razvitiya proizvodstva himicheskih volokon v Belarusi. Materialy 2-i Belorusskoi nauchno-prakticheskoi konferencii* [Scientific and technical problems of chemical fiber production development in Belarus. Materials of 2nd scientific practical conference]. Mogilev, 2002, pp. 260–271 (in Russian).

15. Shunkevich A. A., Akulich Z. I., Mediak G.V., Soldatov V. S. Acid-base properties of ion exchangers. III. Anion exchangers on the basis of polyacrylonitrile fiber. *Reactive and Functional Polymers*, 2005, vol. 63, no. 1, pp. 27–34. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.02.002

Информация об авторах

Шункевич Александр Акимович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by

Поликарпов Александр Петрович – канд. хим. наук, зав. лаб. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by

Медяк Галина Владимировна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: medyakg@ifoch.bas-net.by

Филиппович Сергей Дмитриевич – вед. специалист, ИООО «ЭПАМ Системз» (пр. Независимости, 186, 220056, Минск, Республика Беларусь)

Акулич Зинаида Ивановна – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь)

Information about the authors

Shunkevich Aleksandr A. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by

Polikarpov Aleksandr P. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by

Medyak Galina V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: medyakg@ifoch.bas-net.by

Filippovich Sergey D. – Lead Content Specialist, EPAM Systems (186, Nezavisimosti ave., 220056, Minsk, Republic of Belarus)

Akulich Zinaida I. – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov str., 220072, Minsk, Republic of Belarus)

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 678.745.2 : 665.947.2
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-294-301

Поступила в редакцию 29.03.2022
Received 29.03.2022

Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер, Ж. С. Шашок

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИАМИНОАМИДОВ КАНИФОЛЬНО-МАЛЕИНОВЫМИ АДДУКТАМИ

Аннотация. Рассмотрены особенности процесса химического модифицирования полиаминоамидов на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина канифольно-малеиновыми аддуктами, отличающимися содержанием малеопимаровой кислоты (8,55, 16,46 и 31,12 мас.%). Модифицирование полиаминоамидов канифольно-малеиновыми аддуктами в количестве, равном количеству вторичных аминогрупп в повторяющемся звене полимера, осуществляли в расплаве при температуре 160–180 °С в течение 3 ч при непрерывном перемешивании. Протекание процесса контролировали по изменению кислотного и аминного чисел реакционной массы. Наиболее интенсивно модифицирование полиаминоамидов канифольно-малеиновыми аддуктами с различным содержанием малеопимаровой кислоты протекает в течение часа. Установлено, что в наибольшей степени с полиаминоамидами реагирует канифольно-малеиновый аддукт с содержанием малеопимаровой кислоты 16,46 мас.%, при этом степень модифицирования полимера достигает 57,39 %. Структуру синтезированных продуктов изучали методом ИК-спектроскопии. Изученные физико-химические свойства (растворимость, температура размягчения, вязкость растворов, кислотное и аминное числа и др.) полученных продуктов свидетельствуют, что продукты реакций представляют собой сложные смеси, состоящие из химически модифицированных полиаминоамидов, N-замещенных имидов малеопимаровой кислоты и непрореагировавших канифольно-малеиновых аддуктов (свободные смоляные и малеопимаровая кислоты).

Ключевые слова: адипиновая кислота, диэтилентриамин, полиаминоамиды, канифольно-малеиновый аддукт, малеопимаровая кислота, модифицирование

Для цитирования. Боркина, Я. В. Особенности модифицирования полиаминоамидов канифольно-малеиновыми аддуктами / Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер, Ж. С. Шашок // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 294–301. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-294-301

Ya. V. Borkina, V. L. Fleisher, Zh. S. Shashok

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

FEATURES OF MODIFICATION OF POLYAMINOAMIDES WITH ROSIN-MALEIC ADDUCTS

Abstract. The features of the process of chemical modification of polyaminoamides based on adipic acid and diethylenetriamine with rosin-maleic adducts differing in the content of maleopimaric acid (8.55; 16.46 and 31.12 % wt.) are considered. Modification of polyaminoamides with rosin-maleic adducts in the amount equal to the number of secondary amino groups in the repeating unit of the polymer was carried out in the melt at temperature 160–180 °C for 3 h under continuous stirring. The process was controlled by monitoring the change in the acid and amine numbers of the reaction mass. The most intensive modification of polyaminoamides by rosin-maleic adducts with different content of maleopimaric acid occurs within 1 h. It has been established that the rosin-maleic adduct with the 16.46 % wt. content of maleopimaric acid reacts with polyaminoamides and the degree of polymer modification reaches 57.39 %. The structure of the synthesized products was studied by IR-spectroscopy. The studied physicochemical properties (solubility, softening point, viscosity of solutions, acid and amine numbers, etc.) of the obtained products indicate that the reaction products are complex mixtures that consist of chemically modified polyaminoamides, N-substituted maleopimaric acid imides and unreacted rosin-maleic adducts (free resin and maleopimaric acids).

Keywords: adipic acid, diethylenetriamine, polyaminoamides, rosin-maleic adduct, maleopimaric acid, modification

© Боркина Я. В., Флейшер В. Л., Шашок Ж. С., 2022

For citation. Borkina Ya. V., Fleisher V. L., Shashok Zh. S. Features of modification of polyaminoamides with rosin-maleic adducts. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 3, pp. 294–301 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-294-301

Введение. Канифоль представляет собой аморфную смесь смоляных кислот родственного строения общей формулой $C_{19}H_{29}COOH$ (до 98 %), их производных и небольших количеств жирных кислот и неомыляемых веществ. Благодаря своим физико-химическим свойствам канифоль применяют в лакокрасочной промышленности [1], горном деле [2], электротехнической промышленности [3], полиграфии[1], строительстве [4] и др. Химическое модифицирование канифоли направлено на устранение ее недостатков (склонность к кристаллизации, легкая окисляемость кислородом воздуха, хрупкость, низкая температура размягчения и др.), что расширяет области ее применения.

Одно из перспективных направлений использования канифоли – создание на ее основе полимерных соединений [5, 6]. Отмечено, что полимерные материалы на основе смоляных кислот канифоли и продуктов ее модифицирования (малео- и фумаропимаровые аддукты и эфиры канифоли) находят применение в производстве продуктов различного функционального назначения: смол, поверхностно-активных веществ, лекарственных препаратов, материалов для биомедицинского назначения, эластомеров, покрытий, адгезивов и т. д. Получение полимеров на основе смоляных кислот канифоли осуществляют в расплаве при температурах более 150 °С или растворе. Следует отметить, что среди них основное количество полимеров синтезировано с использованием азотсодержащих производных смоляных кислот канифоли и их аддуктов. Реакцию полимеризации ведут в расплаве при температурах около 200 °С [7, 8].

Общеизвестно [9–11], что функциональные группы полимеров способны вступать в химические реакции с низкомолекулярными соединениями, что позволяет изменять их свойства и области применения. Химические превращения полимеров имеют свои особенности: длительность, неполноту реагирования, образование структурно неоднородных продуктов, избирательность (реакция быстро протекает в более доступных для частиц низкомолекулярного реагента областях полимера) и др. Основным отличием реакций высокомолекулярных веществ от реакций низкомолекулярных соединений являются условия их проведения, обусловленные высокой вязкостью полимеров в расплавах и растворах.

Для модифицирования полимеров интерес представляет использование смоляных кислот для улучшения их физических, механических и функциональных свойств. Модифицирование осуществляют двумя основными способами: в расплаве при температуре 150–200 °С в течение 1–4 ч; в растворе при температуре не выше 100 °С в присутствии различных каталитических систем в течение 2–24 ч [5, 6, 12, 13].

Полиаминоамиды на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина нашли применение в качестве основы влагопрочных и упрочняющих веществ для бумаги и картона[2] и смол[3] для очистки воды [14, 15]. Наличие в структуре полиаминоамидов реакционноспособных функциональных групп открывает возможности для их модифицирования карбоновыми кислотами, их галогенангидридами и ангидридами.

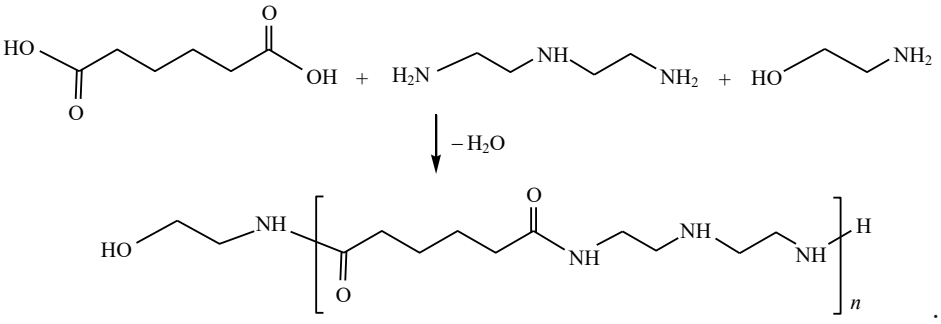
Цель настоящей работы – изучить особенности модифицирования полиаминоамидов на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина канифольно-малеиновыми аддуктами (КМА), отличающимися содержанием малеопимаровой кислоты.

Методы исследований. Синтез КМА осуществляли конденсацией талловой канифоли высшего сорта с малеиновым ангидридом в количестве 10, 20 и 40 мол.% при температуре 180–190 °С в течение 3 ч. Полиаминоамиды линейного строения получали поликонденсацией адипиновой кислоты с диэтилентриамином в присутствии регулятора молекулярной массы (моноэтаноламина) в расплаве при температуре 160–170 °С в течение 3–4 ч:

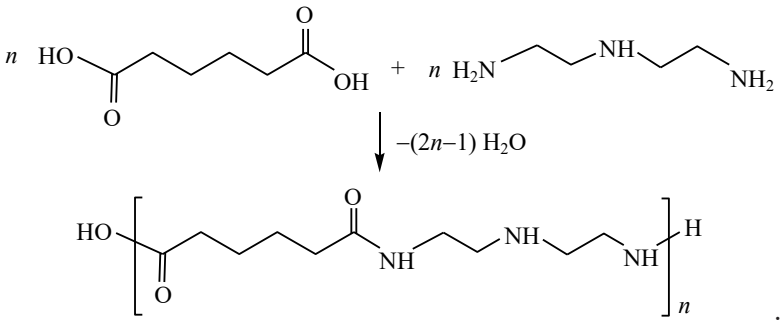
[1] Краска для высокой или офсетной печати: пат. RU 2059677 / Н. А. Нечипоренко, Г. Т. Пепелышева, А. И. Темкина, Л. В. Хохлова. – Опубл. 10.05.1996.

[2] Highly branched polyamidoamines and their preparation: pat. US 5902862 / A. J. Allen. – Publ. date 11.05.1999.

[3] Способ получения амидоэпихлоргидриновой смолы: пат. RU 2245343 / Р. Н. Загидуллин, З. Г. Расулев, Ю. К. Дмитриев, М. М. Муратов, А. Г. Юсупов, Х. С. Юсупов, Х. С. Вахитов, Д. С. Кульгарин, Е. А. Черникова, З. Ф. Ситдикова. – Опубл. 27.01.2005.

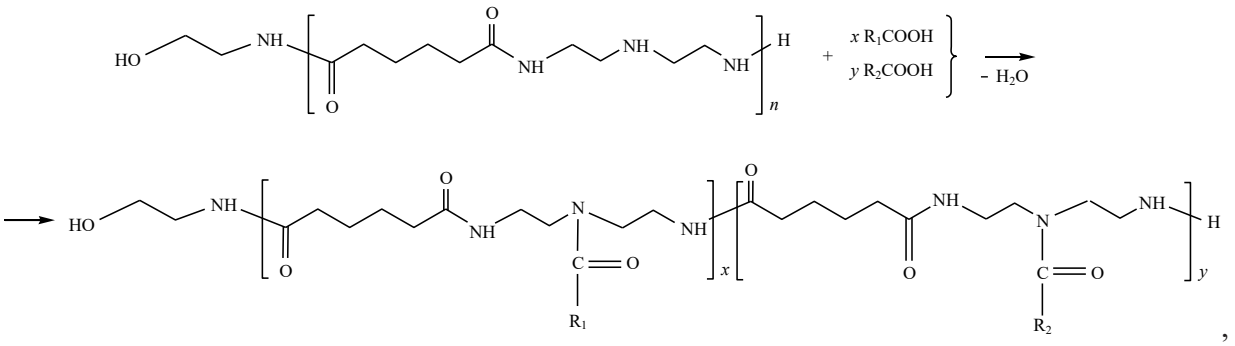


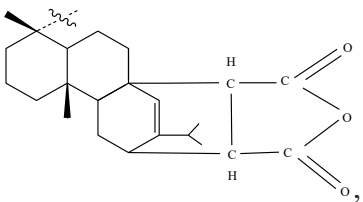
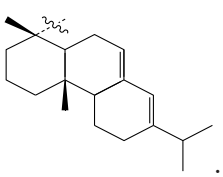
Регулятор молекулярной массы применяли с целью прекращения процесса поликонденсации исходных мономеров, который при дальнейшем модифицировании полиаминоамидов КМА будет являться побочным. Это объясняется тем, что процесс поликонденсации эквимолярных количеств адипиновой кислоты и диэтилентриамина в указанных условиях протекает до степени завершенности реакции 0,998 с получением продуктов с высокой степенью полимеризации и соответственно высокой молекулярной массой [16], вследствие чего уменьшается доступность вторичных аминогрупп полимера для модифицирования:



Выбор моноэтаноламина в качестве регулятора молекулярной массы в указанном процессе обусловлен высокой температурой кипения (170 °С), что позволяет использовать его при проведении поликонденсации (в расплаве при 160–170 °С). Кроме того, моноэтаноламин не удаляется из реакционной массы вместе с водой – низкомолекулярным продуктом реакции.

Модифицирование полиаминоамидов КМА осуществляли в расплаве при температуре 160–180 °С в течение 3 ч при непрерывном перемешивании в соответствии со схемой:



где R_1 = , R_2 = .

Количество КМА, взятое для модифицирования полиаминоамидов, соответствовало количеству вторичных аминогрупп в повторяющемся звене полимера [17]. Протекание процесса модифици-

рования контролировали по кислотному и аминному числам. Кислотное число КМА, реакционной массы и продуктов модифицирования полиаминоамидов определяли по ГОСТ 17823.1–72. Аминное число исходных полиаминоамидов, продуктов их модифицирования и реакционной массы определяли согласно методике [18].

Количество свободных (непрореагировавших) смоляных кислот в продуктах взаимодействия полиаминоамидов с КМА определяли методом титрования [19]. Температуру размягчения КМА, использованных для модифицирования, и синтезированных продуктов измеряли по ГОСТ 23863–79. Содержание малеопимаровой кислоты в КМА, а также в продуктах их взаимодействия с полиаминоамидами определяли двухфазным потенциометрическим титрованием 0,1 н. водным раствором гидроксида лития в системе вода–дибутиловый эфир [19]. Содержание первичных, вторичных и третичных аминогрупп в исходных полиаминоамидах и продуктах их модифицирования определяли методом титрования в неводной среде [20]. Вязкость метанольных растворов исходного полиаминоамида и синтезированных продуктов концентрацией 0,1, 0,3 и 0,5 г/дл измеряли с помощью вискозиметра ВПЖ-2 при температуре 20 °С. На основании экспериментальных данных находили характеристическую вязкость по методике, описанной в [11].

Выявление функциональных групп в структуре КМА, исходного полимера и продуктов модифицирования осуществляли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на ИК-микроскопе IN10 Nicolet (USA, ThermoScientific) с приставкой НПВО с кристаллом Ge и разрешением 8 $см^{-1}$ при 64-кратном сканировании в диапазоне частот 4000–675 $см^{-1}$. Идентификацию и анализ ИК-спектров осуществляли с использованием источников [21].

Результаты и их обсуждение. Для проведения исследований синтезировали КМА, отличающиеся содержанием малеопимаровой кислоты (табл. 1).

Снижение кислотного и аминного чисел (рис. 1, *a*, *b*) реакционной массы в процессе модифицирования полиаминоамидов синтезированными КМА свидетельствовало об их химическом взаимодействии. Исходными кислотными числами реакционной смеси считали кислотные числа используемых КМА. За исходное аминное число реакционной смеси принимали аминное число

Таблица 1. **Физико-химические свойства КМА, использованных для модифицирования полиаминоамидов**

Table 1. **Physicochemical properties of RMA used for modification of polyaminoamides**

Номер образца КМА	Количество малеинового ангидрида, взятого для модифицирования канифоли, мол.%	Содержание малеопимаровой кислоты, мас.%	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
Образец 1	10	8,55	189,02	60,5
Образец 2	20	16,46	204,30	66,5
Образец 3	40	31,12	232,09	79,5

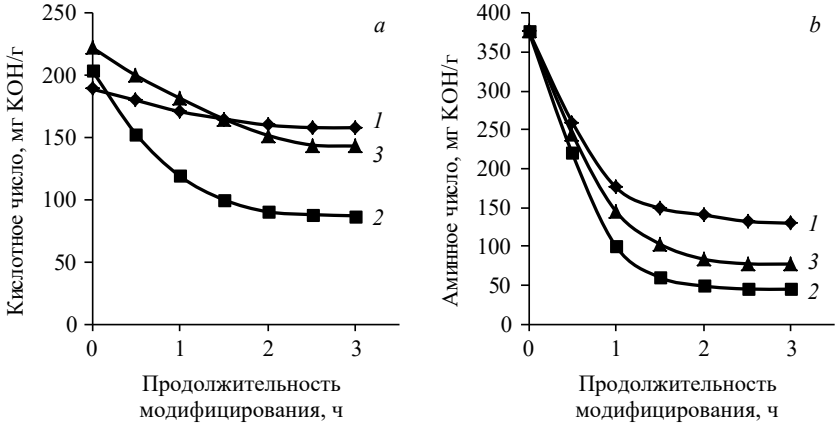


Рис. 1. Изменение кислотного (*a*) и аминного (*b*) чисел реакционной массы при модифицировании полиаминоамидов КМА, отличающимися содержанием малеопимаровой кислоты (мас.%): *1* – 8,55; *2* – 16,46; *3* – 31,12

Fig. 1. Change in the acid (*a*) and amine (*b*) numbers of the reaction mass during modification of polyaminoamides with RMA, that differ in the content of maleopimaric acid (% wt.): *1* – 8.55; *2* – 16.46; *3* – 31.12

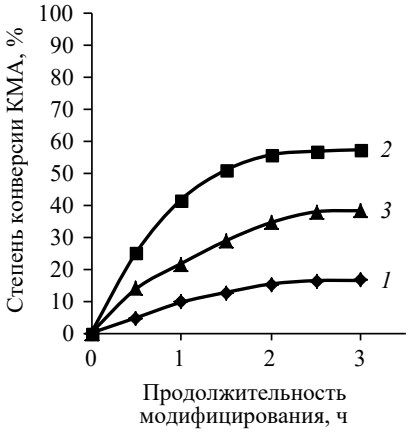


Рис. 2. Изменение степени конверсии КМА с различным содержанием малеопимаровой кислоты в процессе модифицирования полиаминоамидов (мас.%): *1* – 8,55; *2* – 16,46; *3* – 31,12

Fig. 2. Change in the conversion degree of RMA with different content of maleopimaric acid in the process of modifying polyaminoamides (% wt.): *1* – 8.55; *2* – 16.46; *3* – 31.12

полиаминоамида (377,8 мг КОН/г). Указанные показатели характеризовали изменение количества карбоксильных групп КМА и аминогрупп полимера в реакционной массе соответственно.

Представленные зависимости свидетельствуют, что процесс взаимодействия полиаминоамидов с КМА интенсивно протекал в течение часа, а затем замедлялся. В зависимости от состава КМА аминное число реакционной смеси в процессе модифицирования полиаминоамидов уменьшилось на 65,69–88,14 %. При этом степень конверсии КМА (рис. 2) составила 16,45 % при содержании малеопимаровой кислоты в КМА 8,55 мас.%; 57,39 % при содержании – 16,46 мас.%; 38,32 % при содержании – 31,12 мас.%.

Продукты модифицирования полиаминоамидов КМА содержали смесь модифицированных полимеров и непрореагировавших КМА и представляли собой твердые, прозрачные вещества темно-желтого цвета, не растворимые при 20 °С в неполярных растворителях (петролейный и диэтиловый эфиры, гексан), растворимые в этаноле, метаноле, частично растворимые в воде, ацетоне (табл. 2).

Первоначально нами было выдвинуто предположение, что в первую очередь в реакцию с полимером вступает малеопимаровая кислота КМА, так как является более реакционноспособной, чем смоляные кислоты. Однако экспериментальные данные (табл. 2) показывают, что малеопимаровая и смоляные кислоты КМА в указанных условиях в сопоставимой степени реагируют с аминогруппами полиаминоамидов.

Таблица 2. **Состав продуктов модифицирования полиаминоамидов КМА**

Table 2. **Composition of polyaminoamides modification with RMA products**

Номер продукта	Содержание малеопимаровой кислоты в исходных КМА, мас.%	Состав продукта, мас.%			Степень модифицирования полимера, %
		N-замещенные полиаминоамиды	непрореагировавший КМА		
			смоляные кислоты	малеопимаровая кислота	
Продукт 1	8,55	54,55	43,96	1,49	16,45
Продукт 2	16,46	78,23	17,87	3,90	57,39
Продукт 3	31,12	65,69	21,79	12,52	38,32

Установлено, что наибольшая степень химического превращения полимера достигалась при использовании КМА с содержанием малеопимаровой кислоты 16,46 мас.%, на что помимо степени конверсии КМА указывает наименьшее количество аминогрупп в полученном продукте по сравнению с другими образцами КМА (табл. 3).

Таблица 3. **Физико-химические свойства продуктов модифицирования полиаминоамидов КМА**

Table 3. **Physicochemical properties of polyaminoamides modification with RMA products**

Номер продукта	Кислотное число, мг КОН/г	Аминное число, мг КОН/г	Содержание аминогрупп, мас.%			Температура размягчения, °С	Характеристическая вязкость, дл/г
			первичных	вторичных	третичных		
Исходный полиаминоамид							
Полиаминоамид	0,6	377,82	4,46	5,94	1,95	–	1,968
Продукты модифицирования							
Продукт 1	157,93	129,63	1,66	0	2,46	81,5	2,495
Продукт 2	87,05	44,80	0,81	0	2,45	83,8	2,507
Продукт 3	143,16	77,12	1,28	0	2,32	88,5	2,565

Увеличение содержания малеопимаровой кислоты в КМА от 8,55 до 31,12 мас.% привело к получению продуктов с более высокой температурой размягчения (от 81,5 до 88,5 °С). Модифицирование полиаминоамидов КМА, отличающимися содержанием малеопимаровой кислоты, сопровождалось повышением характеристической вязкости растворов образующихся продуктов по сравнению с исходным полиаминоамидом. Характеристическая вязкость имеет особое значение для линейных полимеров, так как может использоваться для определения средневязкостной молекулярной массы. Как было указано выше, синтезированные продукты представляли собой сложные смеси, поэтому определение их молекулярной массы с использованием экспериментальных данных затруднительно.

Отсутствие вторичных аминогрупп в структуре синтезированных продуктов при неполном реагировании КМА (степень конверсии – 16,45–57,39 %) указывало на протекание побочных реакций, которые привели к увеличению количества третичных аминогрупп от 1,95 до 2,32–2,46 мас.%.

Появление на ИК-спектрах синтезированных продуктов полосы поглощения при длине волны 1636 $см^{-1}$, характерной для валентных колебаний карбонильной группы в третичных амидах, свидетельствовало, что смоляные и малеопимаровая кислоты, содержащиеся в КМА, вступили в реакцию со вторичными аминогруппами полиаминоамидов, что вызвало смещение указанной полосы поглощения в сторону более низких частот в связи с возникшими стерическими затруднениями. Однако присутствие полос поглощения слабой интенсивности при длинах волн 1689 и 1761 $см^{-1}$ (валентные колебания карбонильной группы 5-членных имидов) с учетом данных табл. 3 позволило сделать вывод, что незначительное количество малеопимаровой кислоты вступило в реакцию с первичными (концевыми) аминогруппами полимера с образованием N-замещенных имидов малеопимаровой кислоты. Отсутствие характеристических полос поглощения сложных эфиров свидетельствовало, что смоляные и малеопимаровая кислоты КМА не вступают в реакцию с концевой гидроксильной группой полимера.

Заключение. Таким образом, были установлены следующие особенности модифицирования полиаминоамидов на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина КМА, отличающимися содержанием малеопимаровой кислоты:

при применении КМА для модифицирования полиаминоамидов реакция интенсивно протекает в течение часа, при этом в зависимости от содержания малеопимаровой кислоты в КМА (8,55, 16,46 и 31,12 мас.%) кислотное и аминное числа реакционной массы снижаются на 9,60–41,74 % и 53,46–73,53 % соответственно;

наибольшая степень химического превращения полимера (57,39 %) достигается при использовании для его модифицирования КМА с содержанием малеопимаровой кислоты 16,46 мас.%, что, по нашему мнению, объясняется изменениями, происходящими в структуре полимера: скорость реакции замещения аминогруппы зависит от типа соседней с ней функциональной группы, при этом прореагировавшие группы могут оказывать как ускоряющее, так и замедляющее действие;

продукты модифицирования полиаминоамидов КМА отличаются между собой физико-химическими свойствами (растворимость, кислотное и аминное числа, температура размягчения). Наблюдается прямая зависимость между температурой размягчения и вязкостью растворов продуктов и количеством малеопимаровой кислоты в КМА, использованных для модифицирования полимера: увеличение содержания малеопимаровой кислоты от 8,55 до 31,12 мас.% приводит к повышению температуры размягчения образующихся продуктов на 7,0 °С (от 81,5 до 88,5 °С) и увеличению характеристической вязкости их растворов от 2,495 до 2,565 дл/г;

продукты модифицирования полиаминоамидов КМА являются структурно неоднородными и представляют собой смесь, состоящую из химически модифицированных полимеров, непрореагировавших КМА, а также N-замещенных имидов малеопимаровой кислоты, образующихся при протекании побочных реакций, что затрудняет их идентификацию.

Список использованных источников

1. Шампетье, Г. Химия лаков, красок и пигментов: в 2 т.: пер. с фр. / Г. Шампетье, Г. Рабатэ. – М.: Госхимиздат, 1960. – Т. 1. – 584 с.

2. New reagent formulations for selective flotation of scheelite from a skarn ore with complex calcium minerals gangue / L. O. Filippov [et al.] // Minerals Engineering. – 2018. – N 123. – P. 85–94. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.001

3. Клюев, А. Ю. Разработка и исследование свойств флюсующих составов, полученных с использованием вторичных терпеноидных продуктов / А. Ю. Клюев // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2021. – № 1 (241). – С. 153–162.

4. The rheological properties of self-compacting concrete containing superplasticizer and air-entraining agent / F. Huang [et al.] // Construction and Building Materials. – 2018. – Vol. 166. – P. 833–838. https://doi.org/10.1016/j.conbuilmat.2018.01.169

5. Advances in Rosin-Based Chemicals: the Latest Recipes, Application and Future Trends / Sz. Kugler [et al.] // Molecules. – 2019. – N 24 (9). – P. 1651–1702. https://doi.org/10.3390/molecules24091651

6. Bei, M. P. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko, O. V. Sokol // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – N 2. – P. 111–125.

7. Polymers from Renewable Resources, Part 7. Synthesis and Properties of Polyamideimide from Rosin-Maleic Anhydride Adduct / S. S. Ray [et al.] // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1983. – N 122. – P. 153–167.

8. Pirguliyeva, M. S. Synthesis of polyamideimides on the basis of rosin / M. S. Pirguyeva // The European Journal of Analytical and Applied Chemistry. – 2017. – Iss.1. – P. 8–13. https://doi.org/10.29013/EJAAC-17-1-8-13

9. Леонович, А. А. Основы химии и физики полимеров: учеб. пособие / А. А. Леонович, А. В. Оболенская. – Л.: ЛТА, 1988. – 84 с.

10. Григорьев, А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. Ч. II. Поликонденсационные и химически модифицированные пластические массы: учеб. пособие / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – М.: Высшая школа, 1977. – 264 с.

11. Шишонок, М. В. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие / М. В. Шишонок. – Минск: Выш. шк., 2012. – 535 с.

12. Полежаева, Н. И. Полиэфирная смола, модифицированная канифолью / Н. И. Полежаева, М. Н. Пашенных, Д. Е. Вдовин // Лесной и химический комплексы – проблемы и решения: материалы Всерос. науч.-практ. конф., Красноярск, 9 дек. 2016 г., в 2 т. / СибГАУ ; редкол.: И. В. Ковалев [и др.]. – Красноярск, 2016. – Т. 1. – С. 226–230.

13. Abdel-Raouf, M. E. Rosin: Chemistry, Derivatives and Application: a review / M. E. Abdel-Raouf, A. M. Abdul-Raheim // BAOJ Chem. – 2018. – Vol. 4, Iss. 1. – P. 39–55.

14. Амиды фумаровой кислоты в технологии бумаги и картона / М. В. Андрюхова [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2012. – № 4. – С. 33–35.

15. Андрюхова, М. В. Новый азотсодержащий полимер с упрочняющим и гидрофобизирующим действием на бумагу и картон / М. В. Андрюхова, В. Л. Флейшер, Н. В. Черная // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 99–106. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-99-106

16. Боркина, Я. В. Кинетические характеристики поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином / Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Труды БГТУ. Сер. 2: Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2021. – № 2 (247). – С. 53–59.

17. Боркина, Я. В. Влияние регулятора молекулярной массы на протекание процесса поликонденсации диэтилентриамина и адипиновой кислоты и свойства образующегося продукта / Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Измерения, автоматизация и моделирование в промышленности и научных исследованиях (ИАМП–2021): материалы XVI Всерос. науч.-техн. конф., Бийск, 27–28 сент. 2021 г., Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2021. – С. 86–87.

18. Карякина, М. И. Лакокрасочные материалы. Технические требования и контроль качества: справ. пособие / М. И. Карякина, Н. В. Майорова, Р. Ф. Минаева. – М.: Химия, 1979. – 280 с.

19. Химико-технический контроль лесохимических производств / Л. В. Гордон [и др.] – М.: Лесная пром-сть, 1978. – 352 с.

20. Крешков, А. П. Основы органической химии / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1970. – 472 с.

21. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: пер. с англ. / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 186 с.

References

1. Champetier G., Rabaté H. *Chemistry of varnishes, paints and pigments. Vol. 1*. Moscow, Goskhimizdat Publ., 1960. 584 p. (in Russian).

2. Filippov L. O., Foucaud Y., Filippova I. V., Badawi M. New reagent formulations for selective flotation of scheelite from a skarn ore with complex calcium minerals gangue. *Minerals Engineering*, 2018, no. 123, pp. 85–94. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.05.001

3. Klyuev A. Yu. Development and research of properties of flushing compounds obtained using secondary terpenoid products. *Trudy BGTU. Seriya 2, Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya = Proceedings of BSTU, Series 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 153–162 (in Russian).

4. Huang F., Li H., Yi Zh., Wang Zh., Xie Y. The rheological properties of self-compacting concrete containing superplasticizer and air-entraining agent. *Construction and Building Materials*, 2018, vol. 166, pp. 833–838. https://doi.org/10.1016/j.conbuilmat.2018.01.169

5. Kugler Sz., Ossowicz P., Malarczyk-Matusiak K., Wierzbicka E. Advances in Rosin-Based Chemicals: the Latest Recipes, Application and Future Trend. *Molekules*, 2019, no. 24 (9), pp. 1651–1702. https://doi.org/10.3390/molecules24091651

6. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Sokol O. V. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2017, no. 2, pp. 111–125.

7. Ray S. S., Kundu A. K., Maiti M., Ghosh M., Maiti S. Polymers from Renewable Resources, Part. 7. Synthesis and Properties of Polyamideimide from Rosin-Maleic Anhydride Adduct. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1983, no. 122, pp. 153–167.

8. Pirguliyeva M. S. Synthesis of polyamideimides on the basis rosin. *The European Journal of Analytical and Applied Chemistry*, 2017, iss. 1, pp. 8–13. http://doi.org/10.29013/EJAAC-17-1-8-13

9. Leonovich A. A., Obolenskaya A. V. *Fundamentals of chemistry and physics of polymers*. Leningrad, LTA Publ., 1988. 84 p. (in Russian).

10. Grigor'ev A. P., Fedotova O. Ya. *Laboratory workshop on the technology of plastics. Part II. Polycondensation and chemically modified plastics*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1977. 264 p. (in Russian).

11. Shishonok M. V. *Macromolecular compounds*. Minsk, Vysheishaya shkola Publ., 2012. 535 p. (in Russian).

12. Polezhaeva N. I., Pashennykh M. N., Vdovin D. E. Polyester resin modified with rosin. *Lesnoi I khimicheskii kompleksy – problemy i resheniya: sbornik statei po materialam Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, Krasnoyarsk, 9 dekabrya 2016. T. 1* [Forest and chemical complexes – problems and solutions: a collection of articles based on the materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference, Krasnoyarsk, December 9, 2016. Vol. 1]. Krasnoyarsk, 2016, pp. 226–230 (in Russian).

13. Abdel-Raouf M. E., Abdul-Raheim A. M. Rosin: Chemistry, Derivatives and Application: a review. *BAOJ Chem*, 2018, vol. 4, iss. 1, pp. 39–55.

14. Andryukhova M. V., Fleisher V. L., Chernysheva T. V., Gordeiko S. A., Makarova D. S. Fumaric acid amides in paper and board technology. *Trudy BGTU. Seriya IV, Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Series IV, Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2014, no. 4, pp. 33–35 (in Russian).

15. Andrukhova M. V., Fleisher V. L., Chernaya N. V. New nitrogen containing polymer with strengthening and hydrophobizing effect on paper and cardboard. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2019, vol. 55, no. 1, pp. 99–106 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-99-106

16. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Kinetic characteristics of polycondensation of the adipic acid with diethylenetriamine. *Trudy BGTU. Seriya 2, Khimicheskie tekhnologii, biotekhnologii, geoekologiya = Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 53–59 (in Russian).

17. Borkina Ya. V., Fleisher V. L. Influence of the molecular weight regulator on the course of the process of polycondensation of diethylenetriamine and adipic acid and the properties of the resulting product. *Izmereniya, avtomatizatsiya i modelirovanie v promyshlennosti i nauchnykh issledovaniyakh (IAMP–2021): materialy Vserossiiskoi nauchno-tekhnocheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh s mezhdunarodnym uchastiem, Biisk, 27–28 sentyabrya 2021* [Measurements, automation and modeling in industry and scientific research (MAMI–2021): materials of the All-Russian scientific and technical conference of students, graduate students and young scientists with international participation, Biysk, September 27–28, 2021]. Biysk, 2021, pp. 86–87 (in Russian).

18. Karyakina M. I., Maiorova N. V., Minaeva R. F. *Paints and varnishes. Technical requirements and quality control (reference guide)*. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 280 p. (in Russian).

19. Gordon L. V., Chashchin A. M., Radbil' B. A., Maslennikov A. S., Bogdanova E. V. *Chemical and technical control of wood chemical production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1978. 352 p. (in Russian).

20. Koreshkov A. P. *Basics of organic chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1997. 472 p. (in Russian).

21. Nakanishi K. *Ifrared spectra and the structure of organic compounds*. Moscow, Mir Publ., 1965. 186 p. (in Russian).

Информация об авторах

Боркина Яна Валерьевна – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Флейшер Вячеслав Леонидович – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Шашок Жанна Станиславовна – д-р техн. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Information ab out the authors

Borkina Yana V. – Ph. D. student of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yanaborkina@mail.ru

Fleisher Viachaslau L. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Shashok Zhanna S. – D. Sc. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 676.024.741.04
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-302-316

Поступила в редакцию 06.04.2022
Received 06.04.2022

Н. В. Черная, О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ОСОБЕННОСТИ КОАГУЛИРУЮЩЕГО И ПЕПТИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СЛАБО- И СИЛЬНООСНОВНЫХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КАНИФОЛЬНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

Аннотация. Впервые показано, что катионные полиэлектролиты (слабоосновной (полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (ППЭС)) и сильноосновные (полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) и сополимер акриламида с метиленхлоридом диметиламинопропилакриламида (СА МХ ДМАПА)), широко используемые в технологии бумаги и картона в качестве флокулянтов (существующая технология), дополнительно участвуют в процессах коагуляции и пептизации (предлагаемая технология). Установлено, что коагулирующая способность полиэлектролитов уменьшается в ряду СА МХ ДМАПА > ПДМДААХ > ППЭС, а пептизирующая способность, наоборот, увеличивается. Пептизирующиеся коагуляты, размер и ξ-потенциал которых не превышает 5200 нм и +15 мВ соответственно, образуются в присутствии ППЭС, когда его содержание в дисперсной системе не превышает 0,15 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы канифольной эмульсии (КЭ). Пептизирующиеся коагуляты образуются в обнаруженной нами первой области электролитной коагуляции КЭ (предлагаемая технология), когда соотношение КЭ : электролит находится в диапазоне от 1 : 0,3 до 1 : 0,6, в то время как при повышенном содержании электролита в дисперсной системе (существующая технология), находящемся в диапазоне 1: 2,4 до 1 : 3,0, коагуляционный процесс протекает во второй области (образовавшиеся коагуляты являются электронейтральными и крупнодисперсными (размер превышает 5200 нм) и не способны пептизироваться). Процесс пептизации протекает в дисперсной системе «КЭ (1,0 мас. ч.) – ППЭС (0,04 мас. ч.) – электролит (0,6 мас. ч.)». Присутствие ППЭС способствует повышению ξ-потенциала пептизированных частиц от +35 до +50 мВ. В отличие от коагулятов такие частицы обеспечивают смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Следствием этого является повышение гидрофобности и прочности бумаги (картона) на 29–36 и 28–38 % соответственно, а также улучшение печатных свойств мелованной продукции на 12–15 %.

Ключевые слова: коагуляция, пептизация, гетероадагуляция, гомокоагуляция, бумага, картон, гидрофобность, прочность, печатные свойства

Для цитирования. Черная, Н. В. Особенности коагулирующего и пептизирующего действия слабо- и сильноосновных катионных полиэлектролитов на канифольные эмульсии / Н. В. Черная, О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 302–316. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-302-316

N. V. Chornaya, O. A. Misyurov, S. A. Dashkevich

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

FEATURES OF THE COAGULATING AND PEPTIZING ACTION OF WEAKLY BASIC AND STRONGLY BASIC CATIONIC POLYELECTROLYTES ON ROSIN EMULSIONS

Abstract. It has been shown for the first time that cationic polyelectrolytes (weakly basic (polyamide-polyamine-epichlorohydrin resin (PPER)) and strongly basic (polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC) and copolymer of acrylamide with methylene chloride dimethylamminopropylacrylamide (CA MC DMAPA)), widely used in paper and cardboard technology as flocculants (existing technology), additionally participate in the processes of coagulation and peptization (proposed technology). It has been established that the coagulating ability of polyelectrolytes decreases in the series CA MC DMAPA > PDMDAAC > PPER, while the peptizing ability, on the contrary, increases. Peptizable coagulants with the size and ξ-potential that do not exceed 5200 nm and +15 mV, respectively, are formed in the presence of PPER, when its content in the dispersed system does not exceed 0.15 parts by weight / parts by weight of the dispersed phase of the rosin emulsion (RE). The first region of electrolytic coagulation RE (proposed technology) corresponds to the ratio of RE : electrolyte in the range from 1: 0.3 to 1: 0.6, while with an increased content of electrolyte in the dispersed system (existing technology), which is in the range of 1: 2.4 to 1: 3.0 , the coagulation process proceeds in the second region (the resulting coagulates are electrically neutral and coarse (size exceeds 5200 nm) and are not able to peptize). The peptization process proceeds in the dispersed system “RE (1.0 wt. parts) – PPER (0.04 wt. parts) – electrolyte (0.6 wt. parts)”. The presence of PPER promotes an increase in the ξ-potential of peptized particles from +35 to +50 mV. Unlike coagulates, such particles provide a shift in the sizing process from the traditional mode of homocoagulation to a more efficient mode of heteroadagulation. This results in an increase in the hydrophobicity and strength of paper (cardboard) by 29–36 and 28–38 %, respectively, as well as in an improvement in the printing properties of coated products by 12–15 %.

Keywords: coagulation, peptization, heteroadagulation, homocoagulation, paper, cardboard, hydro- phobicity, strength, printing properties

© Черная Н. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А., 2022

For citation. Chornaya N. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Features of the coagulating and peptizing action of weakly basic and strongly basic cationic polyelectrolytes on rosin emulsions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series* 2022, vol. 58, no. 3, pp. 302–316 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-302-316

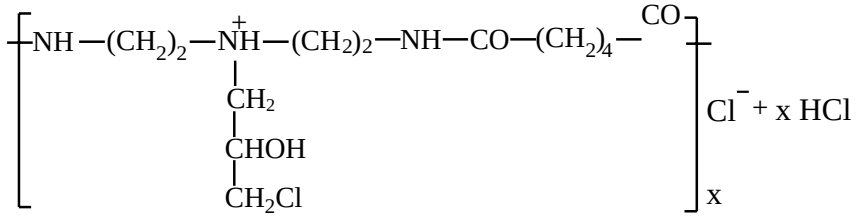
Введение. Современная тенденция развития целлюлозно-бумажного производства характеризуется постоянным наращиванием объемов выпускаемых высококачественных видов бумаги и картона. Повышенным потребительским спросом пользуются клееные (обладают улучшенной гидрофобностью и высокой прочностью) и мелованные (имеют высокие печатные свойств) виды продукции, отличающиеся свойствами и областью применения. Бумага и картон приобретают необходимую гидрофобность за счет присутствия в их структуре проклеивающих комплексов, а печатные свойства – благодаря нанесенному на их поверхность мелованного покрытия. В обоих случаях достигаемые положительные эффекты существенно зависят от состава бумажных масс и полученных из них клееных и мелованных видов бумаги и картона.

Клееные виды бумаги и картона изготавливают из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов [1]. К полученным волокнистым суспензиям последовательно добавляют канифольную эмульсию (нейтральную или высокосмоляную), электролит (содержит гидроксосоединения алюминия) и катионный полиэлектролит (слабоосновной или сильноосновной).

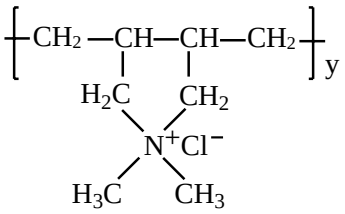
По существующей технологии, когда используют канифольную эмульсию (далее – КЭ) и электролит, формируются проклеивающие комплексы, представляющие собой крупнодисперсные электронейтральные коагуляты [2]. Однако электролитная коагуляция приводит к тому, что процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции [3]. В этом случае коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности целлюлозных (отрицательно заряженных) и макулатурных (электронейтральных) волокон. Коагуляты, находящиеся на поверхности волокон, препятствуют сближению волокон. Они снижают эффективность процесса связеобразования в структуре бумаги (картона) и уменьшают их прочность [4].

Поскольку процессы проклейки и упрочнения являются конкурирующими [5–12], то для компенсации потери первоначальной прочности у клееных видов бумаги (картона) применяют различные полимерные соединения [13–16], оказывающие упрочняющее действие на их структуру. К перспективным соединениям относятся катионные полиэлектролиты (слабоосновные и сильноосновные) [17, 18]. Дополнительно они участвуют в процессе флокуляции [19, 20], что способствует повышению степени удержания мелких волокон (мельштоффа) в структуре бумаги и картона [21–25]. Среди большого разнообразия широко применяемых катионных полиэлектролитов обращают на себя внимание полиамидполиаминэпихлоргидриновая смола (далее – ППЭС), полидиметилдиаллиламмоний хлорид (далее – ПДМДААХ) и сополимер акриламида с метиленхлоридом диметиламинопропилакриламида (далее – СА МХ ДМАПА). Они отличаются степенью полимеризации, физико-химическими свойствами и структурой:

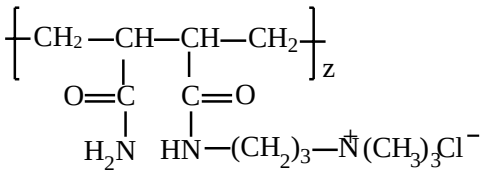
ППЭС



ПДМДААХ



СА МХ ДМАПА



Полиэлектролит ППЭС является слабоосновным, а ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА – сильноосновными.

Однако до настоящего времени не рассматривалась возможность участия катионных полиэлектролитов в процессах коагуляции КЭ и пептизации (дезагрегировании) коагулятов. Поэтому нерешенной научной проблемой при использовании КЭ (нейтральных и высокосмоляных) в присутствии катионных полиэлектролитов является проблема смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Сущность этого режима, как установлено нами [26], для дисперсных систем, не содержащих катионный полиэлектролит, заключается в том, что роль проклеивающих комплексов выполняют не крупнодисперсные электронейтральные коагуляты (существующая технология), а мелкодисперсные положительно заряженные пептизированные частицы (разработанная технология). Последние способны равномерно распределяться монослоем и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Следствием этого является, во-первых, повышение эффективности использования КЭ, о чем свидетельствует повышение гидрофобности и прочности клееных видов бумаги и картона и, во-вторых, улучшение печатных свойств мелованной продукции.

Отсутствие информации о влиянии катионных полиэлектролитов на процессы коагуляции КЭ и пептизации обусловливает необходимость проведения исследования в этом направлении с научной и практической точек зрения.

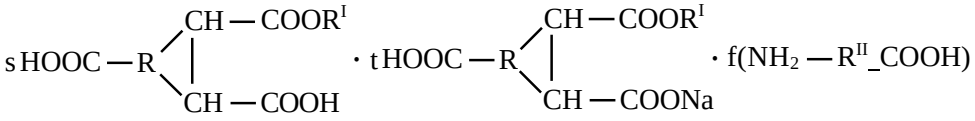
Предметом исследования являлся процесс образования проклеивающих комплексов (коагулюмов, коагулятов и пептизированных частиц), протекающий в дисперсных системах «КЭ–катионный полиэлектролит», «КЭ–электролит» и «КЭ–катионный полиэлектролит–электролит».

Цель исследования – изучение коагулирующего и пептизирующего действия слабо- и сильноосновных катионных полиэлектролитов на канифольные эмульсии (нейтральные и высокосмоляные) и свойства проклеивающих комплексов.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие задачи: изучена кинетика коагуляции КЭ в присутствии катионных полиэлектролитов (слабоосновного ППЭС и сильно-основных ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА); проведена сравнительная оценка их коагулирующего действия на КЭ; определены степень агрегирования коагулюмов и исследована способность коагулятов к пептизации; установлены закономерности влияния ППЭС на ξ-потенциал проклеивающих комплексов; разработан состав дисперсной системы, содержащей КЭ, катионный полиэлектролит и электролит, обеспечивающий увеличение ξ-потенциала пептизированных частиц от +35 до +50 мВ и способствующий одновременному повышению гидрофобности и прочности клееных видов бумаги и картона и улучшению их печатных свойств.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования являлись дисперсные системы «КЭ–катионный полиэлектролит», «КЭ–электролит» и «КЭ–катионный полиэлектролит–электролит», отличающиеся составом и видом сформировавшихся проклеивающих комплексов (коагулюмов, коагулятов и пептизированных частиц) и полученные с их использованием образцы клееных и мелованных видов бумаги и картона.

Исследуемые КЭ (нейтральная ТМ и высокосмоляная ТМВС-2Н) содержали частицы дисперсной фазы, сформированные из свободных (С) и нейтрализованных (Н) модифицированных смоляных кислот талловой канифоли. КЭ имели концентрацию 0,02 %. Их получали разбавлением водой пастообразных канифольных продуктов марок ТМ (ТУ РБ 00280198-017-95) и ТМВС-2Н (ТУ РБ 00280198-029-97). В качестве модифицирующих веществ использовали моноэтилцеллюлозовмалеинат (для ТМ) и моноэфиры малеинового ангидрида и высших алифатических *н*-спиртов фракции C_{12}–C_{18} (для ТМВС-2Н). Частицы дисперсной фазы ТМВС-2Н дополнительно стабилизированы казеинатом аммония. Структурные формулы исследуемых КЭ отличались видом модифицирующего вещества R^I и степенью нейтрализации карбоксильных групп (С = 5 % и Н = 95 % для ТМ и С = 60 % и Н = 40 % для ТМВС-2Н). Структурная формула модифицированных смоляных кислот, например ТМВС-2Н [2], имеет вид:



(1)

где R – радикал смоляной кислоты $–C_{19}H_{29}$; R^{I} – радикал моноэфира малеинового ангидрида и высших алифатических *н*-спиртов фракции $C_{12}–C_{18}$; R^{II} – радикал казеината аммония $–C_5H_9$.

Частицы дисперсной фазы ТМ и ТМВС-2Н имели средний диаметр (d_0) 180 и 190 нм и отрицательный ξ-потенциал (ξ_0), который составлял –30 и –25 мВ соответственно. Они представляли собой мицеллы [2] следующего строения:

$$\{[R^{III}(COOH)2]_s\ tR^{III}(COO^-)_2\ f(NH_2–R^{II}–COO^-)\ (t/2 + f – d)Na^+\}^{-d}\ dNa^+, \quad (2)$$

где R^{III} – радикал модифицированной смоляной кислоты; $[R^{III}(COOH)2]_s\ tR^{III}\ (COO^-)_2\ f(NH_2–R^{II}–\ COO^-)$ – состав ядра; $(t/2 + f – d)Na^+$ – содержание ионов Na^+ в адсорбционном слое; dNa^+ – содержание ионов Na^+ в диффузном слое.

Катионные полиэлектролиты ППЭС (продукт Водамин-115 по ТУ РБ 300041455.021-2001), ПДМДААХ (продукт ВПК-402 по ТУ 2227-184-00203312-98) и СА МХ ДМАПА (продукт Праестол-630 ВС по ТУ 2216-001-40910172) имели молекулярную массу $1{,}1\cdot10^4$, $4{,}3\cdot10^5$ и $6{,}8\cdot10^6$ у. е. соответственно. Приготовленные растворы были одинаковой концентрации, которая составляла 0,001 %.

Раствор электролита получали разбавлением водой сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85) до концентрации 0,5 %. При pH 4,3 в нем присутствовали гидроксосоединения алюминия [27] в виде $Al(H_2O)_6^{3+}$ (85 %), 10 % $Al(H_2O)_5(OH)^{2+}$ (10 %) и 5 % $Al(H_2O)_4(OH)_2^+$ (5 %).

Величину ξ-потенциала частиц дисперсной фазы исходных КЭ и полученных на их основе проклеивающих комплексов (коагулюмов, коагулятов и пептизированных частиц) находили на анализаторе заряда частиц CAS (Германия). Дисперсность проклеивающих комплексов определяли на растровом электронном микроскопе JSM-5610 LV (JEOL Ltd, Япония). Турбидиметрические исследования проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2 по стандартной методике [28]. Кинетику коагуляции КЭ изучали по изменению оптической плотности *D*. Время наблюдения *t* увеличивали от 1 до 110 мин. Сначала рассчитывали значения мутности для исследуемых дисперсных систем по формуле $\tau = 2{,}3\cdot D/L$ [28], а затем начальную скорость коагуляции $W_н$ и пороги коагуляции (медленной $\gamma_м$ и быстрой $\gamma_б$).

Для исследуемых дисперсных систем по стандартной методике, основанной на теории М. Смолуховского [29], определяли скорость агрегирования коагулюмов в установленный момент времени t_i, содержание частиц первого N_1 и более высоких (N_2, N_3, ..., N_{19}) порядков, время «половинной» коагуляции $t_{1/2}$, процентное содержание «частиц» различного порядка N_m, %, где m = 1, 2, ..., k в заданный момент времени t_i, а также время $t_б$, при котором образуется максимальное количество коагулятов $N_{m,\,max}$, начиная от «частиц» второго $N_{2,max}$ и заканчивая «частицами» девятнадцатого $N_{19,\,max}$ порядков.

Клееные образцы бумаги и элементарных слоев картона (ЭСК) имели массоемкость 80 г/м^2. Для их получения использовали целлюлозу сульфатную беленую хвойную (ГОСТ 9571-89) и макулатуру белую марки МС-1 (ГОСТ 107000-89). Сначала волокнистые полуфабрикаты распускали в присутствии воды и размалывали до степени помола 40 ± 2 °ШР на аппарате ЛКР-1, моделирующем работу гидроразбивателя (стадия роспуска) и дисковой мельницы (стадия размола). В приготовленные волокнистые суспензии последовательно вводили химические вещества: КЭ, катионный полиэлектролит и электролит. Из полученных бумажных масс изготавливали образцы бумаги и ЭСК на листоотливном аппарате Rapid-Ketten (Ernst Haage, Германия). Степень удержания проклеивающих комплексов в структуре полученных образцов определяли по методу экстрагирования в этиловом спирте [30]. Качество клееных образцов бумаги и ЭСК характеризовали гидрофобностью (впитываемостью при одностороннем смачивании (ГОСТ 12606-82Е)) и прочностью (разрывной длиной (ISO 1924/24, SCAN P67 и TAPPI T494)).

Мелованные образцы бумаги и ЭСК получали на моделирующей установке (Германия) путем одностороннего мелования (10 г/м^2) поверхности исходных образцов. Рецептура меловальной пасты отличалась от стандартной [31] видом присутствующих связующих, в качестве которых использовали впервые синтезированный нами модифицированный карбамидоформальдегидный олигомер (4 мас. ч.) [32] (разработанная технология) вместо комплекса природных соединений (6 мас. ч.) [31], включающего окисленный крахмал (3 мас. ч.), натрийкарбоксиметилцеллюлозу (2 мас. ч.) и казеи-

новый клей (1 мас. ч.). Для полученных образцов бумаги и ЭСК определяли массоемкость по ISO 536-1995, толщину по ISO 534-2005, белизну по ISO 2470-1999, гладкость по ISO 8791-4-1992 и стойкость поверхности к выщипыванию по ISO 3783-1980.

Результаты исследования и их обсуждение. Исследования проводили в три этапа. На первом этапе изучали влияние катионных полиэлектролитов (сильноосновных ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА и слабоосновного ППЭС) на процессы коагуляции КЭ и способность образовавшихся коагулюмов агрегироваться в пептизиризующиеся коагуляты, что позволило обнаружить преимущества ППЭС по сравнению с ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА. На втором этапе установлены закономерности влияния ППЭС и электролита на ξ-потенциал проклеивающих комплексов (коагулюмов, коагулятов (пептизирующихся и непептизирующихся) и пептизированных частиц), что позволило определить технологический режим применения ППЭС для получения пептизированных частиц с повышенным положительным ξ-потенциалом. На третьем этапе изготавливали клееные и мелованные образцы бумаги и ЭСК, содержащие коагуляты (существующая технология) и пептизированные частицы (разработанная технология), и сравнивали их гидрофобность, прочность и печатные свойства.

Первый этап. Установлено (рис. 1), что характер коагуляционного процесса, протекающего в дисперсных системах «КЭ–катионный полиэлектролит», зависит от вида присутствующего полиэлектролита (ПДМДААХ (*a*), СА МХ ДМАПА (*b*) и ППЭС (*c*)) и его содержания *R*, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ. Из рис. 1 видно, что закономерности $\tau = f(R)$, представленные для высокосмоляной КЭ при времени наблюдения *t*, равном 1 мин (кривая *1*), 2 (кривая *2*), 3 (кривая *3*), 4 (кривая *4*) и 5 мин (кривая *5*), имеют экстремальный характер при $0{,}05 \le R \le 0{,}80$. В исследованных диапазонах изменения *R* наблюдается одна область коагуляции КЭ, о чем свидетельствует наличие максимальных значений τ, $см^{-1}$: 2,443 (*a*), 1,600 (*b*) и 1,860 (*c*). При этом в дисперсной системе присутствует катионный полиэлектролит в количестве, *R*, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ: 0,20 (*a*), 0,15 (*b*) и 0,30 (*c*). Аналогичные закономерности установлены нами для нейтральной КЭ; отличие состояло в величине максимальных значений τ, которые возрастали до 2,572 (*a*), 1,720 (*b*) и 1,980 (*c*).

Получено (рис. 1), что при использовании сильноосновных катионных полиэлектролитов ПДМДААХ (*a*) и СА МХ ДМАПА (*b*) даже в минимальных количествах ($R = 0{,}01$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ) протекает коагуляционный процесс, о чем свидетельствует повышение значений τ. Однако при использовании слабоосновного полиэлектролита ППЭС (*в*) в количестве $R \le 0{,}15$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ значения τ не изменяются, что свидетельствует об отсутствии коагуляционного процесса. Эти данные позволяют рассматривать возможность использования ППЭС в формировании пептизирующихся коагулятов.

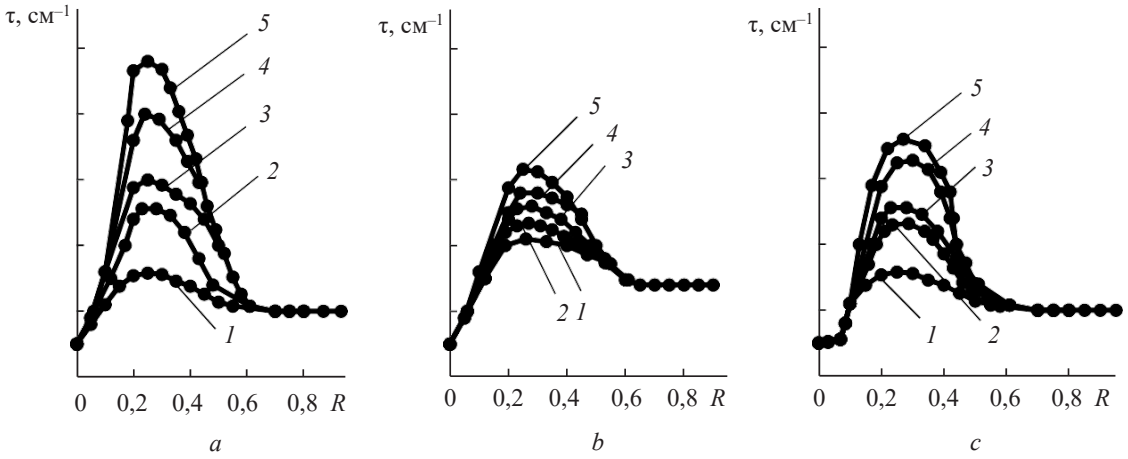


Рис. 1. Зависимости $\tau = f(R)$ в дисперсных системах КЭ–ПДМДААХ (*a*), КЭ–СА МХ ДМАПА (*b*) и КЭ–ППЭС (*c*) при увеличении *t* от 1 до 5 мин: *1* – 1 мин, *2* – 2, *3* – 3, *4* – 4, *5* – 5 мин

Fig. 1. Dependences of $\tau = f(R)$ in disperse systems RE–PDMDAAC (*a*), RE–CA MC DAPA(*b*) and RE–PPER (*c*) with an increase in *t* from 1 to 5 min: *1* – 1, *2* – 2, *3* – 3, *4* – 4, *5* – 5 min

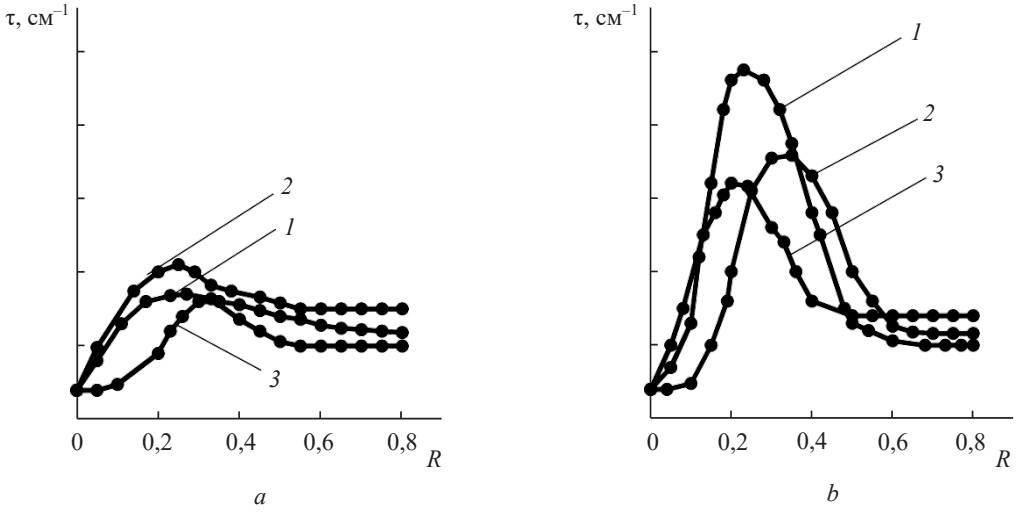


Рис. 2. Зависимость τ = *f*(*R*) в дисперсных системах КЭ–ПДМДААХ (кривая *1*), КЭ–СА МХ ДМАПА (кривая *2*) и КЭ–ППЭС (кривая *3*) при *t* = 1 мин (*a*) и *t* = 5 мин (*b*)

Fig. 2. Dependence τ = *f*(*R*) in disperse systems RE–PDMDAAC (curve *1*), RE–CA MC DAPA (curve *2*) and RE–PPER (curve *3*) at *t* = 1 min (*a*) and *t* = 5 min (*b*)

Установлено, что при увеличении *t* от 1 до 5 мин значения τ в точках экстремума возрастают от 0,945 до 2,467 $см^{-1}$ для ПДМДААХ (*a*), от 1,000 до 1,688 $см^{-1}$ для СА МХ ДМАПА (*b*) и от 0,976 до 1,814 $см^{-1}$ для ППЭС (*c*). Эти изменения характеризуют особенности протекания коагуляционного процесса в зависимости от вида катионного полиэлектролита. Дальнейшее увеличение содержания в дисперсных системах полиэлектролитов ПДМДААХ , СА МХ ДМАПА и ППЭС до *R* = 0,80 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ приводит к уменьшению τ до 0,555, 0,644 и 0,568 $см^{-1}$ соответственно, что можно объяснить протеканием седиментационного процесса.

Отличительные особенности коагулирующего действия исследуемых катионных полиэлектролитов на высокосмоляную КЭ демонстрируют зависимости τ = *f* (*R*) (рис. 2), полученные при времени наблюдения *t* = 1 мин (*a*) и *t* = 5 мин (*b*).

Из рис. 2 видно, что максимальные значения τ в точках экстремума имеют различные численные значения, что, по нашему мнению, зависит от размеров и формы образовавшихся коагулятов. Коагулирующее действие катионных полиэлектролитов проявляется в нейтрализации отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы КЭ (нейтрализационный механизм) и образовании между ними мостичных связей через адсорбированные макрокатионы полимеров (мостичный механизм). Чем больше размеры макромолекулы используемого катионного полиэлектролита и степень его разветвленности, тем в большей степени проявляется мостичный механизм. Поэтому в процессе коагуляции КЭ под действием катионного полиэлектролита сразу же образуются коагуляты, содержащие один или несколько макроионов полиэлектролита и несколько частиц КЭ. Такие коагуляты взаимодействуют друг с другом с образованием более крупных агломератов. Последние седиментируют под действием гравитационных сил с образованием осадков. Последующее добавление в дисперсную систему избыточного количества катионного полиэлектролита не приводит к пептизации осадка, поэтому на графиках τ = *f*(*R*) (рис. 2) наблюдается одна область коагуляции.

По результатам полученных данных была построена зависимость τ = *f*(*t*) и рассчитаны значения начальной скорости коагуляции $W_н = f(R)t = 1$ (рис. 3) при *t* = 1 мин, по которым оценивали начальную скорость коагуляции КЭ в присутствии ПДМДААХ (кривая *1*), СА МХ ДМАПА (кривая *2*) и ППЭС (кривая *3*).

Из рис. 3 видно, что максимальные значения начальной скорости коагуляции $W_н$, равные 1,40 $см^{-1}·с^{-1}$, достигаются при использовании ПДМДААХ (*R* = 0,20). Применение СА МХ ДМАПА (*R* = 0,15) или ППЭС (*R* = 0,30) уменьшают $W_н$ до 0,94 и 0,83 $см^{-1}·с^{-1}$ соответственно.

Возможной причиной дестабилизации частиц дисперсной фазы КЭ катионными полиэлектролитами является, по нашему мнению, не только снижение заряда частиц (нейтрализационный

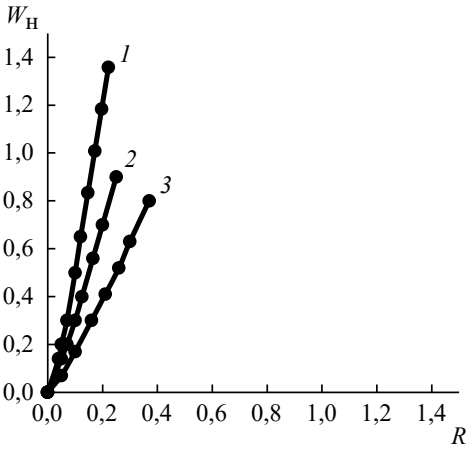


Рис. 3. Зависимость $W_н = f(R)t = 1$ при коагуляции КЭ полиэлектролитами ПДМДААХ (кривая *1*), СА МХ ДМАПА (кривая *2*) и ППЭС (кривая *3*)

Fig. 3. Dependence of $W_н = f(R)t = 1$ for RE coagulation by polyelectrolytes PDMDAAC (curve *1*), CA MC DAPA (curve *2*) and PPER (curve *3*)

механизм), но и образование мостичных связей между частицами через адсорбированные макрокатионы полимеров (мостичный механизм).

Коагулирующее действие катионных полиэлектролитов проявляется при невысоком их содержании в дисперсной системе ($0,05 \leq R \leq 0,50$) и в узкой области их концентраций. Наиболее эффективным коагулянтом является ПДМДААХ. Полиэлектролит ППЭС в отличие от ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА оказывает на КЭ невысокое коагулирующее действие. Об этом свидетельствуют данные по порогам медленной $\gamma_м$, моль/л (числитель) и быстрой $\gamma_б$, моль/л (знаменатель) коагуляции КЭ, полученные при увеличении времени наблюдения *t* от 1 до 5 мин и представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что пороги медленной и быстрой коагуляции зависят от вида катионного полиэлектролита. Минимальное коагулирующее действие на КЭ оказывает ППЭС, а максимальное – СА МХ ДМАПА. Установлено, что эффективность коагуляционного процесса в дисперсных системах «КЭ–катионный полиэлектролит» и «КЭ–электролит» зависит от вида коагулятора и его расхода $R_{к,\,i}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ. Установлено [3], что быстрая коагуляция КЭ происходит при следующем содержании в дисперсной системе полиэлектролита, $R_{к,\,i}$, мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ: $R_{к,\,1} = 0,15$ для СА МХ ДМАПА, $R_{к,\,2} = 0,20$ для ПДМДААХ и $R_{к,\,3} = 0,30$ для ППЭС. Для электролита (сульфата алюминия) $R_{к,\,4} = 1,43$. Эти данные свидетельствуют о том, что коагулирующая способность полиэлектролитов выше, чем у электролита. Коагулирующая способность уменьшается в ряду СА МХ ДМАПА > ПДМДААХ > ППЭС.

Таблица 1. **Влияние катионных полиэлектролитов ПДМДААХ, СА МХ ДМАПА и ППЭС на пороги медленной $\gamma_м$ (числитель) и быстрой $\gamma_б$ (знаменатель) коагуляции КЭ**

Table 1. **Influence of cationic polyelectrolytes PDMDAAC, CA MC DAPA and PPER to the thresholds of slow γ_m (numerator) and fast γ_b (denominator) EC coagulation**

Вид катионного полиэлектролита	Значения $\gamma_м$ и $\gamma_б$ при времени наблюдения *t*				
	1 мин	2 мин	3 мин	4 мин	5 мин
ПДМДААХ	$\frac{3,4\cdot10^{-5}}{10,2\cdot10^{-5}}$	$\frac{3,2\cdot10^{-5}}{9,8\cdot10^{-5}}$	$\frac{3,0\cdot10^{-5}}{7,3\cdot10^{-5}}$	$\frac{2,9\cdot10^{-5}}{5,0\cdot10^{-5}}$	$\frac{2,7\cdot10^{-5}}{3,7\cdot10^{-5}}$
СА МХ ДМАПА	$\frac{3,6\cdot10^{-5}}{11,6\cdot10^{-5}}$	$\frac{3,4\cdot10^{-5}}{10,4\cdot10^{-5}}$	$\frac{3,2\cdot10^{-5}}{8,2\cdot10^{-5}}$	$\frac{3,0\cdot10^{-5}}{6,5\cdot10^{-5}}$	$\frac{2,8\cdot10^{-5}}{4,8\cdot10^{-5}}$
ППЭС	$\frac{6,7\cdot10^{-5}}{17,0\cdot10^{-5}}$	$\frac{6,1\cdot10^{-5}}{15,4\cdot10^{-5}}$	$\frac{5,8\cdot10^{-5}}{12,8\cdot10^{-5}}$	$\frac{5,5\cdot10^{-5}}{9,5\cdot10^{-5}}$	$\frac{5,2\cdot10^{-5}}{8,2\cdot10^{-5}}$

Однако при использовании ППЭС коагуляционный процесс начинает протекать только в том случае, когда его содержание в дисперсной системе не превышает 0,15 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ. Это позволяет, как будет показано ниже, сначала добавлять ППЭС к КЭ, а затем не только ускорять процесс электролитной коагуляции с образованием пептизирующихся коагулятов, но расширять область существования пептизированных частиц. Из зависимостей $t/t_{1/2} = f(t)$ (рис. 4) определяли время «половинной» коагуляции КЭ $t_{1/2}$, мин в присутствии СА МХ ДМАПА (кривая *1*), ПДМДААХ (кривая *2*) и ППЭС (кривая *3*).

Установлено, что при повышении молекулярной массы ММ полиэлектролита время «половинной» коагуляции $t_{1/2}$ уменьшается и составляет 38,0 с для ППЭС (ММ = $1,1\cdot10^4$ у. е.), 20,0 с для ПДМДААХ (ММ = $4,3\cdot10^5$ у. е.) и 15,3 с для СА МХ ДМАПА (ММ = $6,8\cdot10^6$ у. е.). Для электролита $t_{1/2} = 38,5$ с. Получено, что коагулирующая способность ПДМДААХ и СА МХ ДМАПА

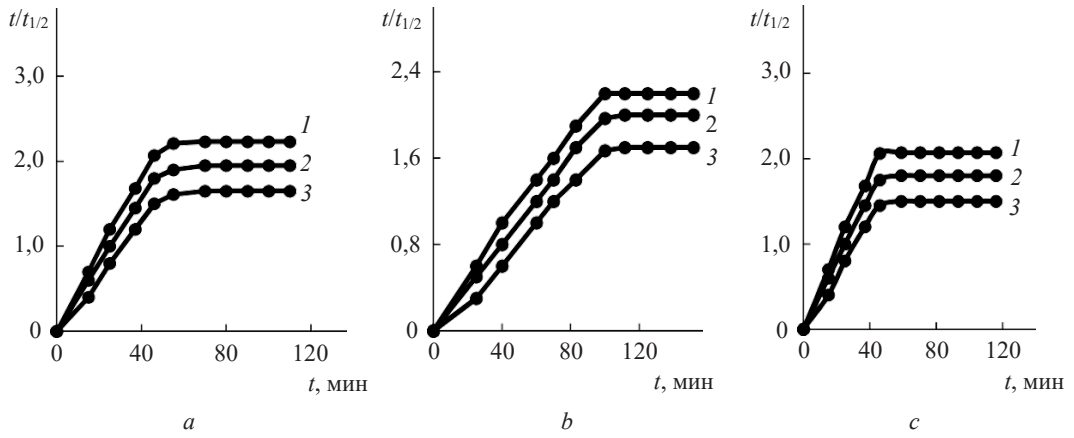


Рис. 4. Зависимость $t/t_{1/2} = f(t)$ при быстрой коагуляции ВДМК полиэлектролитами СА МХ ДМАПА (кривая *1*), ПДМДААХ (кривая *2*) и ППЭС (кривая *3*) при $R_{к,i}$ (*a*), $R_{1,i} < R_{к,i}$ (*b*) и $R_{2,i} > R_{к,i}$ (*c*)

Fig. 4. Dependence of $t/t_{1/2} = f(t)$ at fast coagulation in HDMR by polyelectrolytes CA MC DAPA (curve *1*), PDMDAAC (curve *2*) and PPER (curve *3*) at $R_{к,i}$ (*a*), $R_{1,i} < R_{к,i}$ (*b*) and $R_{2,i} > R_{к,i}$ (*c*)

в 1,5–1,7 раза выше, чем у ППЭС, поэтому в их присутствии образуются непептизирующиеся коагуляты.

Коагулирующая способность исследуемых полиэлектролитов, как видно из табл. 2, влияет на степень агрегирования коагулюмов *m*, что оказывает существенное влияние на размеры сформировавшихся из них коагулятов. Отличие заключается в кинетике быстрой коагуляции КЭ и во времени $t_б$, при котором в исследуемой дисперсной системе «КЭ–катионный полиэлектролит» образуются коагуляты в максимальном количестве $N_{m,\,max}$, %, начиная от «частиц» второго $N_{2,\,max}$ ($m = 2$) и заканчивая «частицами» девятнадцатого $N_{19,\,max}$ ($m = 19$) порядков.

При увеличении продолжительности коагуляционного процесса происходит агрегирование первичных частиц N_1 в результате сближения их центров на некоторое критическое расстояние. Вероятность столкновения первичных частиц N_1 определяется, во-первых, первоначальной концентрацией КЭ и коэффициентом диффузии, определяющим скорость броуновского движения, и, во-вторых, свойствами катионных полиэлектролитов и содержанием их в дисперсной системе. При увеличении продолжительности коагуляционного процесса за счет агрегирования частиц первого порядка N_1 образуются «частицы» второго порядка N_2, которые в комбинации с частицами первого порядка приводят к появлению «частиц» третьего порядка N_3, а дальнейшее столкновение «частиц» N_1, N_2 и N_3 приводит к образованию «частиц» четвертого N_4, пятого N_5 и более высоких порядков.

Таблица 2. **Влияние полиэлектролитов СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС на m, $t_б$ и $N_{m,\,max}$**

Table 2. **Effect of SA MX DMAPA, PDMDAAC, and PPER polyelectrolytes on m, $t_б$ и $N_{m,\,max}$**

Степень агрегирования коагулюмов	СА МХ ДМАПА		ПДМДААХ		ППЭС	
	$t_б$, мин	$N_{m,\,max}$, %	$t_б$, мин	$N_{m,\,max}$, %	$t_б$, мин	$N_{m,\,max}$, %
$m = 2$	8,54	14,68	9,00	14,76	12,01	14,77
$m = 3$	12,00	6,06	20,00	6,25	30,00	6,20
…	…	…	…	…	…	…
$m = 11$	50,80	0,35	60,00	0,35	83,36	0,01
$m = 12$	52,65	0,24	62,10	0,26	100,00	–
$m = 13$	54,76	0,18	63,76	0,16	–	–
$m = 14$	56,83	0,12	64,75	0,08	–	–
$m = 15$	57,80	0,08	66,00	0,06	–	–
$m = 16$	59,10	0,03	68,00	0,03	–	–
$m = 17$	59,45	0,02	69,50	0,01	–	–
$m = 18$	60,00	0,01	80,00	–	–	–
$m = 19$	70,00	–	–	–	–	–

Из табл. 2 видно, что при быстрой коагуляции КЭ в присутствии СА МХ ДМАПА, ПДМДААХ и ППЭС степень агрегирования коагулюмов составляет m = 18, m = 17 и m = 11 соответственно. Формирование коагулятов завершается, когда $t_б$ составляет 60,00, 69,50 и 83,36 мин соответственно. Коагуляты, образовавшиеся в присутствии СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ, являются разновеликими и крупнодисперсными и не пептизируются, в то время как ППЭС снижает степень агрегирования коагулюмов и повышает способность образовавшихся коагулятов к пептизации.

Впервые обнаружено, что числовые значения $t_{1/2}$ для ППЭС и электролита являются практически одинаковыми и составляют 38,0 и 38,5 с соответственно. Это позволяет рассматривать возможность использования ППЭС в формировании пептизирующихся коагулятов.

Следовательно, полиэлектролит ППЭС в отличие от СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ позволяет снизить скорость коагуляционного процесса в 1,5–1,7 раза и уменьшить степень агрегирования коагулюмов $N_{m,\max}$ от 17–18 до 11, что способствует повышению способности сформировавшихся коагулятов к пептизации.

Второй этап. Для определения условий образования пептизирующихся коагулятов и последующего получения из них пептизированных частиц установлены закономерности (рис. 5), демонстрирующие изменения ξ-потенциала проклеивающих комплексов, образовавшихся в традиционных (*a* и *b*) и новых (*c* и *d*) дисперсных системах. Они получены путем добавления к КЭ (1 мас. ч.) расчетных количеств электролита ($R_{эл}$) и ППЭС ($R_{ППЭС}$), мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ.

Изучены четыре вида дисперсных систем: «КЭ–электролит» (*a*) при $0{,}01 \le R_{эл} \le 2{,}8$; «КЭ–ППЭС» (*b*) при $0{,}01 \le R_{ППЭС} \le 1{,}4$; «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС}$ = 0,04)–электролит» (*c*) при $0{,}01 \le R_{эл} \le 2{,}8$; «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС}$ = 0,50) – электролит» (*d*) при $0{,}01 \le R_{эл} \le 0{,}7$.

Впервые установленная для КЭ область критических значений ξ-потенциала, которая, как видно из рис. 5, находится в диапазоне $-15 \le \xi_{кр} \le +15$ мВ, свидетельствует об образовании коагулятов.

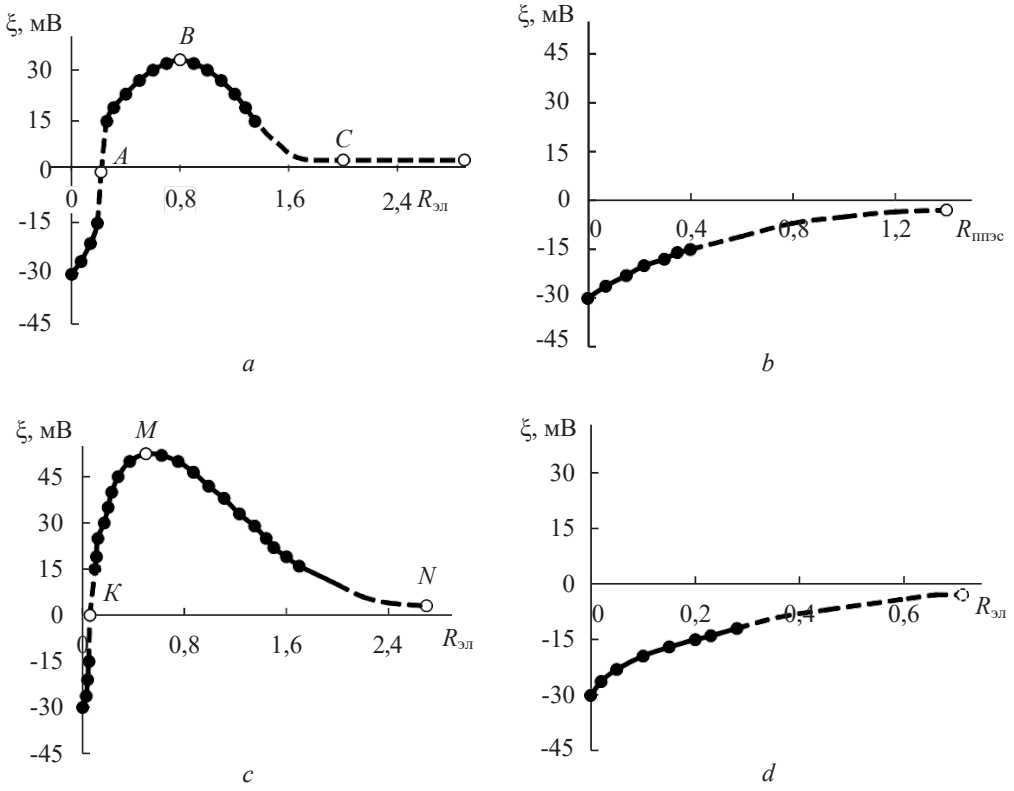


Рис. 5. Зависимости $\xi = f(R_{эл})$ (*a*, *c* и *d*) и $\xi = f(R_{ППЭС})$ (*b*) для дисперсных систем КЭ–электролит (*a*), КЭ–ППЭС (*b*), КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС}$ = 0,04)–электролит (*c*) и КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС}$ = 0,50)–электролит (*d*)

Fig. 5. Dependences of $\xi = f(R_{эл})$ (*a*, *c* and *d*) and $\xi = f(R_{PPER})$ (*b*) for the dispersed systems RE–electrolyte (*a*), RE–PPER (*b*), RE–PPER (R_{PPER} = 0,04)–electrolyte» (*c*) and RE–PPER (R_{PPER} = 0,50)–electrolyte (*d*)

Существование этой области согласуется с классической теорией Ю. Г. Фролова [33] и объясняет формирование коагулятов двух видов:

1) пептизирующихся (разработанная технология) – они образуются в присутствии небольшого количества электролита (точки *A* и *K* на рис. 5, *a* и *c* соответственно) и находятся во взвешенном состоянии;

2) непептизирующихся (существующая технология) – они образуются в присутствии избыточных количеств электролита (точки *C* и *N* на рис. 5, *a* и *c* соответственно) и/или катионного полиэлектролита (рис. 5, *b* и *d*); они образуют крупнодисперсные осадки, склонные к седиментации; для коагулятов не представлялось возможным определить ξ-потенциал из-за их седиментации; поэтому на рис. 5 «участки» закономерностей представлены пунктирными линиями.

Традиционными дисперсными системами являлись «КЭ–электролит» (*a*) и «КЭ–ППЭС» (*b*). Максимальные значения содержания электролита ($R_{эл}$ = 2,8 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ) и ППЭС (*R*ППЭС = 1,4 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ), как представлено на рис. 5, соответствовали существующей технологии проклейки бумажных масс в режиме гомокоагуляции, при котором образовавшиеся крупнодисперсные электронейтральные коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон.

Однако для дисперсной системы «КЭ–электролит» (рис. 5, *a*) нами обнаружено существование двух новых областей: 1) область электролитной коагуляции КЭ, когда $0{,}1 \le R_{эл} \le 0{,}3$, и формирования пептизирующихся коагулятов (точка *A*); 2) область пептизации коагулятов, когда $0{,}4 \le R_{эл} \le 0{,}8$, с образованием положительно заряженных пептизированных частиц ($\xi_п$ повышается от +15 до +35 мВ); в точке *B*, когда $R_{эл}$ = 0,8, эти частицы имеют высокий положительный ξ-потенциал ($\xi_п$ = +35 мВ) и минимальный размер ($d_п \approx d_0$).

Пептизирующее действие на коагуляты оказывают гексааквалюминиевые ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, введенные в дисперсную систему с раствором электролита. Однако последующее добавление в такую дисперсную систему электролита, когда $R_{эл}$ > 0,8 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ, сопровождается нарушением устойчивости пептизированных частиц, что приводит к образованию коагулятов. Точка *C* демонстрирует завершение процесса агрегирования. Образовавшиеся в области критических значений ξ-потенциала ($0 \le \xi_{кр} \le +15$ мВ) разновеликие и крупнодисперсные коагуляты, подвергающиеся седиментации и образующие осадки, не пептизируются. Соотношение КЭ : электролит, превышающее 1 : 2,0 и достигающее 1 : 2,8 и более, соответствует существующей технологии проклейки волокнистых суспензий в режиме гомокоагуляции. Это свидетельствует, по нашему мнению, об избыточном содержании электролита в дисперсной системе, поскольку при соотношении КЭ : электролит = 1 : 0,8 роль проклеивающих комплексов могут выполнять не коагуляты (существующая технология), а пептизированные частицы (разработанная технология).

В дисперсной системе «КЭ–ППЭС» (рис. 5, *b*), полученной по существующей технологии, полиэлектролит ППЭС участвует в формировании сначала коагулюмов, а затем – непептизирующихся коагулятов. При содержании его в дисперсной системе в количестве $0{,}05 \le R_{ППЭС} \le 0{,}40$ мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ коагулюмы являются отрицательно заряженными (имеют ξ-потенциал в диапазоне от –30 до – 15 мВ). Дальнейшее повышение $R_{ППЭС}$ от 0,4 до 1,4 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ способствует агрегированию коагулюмов и образованию непептизирующихся коагулятов, имеющих ξ-потенциал в области критических значений ($-15 \le \xi \le 0$ мВ).

Новой дисперсной системой является «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС}$ = 0,04)–электролит» (рис. 5, *c*). Заслуживают внимания области I–III и отмеченные точки *K*, *M* и *N*:

в области I ($0{,}01 \le R_{эл} \le 0{,}10$) сначала образуются коагулюмы (ξ-потенциал не превышает –15 мВ), а затем они агрегируются в коагуляты (ξ-потенциал находится в области критических значений и составляет $-15 \le \xi_{кр} \le +15$ мВ); в точке *K* коагуляты являются электронейтральными ($\xi_{кр}$ = 0) и способны пептизироваться;

в области II ($0{,}1 \le R_{эл} \le 1{,}8$) происходит сначала пептизация коагулятов при $0{,}1 \le R_{эл} \le 0{,}3$, а затем при $0{,}3 < R_{эл} \le 0{,}6$ образуются пептизированные частицы ($+45 \le \xi_п \le +50$ мВ); дальнейшее увеличение содержания электролита ($0{,}6 \le R_{эл} \le 1{,}8$) приводит к дестабилизации этих частиц,

в результате чего их ξ-потенциал уменьшается с +50 до +15 мВ; в точке *M* ($R_{эл}$ = 0,8 мас. ч./мас. ч. дисперсной КЭ) пептизированные частицы имеют $\xi_{п}$ = +50 мВ;

в области III (1,8 < $R_{эл} \leq$ 2,8) коагуляционный процесс возобновляется при $R_{эл}$ = 1,8 и завершается при $R_{эл}$ = 2,8 (точка *N*); это количество электролита является избыточным (существующая технология).

Обращают на себя внимание обнаруженные дополнительные положительные эффекты в дисперсной системе «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС}$ = 0,04)–электролит» по сравнению с ранее разработанной нами [26] дисперсной системой «КЭ–электролит»: повышается способность коагулятов к пептизации и уменьшается расход электролита в 1,5 раза для последующего получения из них пептизированных частиц; ξ-потенциал пептизированных частиц повышается от +35 до +50 мВ; допустимый диапазон изменения содержания электролита $R_{эл}$ становится шире за счет смещения его в сторону снижения в 3 раза (от 0,3 до 0,1 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ); расширяется область существования агрегативно устойчивых пептизированных частиц в 1,4–1,6 раза.

В дисперсной системе «КЭ–ППЭС ($R_{ППЭС}$ = 0,50)–электролит» (рис. 5, *г*) протекает только коагуляционный процесс с образованием непептизирующихся коагулятов. В области I (0 ≤ $R_{эл} \leq$ 0,27) образуются коагулюмы, значения ξ-потенциала которых повышаются от –30 до –15 мВ и приближаются к области критических значений ($\xi_{кр}$ = –15 мВ). В области II (0,27 < $R_{эл} \leq$ 0,70) наблюдается дальнейшее повышение ξ-потенциала коагулюмов от –15 мВ до $\xi_{кр}$ = 0, в результате чего образуются электронейтральные коагуляты, не способные пептизироваться.

Следовательно, дополнительное присутствие слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС в разработанной дисперсной системе «КЭ (1,0 мас. ч.)–ППЭС (0,04 мас. ч.)–электролит (0,6 мас. ч.)» позволяет получать пептизированные частицы, ξ-потенциал которых возрастает от +35 до +50 мВ. Ионами-пептизаторами являются гексааквалюминиевые ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$, введенные в дисперсную систему с раствором электролита, а присутствующий полиэлектролит ППЭС способствует повышению электрокинетического потенциала пептизированных частиц.

Третий этап. Полученные образцы бумаги и элементарных слоев картона (ЭСК) отличались условиями проклейки целлюлозных и макулатурных суспензий. В качестве проклеивающих комплексов использовали коагуляты (существующая технология – процесс проклейки протекает в режиме гомокоагуляции; состав дисперсной системы соответствует точке *C* на рис. 5, *а*) и пептизированные частицы (разработанная технология – процесс проклейки осуществляется в режиме гетероадагуляции; состав дисперсной системы соответствует точкам *B* (без ППЭС) и *M* (с использованием ППЭС), отмеченным на рис. 5, *а* и *с* соответственно). В качестве варианта сравнения использовали волокнистые суспензии, не содержащие проклеивающие комплексы. Степень удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги и ЭСК, а также качество полученных образцов представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что замена коагулятов (существующая технология) на пептизированные частицы (разработанная технология), полученные с дополнительным использованием ППЭС в количестве 0,04 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ, позволяет улучшить на 29–36 % впитываемость при одностороннем смачивании и увеличить на 28–38 % прочность образцов бумаги и ЭСК, изготовленных из первичных (целлюлозы) и вторичных (макулатуры) волокнистых полуфабрикатов.

Таблица 3. **Качество образцов бумаги и ЭСК, изготовленных из целлюлозы/макулатуры, в зависимости от вида проклеивающих комплексов**

Table 3. **The quality of the paper and ESC samples produced from cellulose/waste paper, depending on the type of sizing complexes**

Вид проклеивающих комплексов	Степень удержания проклеивающих комплексов, %	Качество образцов бумаги и ЭСК	
		впитываемость при одностороннем смачивании, г/м^2	разрывная длина, м
Коагуляты	55/48	25/28	4150/2100
Пептизированные частицы: без использования ППЭС	90/87	17/22	5200/2810
с использованием ППЭС	94/92	16/20	5300/2900

При этом степень удержания пептизированных частиц достигает 92–94 %, в то время как для коагулятов она не превышает 48–55 %. Использование ППЭС способствует увеличению степени удержания пептизированных частиц в структуре бумаги и ЭСК на 4–5 %, что можно объяснить улучшением электростатического взаимодействия этих частиц с активными центрами (отрицательно заряженными гидроксильными группами) волокон за счет повышения их ξ-потенциала от +35 до +50 мВ. Полученные положительные эффекты можно объяснить смещением процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в разработанный более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц.

Получено, что последующее мелование клееных образцов бумаги и ЭСК, полученных в присутствии ППЭС и содержащих новые проклеивающие комплексы в виде мелкодисперсных положительно заряженных пептизированных частиц (разработанная технология), способствует улучшению печатных свойств мелованной продукции на 12–15 % по сравнению с серийно выпускаемой продукцией (существующая технология).

Выводы. Катионные полиэлектролиты (сильноосновные СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ и слабоосновной ППЭС), традиционно используемые в качестве флокулянтов для удержания мелких волокон в структуре бумаги и картона, дополнительно оказывают на канифольные эмульсии (КЭ) коагулирующее действие. Однако ППЭС в отличие от СА МХ ДМАПА и ПДМДААХ позволяет снизить скорость коагуляционного процесса в 1,5–1,7 раза и уменьшить степень агрегирования коагулюмов от 17–18 до 11, что способствует повышению способности сформировавшихся коагулятов к пептизации.

Установлено, что при содержании в дисперсной системе полиэлектролита ППЭС в количестве, не превышающем 0,15 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ, коагуляционный процесс отсутствует, что позволяет использовать его для формирования пептизирующихся коагулятов. Получение из них пептизированных частиц обеспечивается в присутствии электролита, содержание которого составляет 0,6 мас. ч./мас. ч. дисперсной фазы КЭ. Ионами-пептизаторами являются гексааквалюминиевые ионы $Al(H_2O)^{3+}$, введенные в дисперсную систему с раствором электролита.

Применение новой дисперсной системы «КЭ–ППЭС–электролит» вместо ранее разработанной нами системы «КЭ–электролит» позволяет повысить ξ-потенциал пептизированных частиц от +35 до +50 мВ. Для получения мелкодисперсных пептизированных частиц с повышенным ξ-потенциалом дисперсная система должна содержать, мас. ч.: КЭ – 1,00, ППЭС – 0,04 и электролит – 0,60.

Использование пептизированных частиц (разработанная технология), полученных с использованием слабоосновного катионного полиэлектролита ППЭС, вместо коагулятов (существующая технология) позволяет сместить процесс канифольной проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это сопровождается достижением трех положительных практических эффектов, проявляющихся при получении клееных и мелованных видов бумаги и картона. Во-первых, улучшается гидрофобность бумаги и картона на 29–36 %, что свидетельствует о повышении эффективности процесса канифольной проклейки. Во-вторых, увеличивается их прочность на 28–38 %, что позволяет исключить из состава проклеенных бумажных масс необходимость дополнительного применения дорогостоящих импортных упрочняющих веществ для компенсации потери первоначальной прочности клееных видов бумаги и картона. В-третьих, улучшаются печатные свойства мелованной продукции на 12–15 %, что расширяет область применения и повышает ее конкурентоспособность.

Список использованных источников

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. – СПб.: Политехника, 2006. – Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. – 499 с.

2. Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2009. – 394 с.

3. Chernaya, N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles / N. V. Chernaya,

V. L. Fleisher, N. V. Zholnerovich // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2017. – Vol. 2, N 2. – P. 87–101. https://doi.org/10.15593/2409-5125/2017.02.08

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

5. Кожевников, С. Ю. Упрочнение бумаги синтетической катионно-анионной полиакриламидной смолой / С. Ю. Кожевников, С. Л. Андреева // Химия растительного сырья. – 2011. – № 2. – С. 177–182.

6. Теоретические основы технологии повышения прочности картона из макулатуры полимерами / С. Л. Андреева [и др.] // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 179–181.

7. Специализированные виды катионного крахмала для бумажного производства / В. В. Лапин [и др.] // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2000. – № 11–12. – С. 23–25.

8. Осипов, П. В. Эффекты синергизма между синтетическими полимерами и катионным крахмалом в макулатурных композициях / П. В. Осипов // Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2011. – № 3. – С. 74–77.

9. Повышение качества бумаги из макулатуры химическими функциональными веществами / А. А. Остапенко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 187–190.

10. Черная, Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск: БГТУ, 2003. – 345 с.

11. Блинушова, О. И. Развитие теории механизма проклейки тест-лайнера димерами алкилкетена / О. И. Блинушова, Д. А. Дулькин, И. Н. Ковернинский // Химия растительного сырья. – 2008. – № 1. – С. 131–138.

12. Мишурина, О. А. Способы гидрофобизации и упрочнения композиционных целлюлозных материалов из вторичного сырья / О. А. Мишурина, О. А. Ершова // Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований. – 2016. – № 10. – С. 363–366.

13. Повышение прочности тароупаковочной бумаги с использованием азотсодержащих соединений / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2013. – № 3. – С. 165–168.

14. Синтез новых полимеров на основе амидов смоляных кислот для упрочнения макулатурных видов бумаги / В. Л. Флейшер [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 134–136.

15. Особенности применения в технологии бумаги продуктов поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином и смоляными кислотами / С. А. Гордейко [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 130–133.

16. Лирова, Б. И. Анализ полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / Б. И. Лирова, Е. В. Русинова. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 187 с.

17. Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты / А. К. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987. – 204 с.

18. Лапин, В. В. Исследование влияния молекулярного веса катионных полимеров на фильтрацию целлюлозных волокнистых суспензий / В. В. Лапин, Е. Ф. Штрейс, Ю. А. Эльтенков // Изв. ВУЗов. Лесной журн. – 1974. – № 3. – С. 124–126.

19. Берлин, А. А. Математическое моделирование флокуляции суспензий полиэлектролитами / А. А. Берлин, В. Н. Кисленко, И. М. Соломенцева // Коллоид. журн. – 1998. – Т. 60, № 5. – С. 592–597.

20. Kallmes, O. Monitoring floculation on the paper machine / O. Kallmes, P. Kallmes, B. Bishop // TAPPI. – 1994. – Vol. 77, N 7. – P. 194–198.

21. Лапин, В. В. О быстром взаимодействии в системе волокнистая дисперсия – разбавленный раствор катионного полиэлектролита / В. В. Лапин // Исследования в области химии бумаги: сб. тр. ЦНИИБ. – М., 1976. – № 12. – С. 55–63.

22. Некоторые особенности использования синтетических флокулянтов / В. В. Тесленко [и др.] // Бумажная промышленность. – 1989. – № 9. – С. 13–14.

23. Пузырев, С. А. Применение катионных флокулянтов в производстве бумаги / С. А. Пузырев, О. В. Воробьев, Е. В. Седова // Новые технические виды бумаги и картона: сб. науч. тр. – Л., 1987. – С. 22–27.

24. Тесленко, В. В. Некоторые особенности использования синтетических флокулянтов в производстве бумаги / В. В. Тесленко, Д. А. Данилова, А. В. Федюкин // Бумажная промышленность. – 1989. – № 9. – С. 13–14.

25. Linolstrom, T. The effect of filler particle size on the olry-strenghtening effect of cationic starch wet- and adulation / T. Linolstrom, T. Flonen // Nord. Pulp and Paper Res. J. – 1987. – Vol. 2, N 4. – P. 142–151. https://doi.org/10.3183/npprj-1987-02-04-p142-145

26. Черная, Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц / Н. В. Черная // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 76–90. https://doi.org/10.32864/polymmattech-2015-1-1-76-90

27. Копылович, М. Н. Распределение различных форм алюминия (III) и меди (II) в растворах и схема процесса гетероядерного гидроксокомплексообразования / М. Н. Копылович, Е. В. Радион, А. К. Баев // Координационная химия. – 1995. – Т. 21, № 1 – С. 66–71.

28. Фролов, Ю. Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Ю. Г. Фролов, А. С. Гродский. – М.: Химия, 1986. – 186 с.

29. Цюрупа, Н. Н. Практикум по коллоидной химии / Н. Н. Цюрупа. – М.: Высш. шк., 1963. – 163 с.

30. Примаков, С. Ф. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков, В. П. Миловзоров, М. С. Кухникова. – М.: Лесная пром-сть, 1980. – 168 с.

31. Бондарев, А. И. Производство бумаги и картона с покрытием / А. И. Бондарев. – М.: Лесная пром-сть, 1985. – 192 с.

32. Карпова, С. В. Изучение свойств мелованной бумаги при замене природного связующего на новое синтетическое / С. В. Карпова, Н. В. Черная // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 10–12 окт. 2018 г. – Минск: БГТУ, 2018. – С. 187–191.

33. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы) / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

References

1. *Technology of pulp and paper production. Vol. II. Production of paper and cardboard. Part 2. The main types and properties of paper, cardboard, fiber and wood boards.* St. Petersburg, Polytechnic Publ., 2006. 499 p. (in Russian).

2. Chernaya N. V. *Theory and technology of glued types of paper and cardboard* (*monograph.*). Minsk, Belarusian State Technological University Publ., 2009. 394 p. (in Russian).

3. Chernaya N. V., Fleisher V. L., Zholnerovich N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in mode of hetero-adagulation of peptized particles. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Prikladnaya ekologiya. Urbanistika = Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Applied Ecology. Urban development,* 2017, no. 2, pp. 87–101. https://doi.org/10.15593/2409-5125/2017.02.08.

4. Khovanskiy V. V., Dubovyi V. K., Kayzer P. M. *The use of chemical auxiliaries in the production of paper and paperboard: a tutorial.* Saint-Petersburg, Saint Petersburg State Technological University of Plant Polymers Publ., 2013. 153 p. (in Russian).

5. Kozhevnikov S. Ju., Andreeva S. L. *Paper strengthening with cation-anionic polyacrylamide resin*. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw materials,* 2011, no. 2, pp. 177–182 (in Russian).

6. Andreeva S. L., Kozhevnikov S. Ju., Dul'kin D. A., Dubovyi V. K. Theoretical foundations of technology for increasing the strength of cardboard from recycled polymers. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw material***,** 2011, no. 1, pp. 179–181 (in Russian).

7. Lapin V. V. Specialized types of cationic starch for paper production. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard]*,* 2000, no. 11–12, pp. 23–25 (in Russian).

8. Osipov P. V. Synergistic effects between synthetic polymers and cationic starch in waste paper compositions. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton* [Cellulose. Paper. Cardboard], 2011, no. 3, pp. 74–77 (in Russian).

9. Ostapenko A. A., Moroz V. N., Barbash V. A., Kozhevnikov S. Yu., Dubovyy V. K., Koverninskiy I. N. Improving the quality of paper from waste paper with chemical functional substances. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw material***,** 2012, no. 1, pp. 187–190 (in Russian).

10. Chernaya N. V., Lamotkin A. I. *Sizing paper and cardboard in acidic and neutral environments.* Minsk, Belarussian State Technological University, 2003. 345 p. (in Russian).

11. Blinushova O. I., Dul'kin D. A., Kozhevnikov S. Yu. Development of the theory of the mechanism of test-liner sizing by alkyl ketene dimers. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya = Chemistry of plant raw material***,** 2008, no. 1, pp. 131–138 (in Russian).

12. Mishurina O. A., Ershova O. A. Methods of hydrophobization and hardening of the composite cellulose materials from recycled materials. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanii = International Journal of Applied and Fundamental Research*, 2016, no. 10, pp. 363–366 (in Russian).

13. Gordeiko S. A., Zholnerovich N. V., Chernaya N. V., Fleisher V. L., Drapesa A. F., Andrukhova M. V., Makarova D. S. Increasing the strength of packaging paper using nitrogen-containing compounds. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestvv i biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Series IV, Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2013, no. 3, pp. 165–168 (in Russian).

14. Fleisher V. L., Chernaya N. V., Makarova D. S., Gordeyko S. A., Germas' A. V. Synthesis of new polymers based on resin acid amides for strengthening recycled paper types. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestvv i biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Series IV, Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2014, no. 4, pp. 134–136 (in Russian).

15. Gordejko S. A., Chernaya N. V., Zholnerovich N. V., Fleisher V. L., Makarova D. S. Peculiarities of application in paper technology of polycondensation products of adipic acid with diethylenetriamine and resin acids. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestvv i biotekhnologiya* [Proceedings of BSTU. Series IV, Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2014, no. 4, pp. 130–133 (in Russian).

16. Lirova B. I., Rusinova E. V. Analysis of polymer composite materials. Ekaterinburg, Ural University Publ., 2008. 187 p. (in Russian).

17. Zapol'skiy A. K. Baran A. A. *Coagulants and flocculants*. Leningrad, Khimiya Publ., 1987. 204 p. (in Russian).

18. Lapin V. V., Shtreis E. F., El'tenkov Yu. A. Study of the influence of the molecular weight of cationic polymers on the filtration of cellulosic fibrous suspensions. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Lesnoy zhurnal = Lesnoy Zhurnal (Russian Forestry Journal)*, 1974, no. 3, pp. 124–126 (in Russian).

19. Berlin A. A., Kislenko V. N., Solomentseva I. M. Mathematical modeling of flocculation of suspensions by polyelectrolytes. *Kolloidnyi zhurnal = Colloid Journal*, 1998, vol. 60, no. 5, pp. 592–597 (in Russian).

20. Kallmes O., Kallmes P., Bishop B. Monitoring floculation on the paper machine. *Tappi Journal,* 1994, vol. 77, no. 7, pp. 194–198.

21. Lapin, V. V. On the fast interaction in the system fibrous dispersion – dilute solution of cationic polyelectrolyte. *Issledovaniya v oblasti khimii bumagi: sb. tr. TsNIIB* [Paper Chemistry Research. Proc. of the CRIP]. Moscow, 1976, no. 12, pp. 55–63 (in Russian).

22. Teslenko V. V., Danilova D. A., Fedyukin A. V., Nekhaichuk O. G. Some features of the use of synthetic flocculants. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1989, no. 9, pp. 13–14 (in Russian).

23. Puzyrev S. A., Vorob'ev O. V., Sedova E. V. Application of cationic flocculants in paper production. *Novye tekhnicheskie vidy bumagi i kartona. Sb. nauch. tr.* [New technical paper and board types. Collection of scientific papers. Leningrad, 1987, pp. 22–27. (in Russian).

24. Teslenko V. V., Danilova D. A., Fedyukin A. V. Some features of the use of synthetic flocculants in paper production. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1989, no. 9, pp. 13–14 (in Russian).

25. Linolstrom T., Flonen T. The effect of filler particle size on the olry-strenghtening effect of cationic starch wet- and adulation. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1987, vol. 2, no. 4, pp. 142–151. https://doi.org/10.3183/npprj-1987-02-04-p142-145

26. Chernaya N. V. Conceptual Development of the Theory and Technology of Sizing Paper and Cardboard With Hydrodispersions of Modified Rosin in the Mode of Heteroadagulation of Peptized Particles. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer Materials and Technologies*, 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (in Russian). https://doi.org/10.32864/polymmattech-2015-1-1-76-90

27. Kopylovich M. N., Radion E. V., Baev A. K. Distribution of different forms of aluminum (III) and copper (II) in solutions and the process scheme of heteronuclearhydroxocomplex formation. *Koordinatsionnaya khimiya = Russian journal of Coordination Chemistry*, 1995, vol. 21, no. 1, pp. 66–71 (in Russian).

28. Frolov Yu. G., Grodsky A. S. *Laboratory work and tasks in colloid chemistry.* Moscow, Khimiya Publ., 1986. 186 p. (in Russian).

29. Tsyurupa N. N. *Workshop on colloid chemistry*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1963. 163 p. (in Russian).

30. Primakov S. F., Milovzorov V. P., Kuhnikova M. S. *Laboratory workshop on pulp and paper production*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1980. 168 p. (in Russian).

31. Bondarev A. I. *Production of coated paper and cardboard*. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1985. 192 p. (in Russian).

32. Karpova S. V., Chernaya N. V. *Studying the properties of coated paper when replacing a natural binder with a new synthetic one*. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya pererabotki rastitel'nogo syr'ya. Materialy dokladov Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Chemistry and chemical technology of processing of plant raw materials. Materials of the reports of the Intern. scientific and technical conf.]. Minsk, 2018, pp. 187–191 (in Russian).

33. Frolov Yu. G. *Course of colloid chemistry (Surface phenomena and disperse systems)*. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 400 p. (in Russian).

Информация об авторах

Черная Наталья Викторовна – д-р техн. наук, профессор. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

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

Дашкевич Светлана Аркадиевна – мл. науч. сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13 а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: s.dawkevi4@gmail.com

Information about the authors

Chornaya Nataliya V. – D. Sc (Engineering), Professor. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

Misyurov Oleg A. – Ph. D. student. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

Dashkevich Svetlana A. – Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13 a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: s.dawkevi4@gmail.com

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 666.113.2:544.015.22
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-317-324

Поступила в редакцию 16.06.2022
Received 16.06.2022

Ю. Г. Павлюкевич, Л. Ф. Папко, Н. Н. Гундилович, П. С. Ларионов, А. А. Уваров

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$

Аннотация. Проведен синтез и исследование модельных стекол системы $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$, которая является базовой для получения непрерывного базальтового волокна. Получены систематизированные данные по влиянию компонентов на структуру стекол и последовательность процессов фазового разделения, протекающих при их термической обработке. Показано, что при фазовом разделении кристаллические фазы выделяются в следующей последовательности: магнетит–пироксен–плагиоклаз с преобладанием анортитовой составляющей. Проведено модифицирование стекол системы $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$ путем введения B_2O_3 и показана активная роль данного компонента в процессах стеклообразования и кристаллизации. Установлено соотношение стеклообразующих и модифицирующих компонентов модельных стекол, при которых достигается повышение показателей прочности стекол от 110 до 180 МПа. На основании исследования технологических свойств модельных стекол и прочностных характеристик определены компоненты для модифицирования базальтовых стекол с целью повышения показателей прочности волокна.

Ключевые слова: базальтовое стекло, непрерывное волокно, структура, кристаллизация, прочность

Для цитирования. Фазовое разделение и свойства стекол системы $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ / Ю. Г. Павлюкевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 317–324. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-317-324

Yu. G. Pavlyukevich, L. F. Papko, M. M. Hundzilovich, P. S. Larionov, A. A. Uvarov

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

PHASE SEPARATION AND PROPERTIES OF GLASSES OF THE SYSTEM $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$

Abstract. The synthesis and study of model glasses of the $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$ system, which is the base for obtaining continuous basalt fiber, has been carried out. Systematized data on the effect of components on the glasses structure and the sequence of phase separation processes occurring during their heat treatment have been obtained. It is shown that during phase separation, crystalline phases are separated in the following sequence: magnetite–pyroxene–plagioclase with a predominance of the anorthite component. Glasses of the $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$ system were modified by adding B_2O_3, and the active role of this component in the processes of glass formation and crystallization was shown. The ratio of glass-forming and modifying components of model glasses is established, at which an increase in the strength of glasses from 110 to 180 MPa is achieved. Based on the study of the technological properties of model glasses and strength characteristics, components were determined for modifying basalt glasses in order to increase the strength of the fiber.

Keywords: basalt glass, continuous fiber, structure, crystallization, strength

For citation. Pavlyukevich Yu. G., Papko L. F., Hundzilovich M. M., Larionov P. S., Uvarov A. A. Phase separation and properties of glasses of the system $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 3, pp. 317–324 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-317-324

Введение. Железосодержащие стеклообразующие системы являются базовыми при получении материалов на основе магматических горных пород. Такие породы, как базальты, диабазы, амфиболиты используются при получении стеклокристаллических материалов, отличающихся высокой износостойкостью [1]. В настоящее время наиболее перспективным материалом, который получают на основе горных пород, является непрерывное волокно. Широкие перспективы применения непрерывного базальтового волокна обусловлены распространенностью в природе сырья, экологичностью производства и достаточно высокими показателями прочности, термостойкости и химической стойкости [2, 3].

Составы стекол, синтезированных на основе магматических горных пород, относятся к системе $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$. Содержание компонентов может изменяться в следующих

пределах, мас.%: SiO_2 – 43–58; Al_2O_3 – 11–20; Fe_2O_3 – 12–20; CaO – 7–13; MgO – 4–12; R_2O – до 4; TiO_2 – 0,5–2 [4].

С целью модифицирования свойств базальтовых непрерывных волокон используются добавки ряда компонентов. В работе [5] изучено влияние добавок оксида циркония на свойства базальтовых стекол и волокон, при этом показатели механических свойств и прочности базальтовых волокон возрастают при содержании ZrO_2 до 3,1 мас.%. С увеличением содержания Al_2O_3 от 10 до 24,4 мас.% в составе базальтовых стекол прочность волокон на разрыв возрастает от 1,7 до 2,5 ГПа [6].

Для легирования базальтового сырья используется безводный пирофосфат аммония, при этом прочность на разрыв и модуль упругости волокон возрастают с увеличением содержания оксида фосфора в составе стекла до 4 мас.% [7]. Применение композиций базальт–колеманит обеспечивает улучшение технологических свойств расплавов, как следствие, снижение затрат энергии на производство непрерывного базальтового волокна [8]. При исследовании влияния электронного состояния ионов железа на свойства стекол установлено, что стекла с преобладающим содержанием трехвалентного железа отличаются более высокой химической однородностью, электропроводностью, кристаллизационной способностью [4, 9].

С уменьшением концентрации оксидов железа в расплаве способность его к волокнообразованию снижается, а волокна теряют прочность, что связано с возможностью встраивания катионов Fe^{3+} в структуру стекла [10]. Роль ионов железа в неорганических оксидных стеклах сложна. Fe^{2+} обычно снижает вязкость стекла, а влияние Fe^{3+} на вязкость зависит от его содержания. Как правило, Fe^{2+} может существовать только в форме октаэдрической координации, а Fe^{3+} может образовывать как тетра-, так и октаэдрическую координацию. Тетраэдры $[FeO_4]$ встраиваются в кремнекислородную сетку, что приводит к увеличению вязкости стекол и снижению склонности к кристаллизации.

По результатам исследования стекол состава (мас.%) 16,0CaO–8,0MgO–5,0Al_2O_3–$x$$Fe_2O_3$–(67–$x$)$SiO_2$–1,0$Cr_2O_3$–1,0$TiO_2$–2,0$Na_2O$ (x = 12, 13, 14, 15) авторы [11] предположили образование в стекле двух видов железосодержащих кластерных структур: $[SiO_4]$–$[FeO_4]$–$[SiO_4]$ и $[Fe^{3+}O_n]$–$[Fe^{2+}O_m]$. Рост содержания оксида железа от 12 до 15 мас.% вызывает увеличение количества железосодержащих кластеров, что в свою очередь снижает устойчивость стеклообразного состояния.

Состав стекла играет важную роль в определении прочности волокон с высокими эксплуатационными характеристиками. Изменение состава может повысить устойчивость к разрушению стеклянных волокон [12].

Возрастающий интерес к непрерывным базальтовым волокнам как конструкционным материалам ставит задачу повышения их прочностных характеристик. Данная задача может быть решена путем модифицирования состава, оптимизации соотношения стеклообразующих и модифицирующих компонентов. Для установления закономерностей влияния компонентов на структуру и свойства представляет интерес исследование структуры и свойств модельных стекол системы MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2. В качестве модификаторов перспективно использование боросодержащих компонентов. Синтез модельных стекол с использованием химических реагентов исключит влияние примесей и тепловой истории стекол на основе горных пород.

Материалы и методы. Экспериментальные составы модельных стекол выбраны в соответствии с симплекс-решетчатым планом Шеффе для системы RO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2. Химический состав модельных стекол включает, мас.%: SiO_2 – 50–58; Al_2O_3 – 13–21; Fe_2O_3 + FeO – 8–16; B_2O_3 – 0–8; RO – 12–20, где RO – CaO и MgO в соотношении 2:1. Содержание добавок Na_2O, K_2O и TiO_2 постоянно и суммарно составляет 5 мас.%. Рассматриваются два сечения системы: RO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2 и RO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2 при содержании оксида кремния 50 мас.%. Содержание варьируемых компонентов в составах стекол представлено на рис. 1.

Для синтеза стекол использовали следующие сырьевые материалы: кварцевый песок марки ООВС-015-1, глинозем марки Г-00, кальций углекислый квалификации «ч.», магнезия жженая марки Б, оксид титана квалификации «ч.», борная кислота марки А, сода кальцинированная марки А, калий углекислый (поташ) 1-го сорта, оксид железа (II, III).

Синтез стекол осуществляли в газовой пламенной печи с турбулентным движением пламени и принудительной подачей воздуха на горение. Подъем температуры в печи проводился

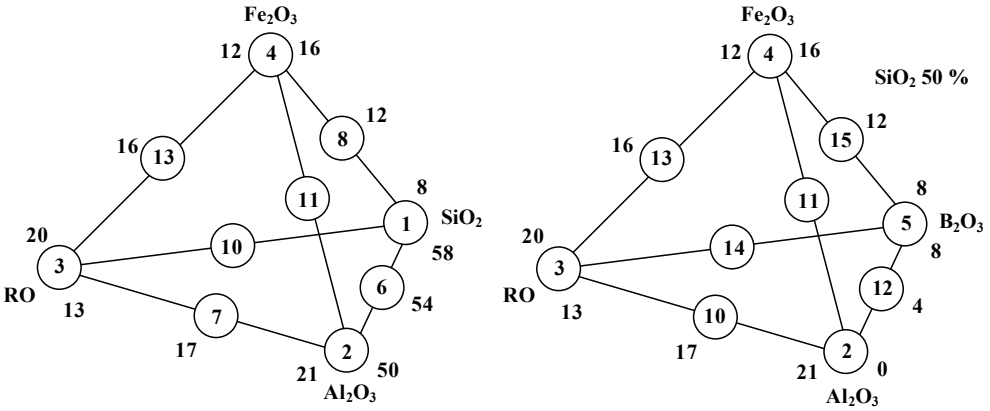


Рис. 1. Составы стекол в сечениях системы RO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2

Fig. 1. Glass compositions in the sections of the system RO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2

со скоростью 250 °С/ч, газовая среда окислительная при коэффициенте избытка воздуха 1,08–1,13. Максимальная температура составляла 1500 ± 10 °С с выдержкой при ней 0,5 ч для стабилизации режима плавления. Температурный и газовый режимы регулировались автоматически. Позиционную термическую обработку сырьевых композиций проводили в газовой пламенной печи при температурах 1250, 1350 и 1400 °С. При достижения заданной температуры тигли извлекали из печи, охлаждали и раскалывали для последующего анализа.

Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus в интервале температур 20–1300 °С в режиме нагрева со скоростью 10 °С /мин; рентгенофазовый анализ (РФА) – на рентгеновском дифрактометре D8 Advance. Для идентификации кристаллических фаз применяли прикладную программу Match!. Спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) проводили с помощью сканирующего лазерного микроскопа Confotec MR350 3D и лазера с длиной волны 532 нм при комнатной температуре. При идентификации кристаллических фаз использовали базу данных RRUFF. Прочность при изгибе образцов стекол определяли с помощью универсальной электромеханической испытательной машины Galdabini Quasar 100.

Результаты и их обсуждение. Последовательность и скорость физико-химических процессов, протекающих при термической обработке шихты, определяют энергоэффективность стекловарения. По результатам позиционной термической обработки шихты при температуре 1250 °С в структуре образцов имеются частицы размером от 10 до 100 мкм. По данным спектроскопии КР интенсивные линии при 448 $см^{-1}$ на спектрах всех образцов отвечают наличию кварца.

Выявлена активная роль боросодержащих компонентов в процессах стеклообразования. Продукт термической обработки шихты, содержащей 8 мас.% B_2O_3, представляет собой стеклообразный материал, не растворившиеся зерна кремнезема имеются только в поверхностных слоях стеклорасплава.

При повышении содержания Al_2O_3 продукт термической обработки шихты при температуре 1250 °С представляет собой спеченную массу при минимальном объеме стеклорасплава. По данным рентгенофазового анализа кристаллическая фаза представлена кварцем и анортитом – продуктом взаимодействия компонентов шихты. Наличие дублетов и триплетов на дифракционных максимумах с межплоскостными расстояниями, отвечающими анортиту, свидетельствует о выделении твердого раствора на основе данной фазы – плагиоклаза.

В результате термической обработки образца с повышенным содержанием оксида железа формируется пористая структура. Кристаллическая фаза представлена соединением, которое может быть идентифицировано в соответствии с данными спектроскопии КР и РФА, как геденбергит $CaFe[Si_2O_6]$. Повышение восстановительного потенциала стеклорасплава за счет изменения соотношения Fe_2O_3 и FeO приводит к увеличению продолжительности стадии стеклообразования в процессе стекловарения. Это связано со снижением теплопрозрачности стеклорасплава, обусловленным активным поглощением FeO в ближней инфракрасной области спектра.

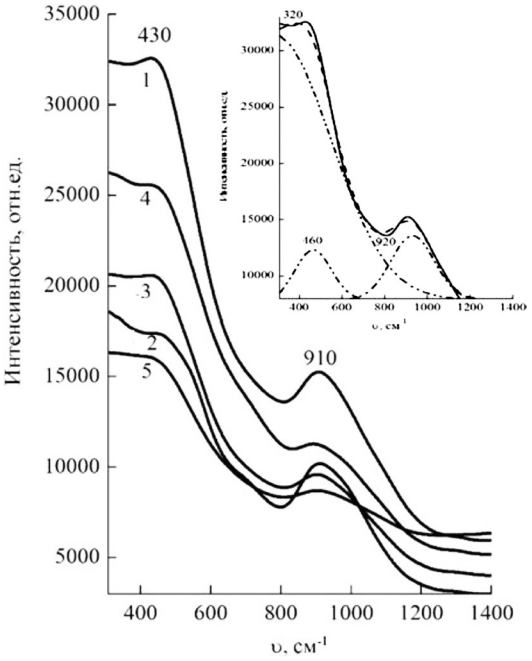


Рис. 2. Спектры КР опытных стекол

Fig. 2. Raman spectra of experimental glasses

Таким образом, при проведении позиционных термических обработок шихты модельных стекол в интервале температур 1200–1500 °С установлено, что скорость процессов стеклообразования возрастает с ростом содержания компонентов в следующем ряду: Fe_2O_3–RO–SiO_2–B_2O_3. Процессы стеклообразования в боросодержащей шихте завершаются при температуре 1300 °С, в то время как при повышенном содержании Al_2O_3, Fe_2O_3, RO однородность расплава достигается при температуре 1400 °С. Процессы стеклообразования при варке стекол модельных составов завершаются растворением в расплаве кварца и образующегося на стадии силикатообразования анортита.

При температуре синтеза 1500 °С получены рентгеноаморфные образцы модельных стекол. Результаты исследования структуры стекол составов 1–5 методом спектроскопии комбинационного рассеяния представлены на рис. 2.

На КР спектрах исследуемых стекол выделяются две полосы: в низкочастотной (300–600 $см^{-1}$) и высокочастотной (800–1100 $см^{-1}$) областях спектра. В результате разложения спектра выделены 4 полосы. Высокочастотная область спектра является суперпозицией полос, соответствующих колебаниям в тетраэдрах [SiO_4] [13]. Полоса в данном интервале частот имеет наибольшую интенсивность на спектре стекла с повышенным содержанием SiO_2 (рис. 2, кривая *1*).

Полоса в области 480–520 $см^{-1}$, по мнению автора [14], отвечает колебаниям четырехчленных колец из тетраэдров алюминия, которые являются неразрушенными фрагментами анортита. Как показано выше, выделение анортита происходит на стадии силикатообразования, при этом процесс стеклообразования завершается его растворением наряду с остаточным кварцем. Согласно [11], полосы в области 400–630 $см^{-1}$ связаны с присутствием групп [SiO_4], [AlO_6] и [FeO_6].

В исследуемых стеклах в структурный каркас, образованный тетраэдрами [SiO_4], встраиваются ионы алюминия в составе структурных групп [$AlO_{4/2}$]Na, [$AlO_{4/2}$]K и [$AlO_{4/2}$]$Ca_{0,5}$. Возможность перехода [AlO_6] → [AlO_4] обусловлено тем, что молярное соотношение оксидов – доноров кислорода (Na_2O, K_2O, CaO) и оксида алюминия составляет от 0,97 до 2,25. Вследствие этого с ростом содержания Al_2O_3 увеличивается число катионов алюминия, которые участвуют в образовании алюмокремнекислородного каркаса стекла. На спектре стекла с повышенным содержанием Al_2O_3 (рис. 2, кривая *2*) отмечается более высокая интенсивность полосы в высокочастотной области спектра в сравнении со спектрами стекол с повышенным содержанием модификаторов (RO и Fe_2O_3).

Для боросодержащего стекла (рис. 2, кривая *5*) в области 790–1100 $см^{-1}$ наблюдается снижение интенсивности и уширение полосы рассеяния, что обусловлено наложением полос, отражающих наличие мостиков типа B^{IY}–O–B^{III} и тетраэдров SiO_4 [15]. Железосодержащие стекла характеризуются повышенной склонностью к фазовому разделению, при этом Fe_2O_3 является инициатором кристаллизации. Роль оксида железа в зародышеобразовании объясняется кластеризацией Fe^{3+} в стекле, которое при нагревании дает магнетит Fe_3O_4. Магнетит может выступать в качестве зародышеобразователя в кристаллах пироксена [1].

Кристаллизация стекла создает технологические проблемы при получении стекловолокна и ограничивает температурный интервал его выработки. Для многокомпонентных стекол верхняя температура кристаллизации определяет температуру ликвидуса. Для выявления последовательности фазовых превращений при термической обработке модельных стекол использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 3).

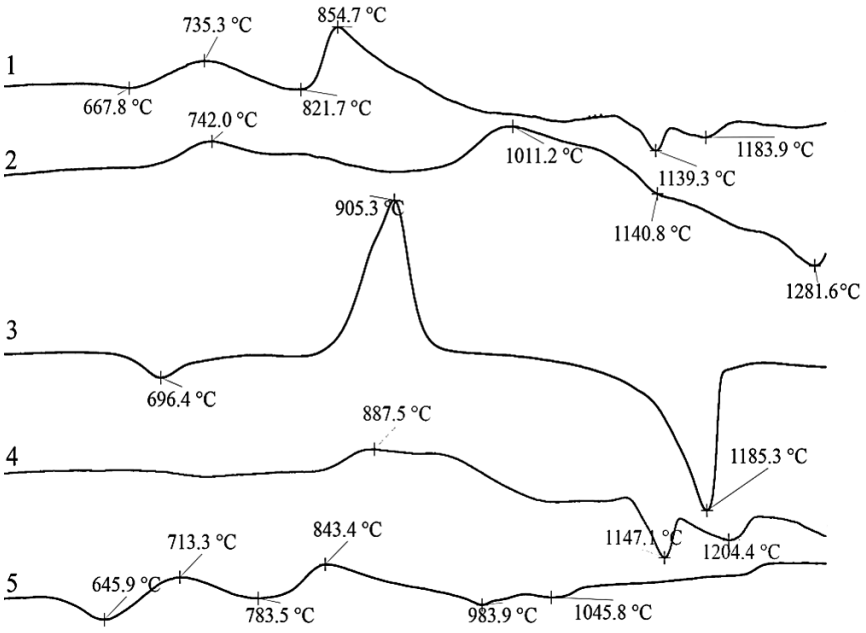


Рис. 3. Кривые ДСК стекол

Fig. 3. DSC curves of the glasses

На кривых ДСК стекол имеются эндоэффекты с максимумами в температурном интервале 645,9–704 °С, связанные с размягчением стекла. Наличие выраженных экзоэффектов на кривых ДСК свидетельствует об активных процессах кристаллизации, при этом прослеживается существенное влияние компонентов стекол на их кристаллизационную способность. На кривой ДСК стекла с содержанием SiO_2 58 мас.% имеются два экзоэффекта с максимумами при 760 и 855 °С, связанные с процессами кристаллизации, и два эндоэффекта при температуре 1139 и 1184 °С, отвечающие плавлению кристаллических фаз. На экзоэффекте с максимумом при температуре 855 °С имеется перегиб, нарушающий симметричность кривой, что связано с выделением твердых растворов.

Согласно кривой ДСК, в стекле с высоким содержанием Al_2O_3 (состав № 2) кристаллизация активно протекает в температурном интервале 1000–1100 °С, а температура плавления выделившихся кристаллов превышает 1300 °С. Кривая ДСК стекла состава № 3 с высоким содержанием оксидов группы RO фиксирует высокую скорость кристаллизации основной фазы. Введение B_2O_3 (состав № 5) подавляет процессы кристаллизации, что проявляется в наличии невыраженных экзоэффектов в области температур порядка 720 и 850 °С. Эндоэффекты, отвечающие плавлению кристаллических фаз, фиксируются при температурах 984 и 1045 °С, в то время как для остальных образцов плавление происходит в температурном интервале 1100–1200 °С.

Для исследования влияния компонентов модельных стекол на фазовый состав продуктов их термической обработки использовали рентгенофазовый анализ. В качестве первичной кристаллической фазы выделяется магнетит. Данная фаза присутствует в закристаллизованных образцах во всем температурном интервале. Наличие дублетов и триплетов на дифракционных максимумах свидетельствует о выделении твердых растворов. В стеклах с повышенным содержанием RO, Fe_2O_3 в качестве основной кристаллической фазы выделяются твердые растворы на основе диопсида – пироксен-авгитовый $Ca(Mg,Fe,Al)[(Al,Si)_2O_6]$ и пироксен-геденбергитовый $CaFe[Si_2O_6]$ твердые растворы, которые являются цепочечными силикатами.

При повышенном содержании Al_2O_3 (состав № 2) основной кристаллической фазой является анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$ – каркасный силикат. Выделение каркасного силиката связано с повышением степени полимеризации при вхождении групп $[AlO_4]$ в кремнийкислородный структурный каркас. Идентификация альбита $Na[AlSi_3O_8]$ свидетельствует о выделении данных фаз в составе плагиоклаза с преобладанием анортитовой составляющей.

Катион Ca^{2+} участвует в образовании как каркасных, так и в цепочечных структур. Катионы железа распределяются между оксидами и силикатами. Авторы [16] отмечают, что минералообразующая роль Fe^{2+} и Fe^{3+} различна. Fe^{3+} как наиболее сильный катион силикатного расплава способен создавать железокислородные группировки, в результате чего выделяются оксиды железа – магнетит и гематит. Участие Fe^{3+} в образовании силикатов ограничено, однако в присутствии крупных катионов Ca^{2+}, Na^{+} увеличивается возможность участия катиона железа в построении пироксенов.

При термической обработке стекол с повышенным содержанием стеклообразователей (SiO_2, B_2O_3) в качестве основной кристаллической фазы выделяются твердые растворы на основе диопсида, в качестве сопутствующей – магнетит. Интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов с повышенным содержанием стеклообразователей снижена, что отражает влияние данных компонентов на кристаллизационную способность. С ростом содержания оксидов бора и кремния снижается скорость роста кристаллов и уменьшается объем кристаллической фазы.

Сопоставление данных ДСК и РФА позволяет сделать вывод о последовательности фазовых превращений при термической обработке стекол системы $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$: 700–800 °С – выделение магнетита; 800–900 °С – выделение пироксенов; свыше 1000 °С – выделение анортита (плагиоклаза). В случае выделения анортита температура полного плавления кристаллической фазы (температура ликвидуса) существенно возрастает.

Для оценки влияния компонентов стекол системы $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ на их прочность проведено определение показателей механических свойств модельных стекол. По диаграммам деформации стекол установлено, что показатели прочности при изгибе и соответственно растяжении составляют 110–180 МПа. По влиянию на показатели прочности компоненты располагаются в следующей последовательности (по мере возрастания): $RO→B_2O_3→Fe_2O_3→SiO_2→Al_2O_3$. Показатели модуля упругости возрастают с ростом содержания компонентов в следующем ряду: $Fe_2O_3→SiO_2→B_2O_3→RO→Al_2O_3$. Наиболее выраженное влияние на показатели прочности оказывает оксид алюминия, что обусловлено как высокой прочностью связи Al–O, так и формированием алюмокремнекислородного структурного каркаса стекла. На диаграммах «состав–прочность» прослеживается влияние компонентов системы на показатели прочности (рис. 4).

На диаграмме «состав–прочность» в сечении системы $RO–Al_2O_3–B_2O_3$ выявляется сложный характер зависимости прочности от содержания RO и B_2O_3 при их совместном введении. На зависимости прочности от содержания данных компонентов имеется максимум, который обусловлен, очевидно, повышением степени связанности структурного каркаса за счет образования структурных групп $[BO_{4/2}]Ca_{0,5}$. При варьировании содержания B_2O_3, Al_2O_3 и Fe_2O_3 определяющее

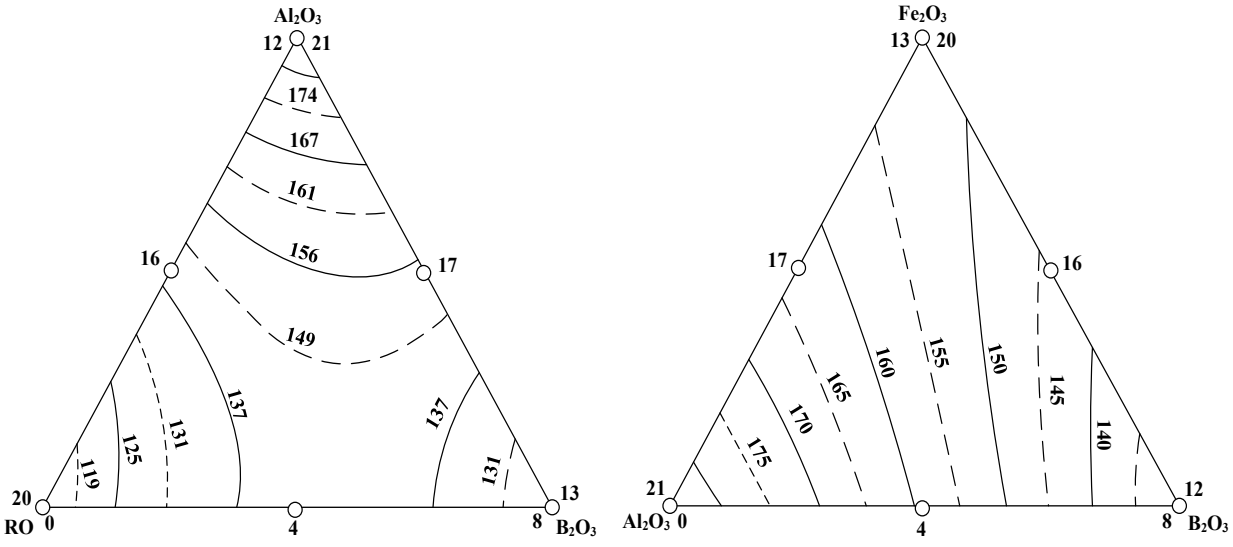


Рис. 4. Влияние состава стекол (мас.%) на показатели прочности при изгибе (МПа)

Fig. 4. Influence of glass composition (wt.%) on bending strength (MPa)

влияние на показатели прочности оказывает соотношение оксидов бора и алюминия, изменение содержания оксида железа в данном случае вносит незначительный вклад в величину данного показателя.

Выводы. По результатам комплексного исследования фазовых превращений при термической обработке стекол системы $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ установлены закономерности влияния модифицирующих и стеклообразующих компонентов на процессы их кристаллизации. Повышение содержания Al_2O_3 и RO интенсифицирует процессы фазового разделения, при совместном введении CaO и MgO температура ликвидуса снижается. Кристаллические фазы при термической обработке выделяются в следующей последовательности: магнетит→пироксен→плагиоклаз. Выделение плагиоклаза с преобладанием анортитовой составляющей характерно для стекол с содержанием Al_2O_3 не менее 15 мас.%, что связано с повышением степени полимеризации алюмокремнийкислородного каркаса стекла.

Установлена возможность повышения прочности стекол системы $MgO–CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ и, как следствие, непрерывных базальтовых волокон путем расширения диапазона химического состава. По возрастающему влиянию на показатели прочности модельных стекол компоненты располагаются в следующей последовательности: $RO→B_2O_3→Fe_2O_3→SiO_2→Al_2O_3$. На основании исследования технологических свойств модельных стекол и оценки их прочностных характеристик определены компоненты для модифицирования базальтовых стекол.

Список использованных источников

1. Höland, W. Glass-ceramic technology / W. Höland, G.H. Beall. – Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2012. – P. 182–186. https://doi.org/10.1002/9781118265987

2. Basalt fibers / Volkan Acar [et al.] // Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites / Edited by M. Özgür Seydibeyoğlu, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra. – Woodhead Publishing (Elsevier Ltd.), 2017. – P. 169–185. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00008-4

3. Jones, F. R. 19 - The structure and properties of glass fibers / F. R. Jones, N. T. Huff // Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres / ed. A. R. Bunsell. – Woodhead Publishing, 2018. – P. 757–803. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00019-5

4. Джигирис, Д. Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д. Д. Джигирис, М. Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.

5. Влияние ZrO_2 на щелочестойкость и механические свойства базальтовых волокон / Я. В. Липатов [и др.] // Неорган. материалы. – 2012. – Т. 48, № 7. – С. 858–864.

6. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон / С. И. Гутников [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54, № 2. – С. 223–228.

7. Манылов, М. С. Влияние модификации базальтового сырья на условия кристаллизации волокон: автореф. дисс. ... канд. хим наук : 02.00.21 / М. С. Манылов. – М., 2013. – 27 с.

8. Influence of boron-containing components on processing of basalt melts and glasses / Yu. G. Paulukevich [et al.] // International Symposium on Boron: Proceeding book, Turkey, 17–19 April 2019. – P. 509–514.

9. Влияние электронного состояния ионов железа на физико-химические свойства железосодержащих стекол / Н. И. Минько [и др.] // Физ.-мат. методы в исследовании свойств строительных материалов и в их производстве. – М., 1982. – С. 140–147

10. Tatarintseva, O. S. Effect of iron oxides on the proneness of synthesized basaltic metals toward fiber formation / O. S. Tatarintseva, N. N. Khodakova, T. K. Uglova // Glass and Ceramics. – 2012. – Vol. 69, N1-2. – P. 71–74. https://doi.org/10.1007/s10717-012-9417-1

11. Structural origin of $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3$ glass crystallization: Iron-containing clusters / M. Zhao [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. – Vol. 547. – P. 120295 (8 p). https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120295

12. Korwin-Edson, M. L. Strength of High Performance Glass Reinforcement Fiber / M. L. Korwin-Edson, D. A. Hofmann, P. B. McGinnis // International Journal of Applied Glass Science. – 2012. – Vol. 3, N 2. – P.107–121. https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2012.00089.x

13. Raman spectra and surface structure of $CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$ glass leached in potassium hydroxide solutions / W. Zheng [et al.] // Glass Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 40, N 6. – P. 600–610. https://doi.org/10.1134/s108765961406011x

14. Гутников, С. И. Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых стекол и волокон на их основе : автореф. дис. ... канд. хим наук : 02.00.21 / С. И. Гутников. – М., 2013. – 24 с.

15. Manara, D. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study / D. Manara, A. Grandjean, D. R. Neuville // American Mineralogist. – 2009. – Vol. 94. – P. 777–784. https://doi.org/10.2138/am.2009.3027

16. Лебедева, Г. А. Классификация петургического сырья / Г. А. Лебедева, Г. П. Озерова, Ю. К. Калинин. – Л.: Наука, 1979. – 120 с.

References

1. Höland W., Beall G. H. *Glass-ceramic technology*. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 182–186. https://doi.org/10.1002/9781118265987

2. Acar V., Cakir F., Alyamaç E., Özgür Seydibeyoğlu M. Basalt fibers. Özgür Seydibeyoğlu M., Mohanty Amar K., Misra Manjusri (eds.) *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*. Woodhead Publishing (Elsevier Ltd.), 2017, pp. 169–185. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00008-4

3. Jones F. R., Huff N. T. 19 - The structure and properties of glass fibers. Bunsell A. R. (ed.) *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*. Woodhead Publishing, 2018, pp. 757–803. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101272-7.00019-5

4. Dzhigiris D. D., Makhova M. F. *Fundamentals of the production of basalt fibers and products*. Moscow, Teploenergetik Publ., 2002. 412 p. (in Russian).

5. Lipatov Ya. V., Gutnikov S. I., Manylov M. S., Lazoryak B. I. Effect of ZrO_2 on the alkali resistance and mechanical properties of basalt fibers. *Inorganic Materials,* 2012, vol. 48, no. 7, pp. 751–756. https://doi.org/10.1134/s0020168512060106

6. Gutnikov S. I., Malakho A. P., Lazoryak B. I., Loginov V. S. Influence of alumina on the properties of continuous basalt fibers. *Russian Journal of Inorganic Chemistry,* 2009, vol. 54, no. 2, pp. 191–196. https://doi.org/10.1134/s0036023609020041

7. Manylov M. S. *Influence of modification of basalt raw materials on the conditions of fiber crystallization.* Moscow, 2013. 121 p. (in Russian).

8. Paulukevich Yu. G., Papko L. F., Krauchuk A. P., Narkevich A. L. Influence of boron-containing components on processing of basalt melts and glasses. *Proc. International Symposium on Boron.* Turkey, 2019, pp. 509–514.

9. Min'ko N. I. Influence of the electronic state of iron ions on the physicochemical properties of iron-containing glasses. *Fiz.-mat. metody v issled. svoistv stroit. materialov i v ikh pr-ve.* [Phys.-Math. methods in the study of the properties of building materials and in their production]. Moscow, 1982, pp. 81–87 (in Russian).

10. Tatarintseva O. S., Khodakova N. N., Uglova T. K. Effect of iron oxides on the proneness of synthesized basaltic metals toward fiber formation. *Glass and Ceramics*, 2012, vol. 69, no. 1-2, pp. 71–74. https://doi.org/10.1007/s10717-012-9417-1

11. Zhao M., Cao J., Geng X., Song W. Wang Z. Structural origin of $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–Fe_2O_3$ glass crystallization: Iron-containing clusters. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, vol. 547, 2020120295 (8 p). https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120295

12. Korwin-Edson M. L., Hofmann D. A., McGinnis P. B. Strength of High Performance Glass Reinforcement Fiber. *International Journal of Applied Glass Science,* 2012, vol. 3, no. 2, pp. 107–121. https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2012.00089.x

13. Zheng W., Zhong J., Cao H., Wu H., Shen C. Raman spectra and surface structure of $CaO–Fe_2O_3–Al_2O_3–SiO_2$ glass leached in potassium hydroxide solutions. *Glass Physics and Chemistry,* 2014, vol. 40, no. 6, pp. 600–610. https://doi.org/10.1134/s108765961406011x.

14. Gutnikov S. I. *Influence of aluminum oxide on the properties of basalt glasses and fibers based on them.* Moscow, 2010. 24 p. (in Russian).

15. Manara D., Grandjean A., Neuville D. R. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study. *American Mineralogist*, 2009, vol. 94, pp. 777–784. https://doi.org/10.2138/am.2009.3027

16. Lebedeva G. A., Ozerova G. P., Kalinin Yu. K. Klassifikatsiya petrurgicheskogo syr'ya [*Classification of petrurgical raw materials*]. Leningrad, Nauka Publ., 1979. 120 p. (in Russian).

Сведения об авторах

Павлюкевич Юрий Геннадьевич – канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pavliukevitch.yura@yandex.ru

Папко Людмила Федоровна − канд. техн. наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: papko@belstu.by

Гундилович Николай Николаевич – канд. техн. наук. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kolgund@mail.ru

Ларионов Павел Сергеевич – мл. науч. сотрудник. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ununoktium@outlook.com

Уваров Александр Андреевич – студент факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: uvarov20002908@mail.ru

Information about the authors

Pauliukevich Yury G. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pauliukevich@belstu.by

Papko Ludmila F. − Ph. D. (Engineering), Associate Professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: papko@belstu.by

Hundzilovich Mikalai M. – Ph. D. (Engineering). Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gundilovich@belstu.by

Larionov Pavel S. – Junior Researcher. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ununoktium@outlook.com

Uvarov Alexander A. – student of the Faculty of Chemical Technology and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uvarov20002908@mail.ru

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 539.23 : 665.93
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-325-333

Поступила в редакцию 22.06.2022
Received 22.06.2022

Д. В. Сапсалёв[1], Г. Б. Мельникова[2], Т. Н. Толстая[2], С. А. Чижик[2]

[1]Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка, Минск, Беларусь
[2]Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ТОНКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Аннотация. Разработана методика формирования тонких пленок желатина и композиционных покрытий с наночастицами диоксида кремния и оксида цинка методом спин-коатинга. Методом атомно-силовой микроскопии получены новые данные о морфологии и структурных характеристиках сформированных желатиновых и нанокомпозиционных пленок. Представлены зависимости параметров шероховатости композиционных покрытий от содержания наночастиц диоксида кремния и оксида цинка в полимерной матрице. Показано, что введение неорганических наночастиц в структуру желатина позволяет формировать нанокомпозиты с более развитой поверхностью. Установлено, что введение наночастиц диоксида кремния приводит к гидрофобизации поверхности полимер-неорганических пленок на основе желатина, в то время как модификация наночастицами оксида цинка (до 8 мг на 1 мг желатина) позволяет улучшить смачиваемость нанокомпозиционных покрытий водой.

Ключевые слова: желатин, нанокомпозиционные пленки, спин-коатинг, атомно-силовая микроскопия, неорганические наночастицы

Для цитирования. Тонкие композиционные покрытия на основе желатина с неорганическими наночастицами / Д. В. Сапсалёв [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 325–333. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-325-333

D. V. Sapsaliou[1], G. B. Melnikova[2], T. N. Tolstaya[2], S. A. Chizhik[2]

[1]Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank, Minsk, Belarus
[2]A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus

THIN COMPOSITE COATINGS BASED ON GELATIN WITH INORGANIC NANOPARTICLES

Abstract. A technique for the formation of gelatin thin films and composite coatings with silicon dioxide and zinc oxide nanoparticles by spin coating has been developed. New data of the morphology and structural characteristics of the formed gelatin and nanocomposite films were obtained by atomic force microscopy. The dependences of the roughness parameters of composite coatings on the content of silicon dioxide and zinc oxide nanoparticles in the polymer matrix are presented. It has been shown that the introduction of inorganic nanoparticles into the gelatin structure makes it possible to form nanocomposites with a rough surface. It has been established that the silicon dioxide nanoparticles incorporation leads to hydrophobization of the surface of polymer-inorganic films based on gelatin. Modification with zinc oxide nanoparticles (up to 8 mg per 1 mg of gelatin) improves the wettability of nanocomposite coatings with water.

Keywords: gelatin; nanocomposite films; spin coating; atomic force microscopy; inorganic nanoparticles.

For citation. Sapsaliou D. V., Melnikova G. B., Tolstaya T. N., Chizhik S. A. Thin composite coatings based on gelatin with inorganic nanoparticles. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series,* 2022, vol. 58, no. 3, pp. 325–333 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-325-333

Введение. Актуальной является разработка новых материалов на основе биополимеров с целью замены синтетических полимерных соединений в различных отраслях науки и техники. К основным достоинствам применения биополимеров можно отнести вариабельность их структуры и свойств, биоразлагаемость, нетоксичность, что особенно актуально в связи с возрастающей нагрузкой на окружающую среду.

Большое внимание исследователей привлекает, в частности, желатин, представляющий собой полидисперсную смесь полипептидов, получаемую в результате гидролиза коллагена [1–3]. Желатин демонстрирует широкий спектр функциональных характеристик, включая хорошие пленкообразующие свойства и способность к формированию гелей. Желатин относится к гидрофиль-

ным полимерам и обладает достаточно высокой прозрачностью в диапазоне видимого спектра, что делает его перспективным материалом для создания оптических сенсоров анализа водных сред [3, 4].

Принцип работы таких устройств основан на визуальной или инструментальной регистрации изменений оптических характеристик системы «полимер–фотометрически активный реагент» после ее взаимодействия с аналитом. Наличие в структуре желатина различных функциональных групп как кислотной (карбокси- и гидроксигруппы), так и основной (аминогруппы) природы позволяет осуществлять электростатическую иммобилизацию красителей [3].

Структура желатина, построенная из длинных цепных молекул с малым количеством поперечных связей, препятствует формированию жестких блоков в слое полимера, что делает возможным получение желатиновых матриц с достаточно однородным распределением вводимого компонента. Микропористость полимера обеспечивает сохранение стерического доступа к красителю после проведения иммобилизации, что создает благоприятные условия для проведения различных химических процессов с его участием [5].

Так, на основе иммобилизированых в отвержденном желатиновом геле красителей разработан ряд систем для визуально-тестового и фотометрического определения тяжелых металлов, например Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III) и др. Пределы обнаружения таких систем сопоставимы с известными тестовыми и твердофазно-спектроскопическими методиками, реализуемыми без предварительного концентрирования [6].

Однако есть и ограничения в применении желатина в качестве основы для создания функциональных материалов, обусловленные его относительно малой механической прочностью. Распространенными подходами к решению задачи улучшения эксплуатационных характеристик биополимеров является их комбинирование с другими полимерами, сшивка или модификация нанонаполнителями [4].

Последний способ приобретает все большее распространение в настоящее время. Внедрение наноразмерных модификаторов в структуру полимеров приводит к формированию новых материалов – нанокомпозитов. Подбор типа модификатора и его размерных характеристик осуществляют исходя из требований, предъявляемых к свойствам формируемого композиционного материала. К наиболее часто применяемым наномодификаторам можно отнести наночастицы металлов и их оксидов [4, 7–10], углеродные нанотрубки [4, 11], графен и оксид графена [4, 12], диоксид кремния [13] и др.

Изменения структурно-морфологических характеристик полимеров, вызванные введением неорганических наномодификаторов, оказывают влияние на их гидрофильные свойства. Так, в работе [14] описана модификация полимерных мембран наночастицами SiO_2 с целью получения супергидрофобных материалов, имеющих перспективы применения для разделения нефти и воды (очистка промышленных сточных вод).

Полимерные покрытия и нанокомпозиты на их основе, выполненные в виде тонких пленок, представляют особый интерес для исследователей благодаря уникальному комплексу свойств, обусловленных размерными эффектами. Одним из наиболее распространенных способов получения таких покрытий является спин-коатинг [2, 15–17]. Реализация процесса заключается в нанесении фиксированного объема раствора вещества в центр вращающейся подложки. Совместное действие центростремительной силы и поверхностного натяжения жидкости приводят к образованию равномерного покрытия на поверхности подложки. После испарения остатков растворителя происходит образование пленки толщиной от нескольких нанометров до нескольких микрон [2].

Развитие технологий получения и расширения областей практических приложений тонких полимерных пленок и нанокомпозитов на их основе ставит перед исследователями задачу разработки и внедрения методов комплексного исследования структурных характеристик таких систем. Важнейшим методом, позволяющим осуществлять оценку и контроль структурно-морфологических и локальных механических характеристик тонкопленочных полимерных покрытий, является атомно-силовая микроскопия (АСМ). Достоинства метода: универсальность (позволяет исследовать тонкопленочные материалы различной природы), высокая разрешающая способность,

возможность визуализации участков исследуемой поверхности (в том числе построение 3D-моделей). АСМ предоставляет важную информацию об изменениях морфологии поверхности, вызванных введением наноразмерных модификаторов в структуру полимерной матрицы [18–21].

Актуальной задачей является формирование нанокомпозитов на основе биополимеров (в частности желатина) путем введения неорганических наночастиц в структуру полимерной матрицы, а также получение новых данных об их структурных и физико-механических свойствах, что позволяет разрабатывать новые материалы с требуемым комплексом эксплуатационных характеристик [4, 13].

Цель работы – формирование тонких нанокомпозиционных пленок на основе желатина с наночастицами диоксида кремния и оксида цинка методом спин-коатинга, исследование их структурно-морфологических характеристик и гидрофильных свойств.

Материалы и методы. Тонкие пленки на основе желатина (Sigma-Aldrich, G9391, Type B) формировали на предварительно гидрофилизированных в пероксидно-аммиачной смеси кремниевых подложках (ориентация 111, линейные размеры 1,5×1,5 см) из нейтрального (водного) и кислых растворов с различной концентрацией полимера (от 0,0625 до 0,5 мг/мл). Навеску желатина добавляли к растворителю и оставляли для набухания на 20 мин. После чего выдерживали полученные системы на водяной бане при ≈ 70 °С до полного растворения полимера. Для создания кислой среды использовали растворы HCl с концентрацией 0,1 и 0,01 М, а также ацетатный буфер со следующими объемными соотношениями уксусной кислоты (0,1 М) и ацетата натрия (0,1 М) – 4 : 1, 1 : 1, 1 : 4. Расчетные значения pH данных систем составили 4,16; 4,76; 5,36.

В целях получения пленок с более развитой поверхностью в состав полимерных покрытий вводили наночастицы диоксида кремния (Sigma-Aldrich, d = 10–20 нм) и оксида цинка (Sigma-Aldrich, d < 100 нм). Для этого водный раствор желатина (c = 0,125 мг/мл) смешивали с суспензиями наночастиц различных концентраций в объемном соотношении 1 : 1. Содержание наночастиц в суспензии для формирования композиционных пленок подбирали экспериментально, исходя из выполнения условий образования стабильной взвеси наночастиц после ультразвуковой обработки (35 кГц, 10 мин). В результате были получены суспензии, представляющие собой наночастицы, диспергированные в растворе желатина, которые использовали для получения тонких композиционных покрытий (далее по тексту указано массовое содержание наночастиц в пересчете на 1 мг желатина). Концентрация желатина во всех суспензиях была одинакова и составляла 0,0625 мг/мл.

Для реализации метода спин-коатинга аликвоту раствора желатина или суспензии желатин–наночастицы объемом 10 мкл прикапывали на подложки, вращающиеся со скоростью 3200 об/мин. Вращение не прекращали в течение 1 мин для удаления растворителя. Исследования структуры поверхности сформированных покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) с использованием кремниевых кантилеверов FMG 01 (TipsNano, Российская Федерация) со средней жесткостью 3 Н/м и радиусом кривизны кантилевера не более 10 нм.

Гидрофильные свойства поверхности сформированных покрытий оценивали на основании измерения краевого угла смачивания (КУС) по двум рабочим жидкостям: воде и дийодметану на установке DSA 100E (Krüss, Германия). КУС определяли построением касательной в трехфазной точке: жидкость–подложка–воздух (метод лежащей капли). Значения удельной поверхностной энергии рассчитывали по модели Оуэнса–Вендта–Рабеля–Кьельбле.

Результаты и их обсуждение. Согласно данным АСМ (область сканирования 5×5 мкм), желатин образует плотные покрытия с сетчатой структурой в рассматриваемом диапазоне концентраций.

На поверхности пленок, сформированных из водных растворов желатина с концентрацией >0,1 мг/мл, отмечается наличие глобул, образованных избытком полимера. Формирование тонких пленок желатина из водного раствора с концентрацией 0,0625 мг/мл позволяет получать плотные однородные покрытия с небольшим количеством дефектов (рис. 1, *а*). Дальнейшее уменьшение концентрации желатина в растворе может приводить к образованию дефектов в пленке, связанных с недостаточным количеством полимера на поверхности подложки в момент формирования

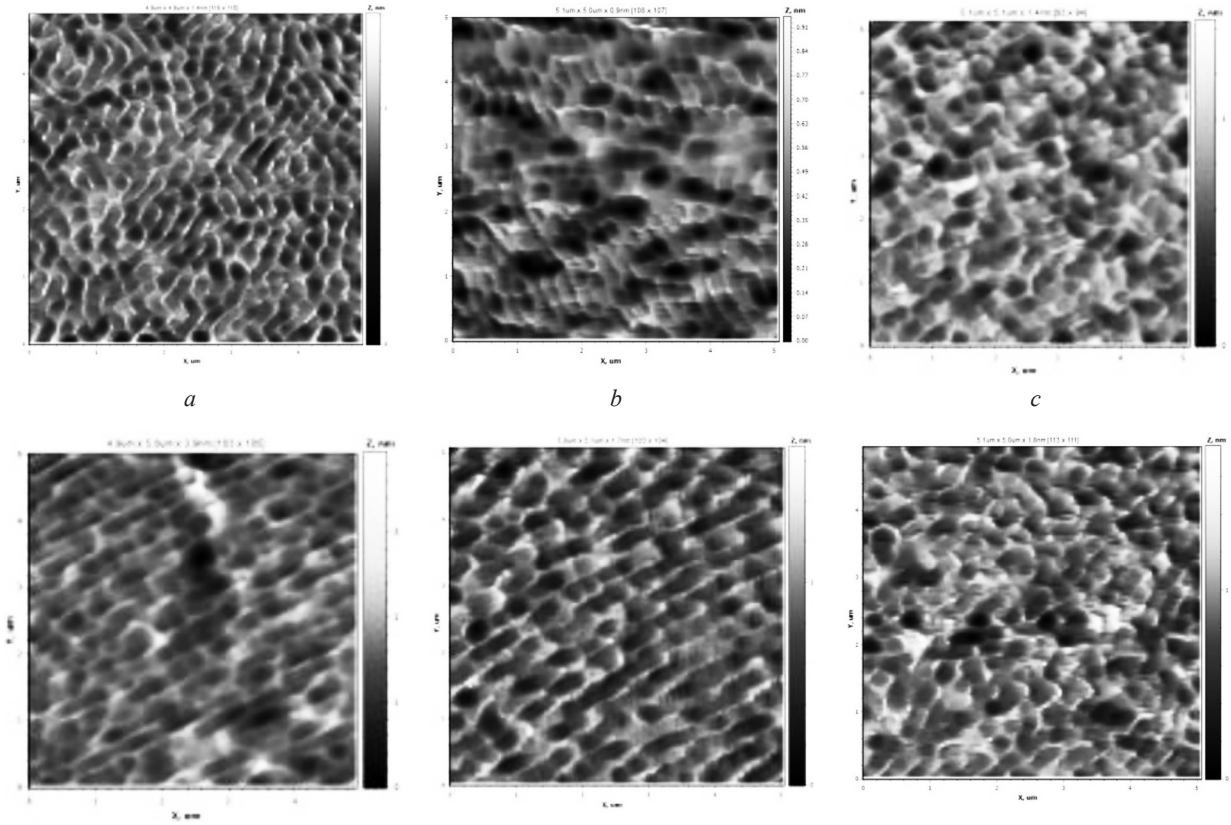


Рис. 1. Структура пленок желатина (c = 0,0625 мг/мл), сформированных из водного (*a*) и кислых растворов: *b* – 0,1 М HCl, *c* – 0,01 М HCl, *d* – ацетатный буфер (pH 4,16), *e* – ацетатный буфер (pH 4,76), *f* – ацетатный буфер (pH 5,36)

Fig. 1. Structure of gelatin films (c = 0.0625 mg/ml) formed from aqueous (*a*) and acidic solutions: *b* – 0.1 M HCl; *c* – 0.01 M HCl, *d* – acetate buffer (pH 4.16), *e* – acetate buffer (pH 4.76), *f* – acetate buffer (pH 5.36)

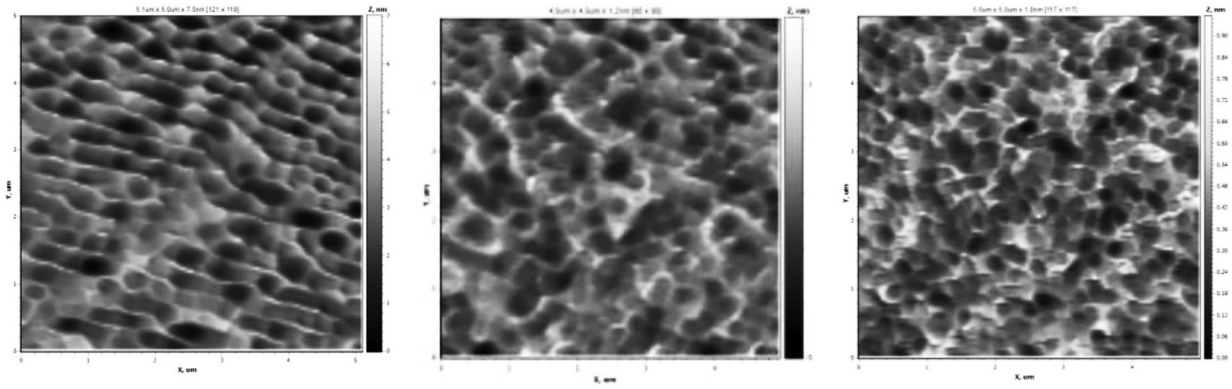
покрытия. Оптимальной концентрацией растворов желатина для получения тонких пленок методом спин-коатинга является 0,0625 мг/мл.

Формирование пленок желатина (c = 0,0625 мг/мл) из растворов HCl приводит к получению менее однородных пленок по сравнению с водными растворами, что может быть связано с избыточным протонированием аминогрупп, вызывающим образование стержнеобразных структур на поверхности покрытия (рис. 1, *b, c*). Получение тонкопленочных покрытий из ацетатного буфера также приводит к образованию пленок с большим количеством агломератов, что объясняется близостью pH таких растворов к изоэлектрической точке желатина – от 4,8 до 5,1 (рис. 1, *d–f*).

На основании вышеизложенного можно заключить, что наиболее целесообразно осуществлять получение композиционных покрытий на основе желатина из водных растворов без подкисления.

Из суспензий желатина с неорганическими наночастицами формируются пленки с более развитой поверхностью по сравнению с желатиновыми покрытиями (рис. 2–4). Модификация ноночастицами диоксида кремния приводит к образованию достаточно однородных покрытий. В структуре данных композитов отмечается наличие конгломератов вытянутой и сферической форм, количество которых возрастает с увеличением содержания наночастиц в суспензии для формирования покрытия (рис. 2). Введение наночастиц оксида цинка в структуру желатина приводит к образованию конгломератов с различными морфометрическими параметрами. Относительно небольшое содержание наночастиц в структуре желатина (4 и 8 мг) позволяет формировать однородные покрытия. Увеличение содержания наночастиц ZnO приводит к формированию конгломератов размерами до 1,1 мкм вследствие агрегации избыточных количеств модификатора (рис. 3).

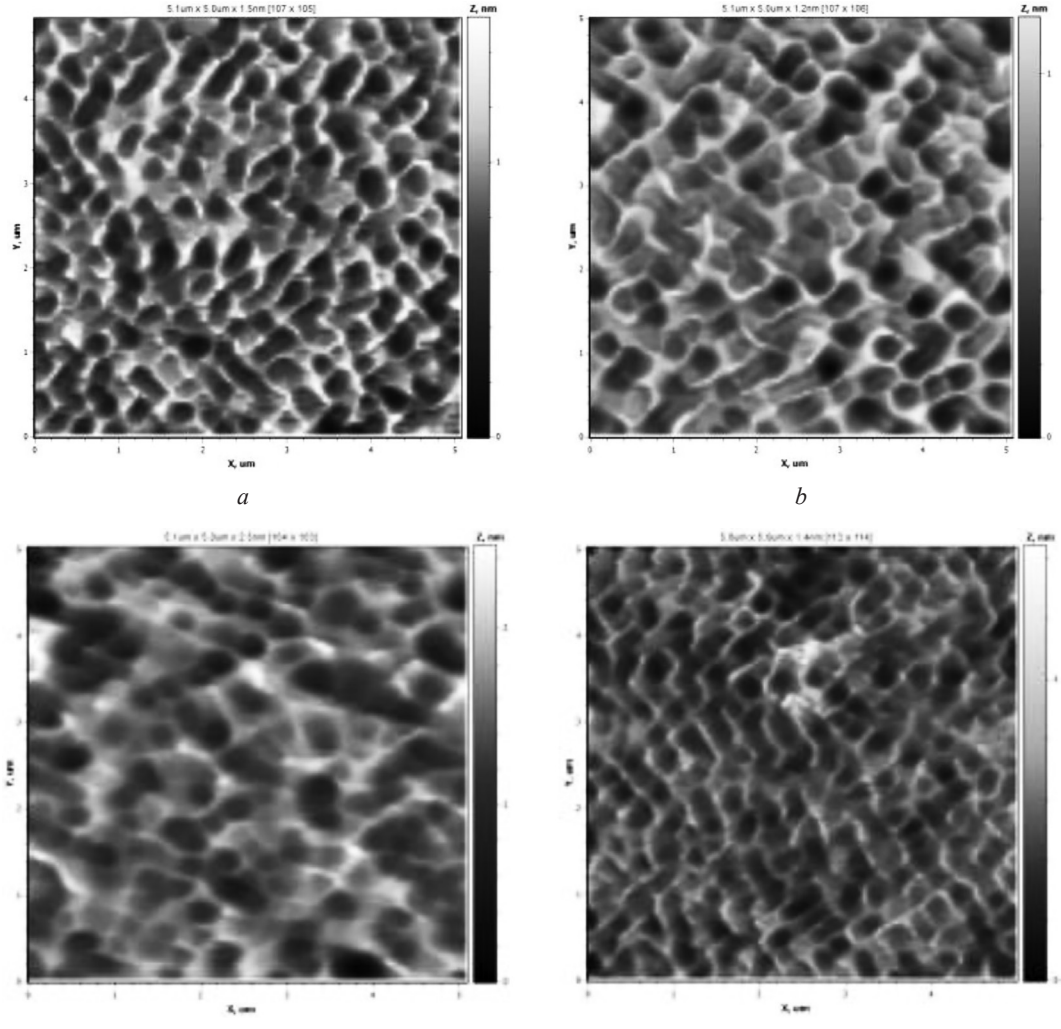
Изменения в структуре желатиновых покрытий, обусловленные введением наночастиц, отражаются на значениях параметров шероховатости композиционных покрытий. Так, параметры R_a и R_q возрастают по сравнению с аналогичными значениями для покрытий желатина, сформированных



a *b* *c*

Рис. 2. Структура композиционных пленок желатина с наночастицами диоксида кремния, сформированных из водных суспензий с различным содержанием наночастиц (мг) на 1 мг желатина: *a* – 2, *b* – 4, *c* – 8

Fig. 2. The structure of composite films of gelatin with silicon dioxide nanoparticles formed from aqueous suspensions with different content of nanoparticles (mg) per 1 mg of gelatin: *a* – 2, *b* – 4, *c* – 8



a *b*

c *d*

Рис. 3. Структура композиционных пленок желатина с наночастицами оксида цинка, сформированных из водных суспензий с различным содержанием наночастиц (мг) на 1 мг желатина: *a* – 4, *b* – 8, *c* – 16, *d* – 24

Fig. 3. The structure of composite films of gelatin with zinc oxide nanoparticles formed from aqueous suspensions with different content of nanoparticles (mg) per 1 mg of gelatin: *a* – 4, *b* – 8, *c* – 16, *d* – 24

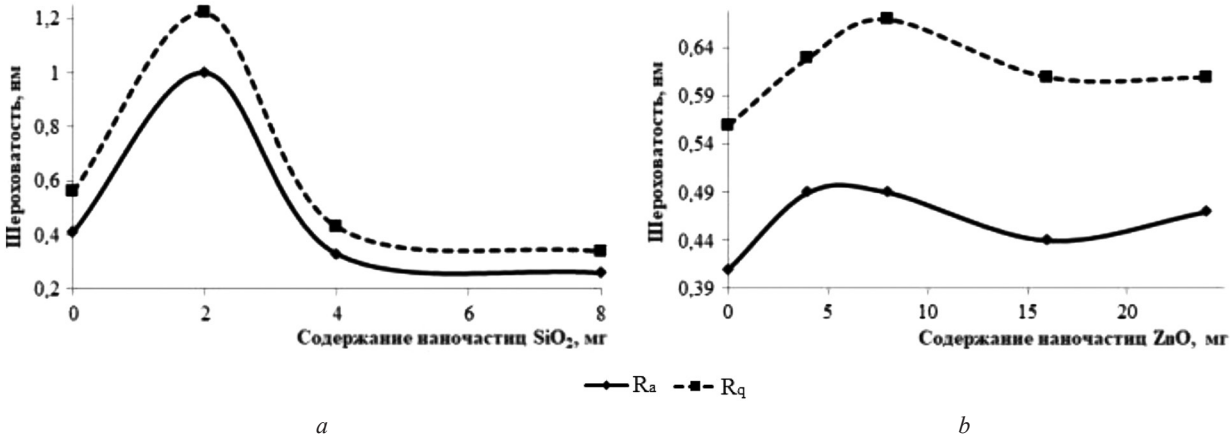


Рис. 4. Зависимость значений наношероховатости от содержания наночастиц SiO_2 (*a*) и ZnO (*b*) в полимерной матрице желатина

Fig. 4. Dependence of nanoroughness values on the content of SiO_2 (*a*) and ZnO (*b*) nanoparticles in a gelatin polymer matrix

из водного раствора с концентрацией 0,0625 мг/мл (R_a = 0,41; R_q = 0,56 нм), в случае введения как наночастиц диоксида кремния, так и оксида цинка. Максимальных значений параметры R_a и R_q нанокомпозитов достигают при следующем содержании наночастиц: 2 мг для SiO_2 и 8 мг для ZnO.

Дальнейшее увеличение содержания наночастиц приводит к снижению наношероховатости композиционных покрытий, что обусловлено встраиванием наночастиц модификатора и их агломератов в структуру сетки желатина, заполнением собственных дефектов полимерной пленки (рис. 4). Последующее повышение содержания наночастиц приводит к увеличению значений R_a и R_q вследствие формирования достаточно больших конгломератов на поверхности покрытий (рис. 2–4).

Результаты оценки гидрофильных свойств полученных нанокомпозитов показали, что наночастицы SiO_2 и ZnO оказывают различное влияние на смачиваемость формируемых покрытий. Введение наночастиц диоксида кремния (2 мг) приводит к увеличению КУС от 55,11° до 58,02°.

Дальнейшее увеличение содержания наночастиц SiO_2 в структуре желатина также сопровождается снижением смачиваемости поверхности нанокомпозитов водой вследствие формирования пленок с большим количеством конгломератов (рис. 5, *a*). В случае введения наночастиц оксида цинка наблюдается увеличение гидрофильных свойств покрытий до содержания наночастиц 8 мг на 1 мг желатина. Большое содержание оксида цинка в составе композитов, как и в случае диоксида

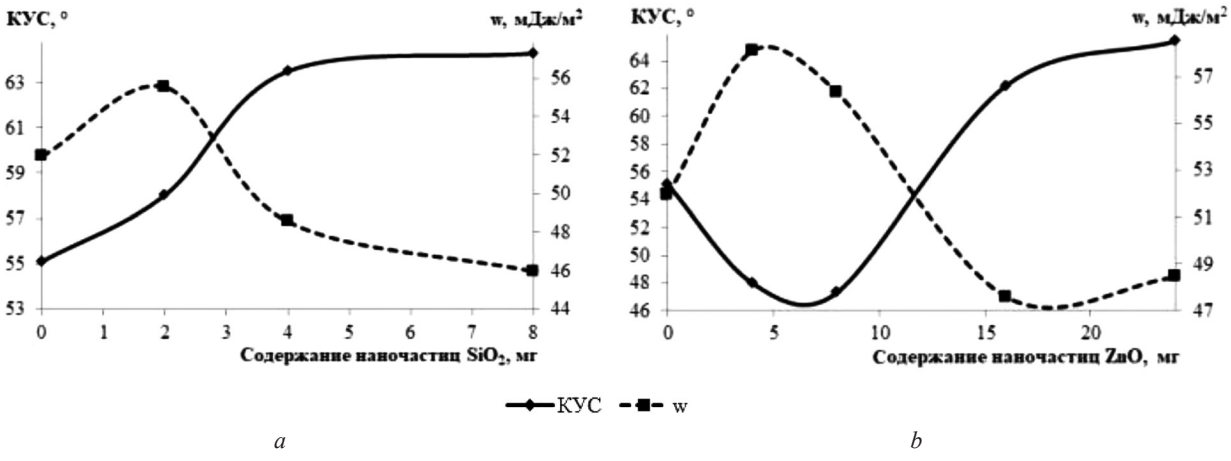


Рис. 5. Зависимость значений КУС и удельной поверхностной энергии от содержания наночастиц SiO_2 (*a*) и ZnO (*b*) в полимерной матрице желатина

Fig. 5. Dependence of the CA values and specific surface energy on the content of SiO_2 (*a*) and ZnO (*b*) nanoparticles in the gelatin polymer matrix

кремния, приводит к увеличению КУС (рис 5, *b*), что обусловлено неравномерным распределением неорганических наночастиц в структуре желатиновой матрицы.

Заключение. Изучены структурно-морфологические свойства и гидрофильные характеристики композиционных покрытий на основе желатина с наночастицами диоксида кремния и оксида цинка. Установлено, что введение неорганических наночастиц в структуру желатина позволяет формировать пленки с более развитой поверхностью. Характер изменения шероховатости покрытий не зависит от типа наночастиц, а определяется концентрацией наполнителя. Изменения шероховатости, обусловленные инкорпорированием наночастиц не оказывают влияния на гидрофильные свойства сформированных полимер-неорганических покрытий – значения КУС покрытий зависят от природы модификатора и равномерности распределения частиц в полимерной матрице. Сформированные покрытия представляют интерес при разработке селективных слоев с иммобилизированными красителями для датчиков портативных устройств анализа качества воды.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (№ ГР 20220451) и Государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. «Энергетические и ядерные процессы и технологии», подпрограммы «Энергетические процессы и технологии» (задание 2.25).

Acknowledgements. The work has been performed with the financial support of the Ministry of Education of the Republic of Belarus (№ GR 20220451) and the State Program of Scientific Research for 2021–2025 “Energy and Nuclear Processes and Technologies”, subprogram “Energy Processes and Technologies” (task 2.25).

Список использованных источников

1. Biswas, S. Application of biopolymers as a new age sustainable material for surfactant adsorption: A brief review / S. Biswas, A. Pal // Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. – 2021. – Vol. 2. – P. 100145. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100145

2. Strategies to Improve the Properties of Amaranth Protein Isolate-Based Thin Films for Food Packaging Applications: Nano-Layering through Spin-Coating and Incorporation of Cellulose Nanocrystals / A. López-Rubio [et al.] // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10, N 12. – P. 2564. https://doi.org/10.3390/nano10122564

3. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С. Б. Саввин [и др.] // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 7–16.

4. Yang, Z. Gelatin-Based Nanocomposites: A Review / Z. Yang, S. Chaieb, Y. Hemar // Polymer Reviews. – 2021. – Vol. 61, N 4. – P. 765–813. https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1897995

5. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля / Е. А. Решетняк [и др.] // Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – № 669, Вип. 13(36). – С. 67–82.

6. Индикаторные пленки на основе желатинового геля для определения Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) и SO_4^{2-} / Е. А. Решетняк [и др.] // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т. 7, № 4. – С. 192–201.

7. Булатова, Р. Р. Нанокомпозитные гели / Р. Р. Булатова, И. В. Бакеева // Вестн. МИТХТ. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 3–21.

8. Nanocomposite films consisting of functional nanoparticles (TiO_2 and ZnO) embedded in 4A-Zeolite and mixed polymer matrices (gelatin and polyvinyl alcohol) / M. Azizi-lalabadi [et al.] // Food Research International. – 2020. – Vol. 137. – P. 109716. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109716

9. Idumah Igwe, C. Novel trends in conductive polymeric nanocomposites, and bionanocomposites / C. Idumah Igwe // Synthetic Metals. – 2021. – Vol. 273. – P. 116674. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116674

10. Tanwar, A. ZnO NPs incorporated gelatin grafted polyacrylamide hydrogel nanocomposite for controlled release of ciprofloxacin / A. Tanwar, P. Date, D. Ottoor. // Colloid and Interface Science Communications. – 2021. – Vol. 42. – P. 100413. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100413

11. Moniruzzaman, M. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes / M. Moniruzzaman, K. I. Winey // Macromolecules. – 2006. – Vol. 39, N 16. – P. 5194–5205. https://doi.org/10.1021/ma060733p

12. Development of a nanocomposite scaffold of gelatin–alginate–graphene oxide for bone tissue engineering / S. D. Purohit [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – Vol. 133. – P. 592–602. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.113

13. Hanemann, T. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications / T. Hanemann, D. V. Szabó // Materials. – 2010. – Vol. 3, N 6. – P. 3468–3517. https://doi.org/10.3390/ma3063468

14. ECTFE hybrid porous membrane with hierarchical micro/nano-structural surface for efficient oil/water separation / J. Pan [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 524. – P. 623–630. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.012

15. Dynamics, crystallization and structures in colloid spin coating / M. Pichumani [et al.] // Soft Matter. – 2013. – Vol. 9, N 12. – P. 3220. https://doi.org/10.1039/c3sm27455a

16. Toward Sustainable PLA-Based Multilayer Complexes with Improved Barrier Properties / J. R. Rocca-Smith [et al.] // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2019. – Vol. 7, N 4. – P. 3759–3771. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04064

17. Environmental friendly and sustainable gas barrier on porous materials: Nanocellulose coatings prepared using spin- and dip-coating / A. M. Herrera [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 93, N 5. – P. 19–25. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.127

18. Парфенов, В. А. Атомно-силовая микроскопия и ее применения в науке, технике и реставрации / В. А. Парфенов, И. А. Юдин // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2015. – № 9. – С. 61–70.

19. Optical and morphological characterization by atomic force microscopy of luminescent 2-styrylpyridine derivative compounds with Poly(N-vinylcarbazole) films / E. Pérez-Gutiérrez [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519, N 18. – P. 6015–6020. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.129

20. Recent Applications of Advanced Atomic Force Microscopy in Polymer Science: A Review / P. Nguyen-Tri [et al.] // Polymers. – 2020. – Vol. 12, N 5. – P. 1142. https://doi.org/10.3390/polym12051142

21. Полетов, Я. А. Исследование плёнок полиметилметакрилата, модифицированного сверхмалыми количествами медь/углеродных нанокомпозитов, методом атомной силовой микроскопии / Я. А. Полетов, С. Г. Быстров, В. И. Кодолов // Хим. физика и мезоскопия. – 2014. – Т. 16, № 1. – С. 103–108.

References

1. Biswas S., Pal A. Application of biopolymers as a new age sustainable material for surfactant adsorption: A brief review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2021, vol. 2, pp. 100145. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100145

2. López-Rubio A., Blanco-Padilla A., Oksman K., Mendoza S. Strategies to Improve the Properties of Amaranth Protein Isolate-Based Thin Films for Food Packaging Applications: Nano-Layering through Spin-Coating and Incorporation of Cellulose Nanocrystals. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 12, pp. 2564. https://doi.org/10.3390/nano10122564

3. Savvin S. B., Kuznetsov V. V., Sheremetyev S. V., Mikhailova A. V. Optical chemical sensors (Micro- and Nanosystems) for analysis of liquids. *Russian Journal of General Chemistry*, 2008, vol. 78, no. 12, pp. 2418–2429. https://doi.org/10.1134/s1070363208120244

4. Yang Z., Chaieb S., Hemar Y. Gelatin-Based Nanocomposites: A Review. *Polymer Reviews*, 2021, vol. 61, no. 4, pp. 765–813. https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1897995

5. Reshetnyak E. A., Nikitina N. A., Loginova L. P., Mchedlov-Petrosyan N. O., Svetlova N. V. Protolytic and complexing properties of indicators in the gelatin gel medium. *Visnik Harkivs'kogo nacional'nogo universitetu. Khimiya = Kharkov University bulletin. Chemical series,* 2005, no. 669, vol. 13(36), pp. 67–82 (in Russian).

6. Reshetnyak E. A., Ivchenko N. V., Nikitina N. A., Pochinok T. B. Indikatornye plenki na osnove zhelatinovogo gelja dlja opredelenija Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) i SO_4^{2-} [Indicator films based on gelatin gel for determination of Co(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Ba(II), Sr(II) and SO_4^{2-}]. *Metody i ob'ekty himicheskogo analiza = Methods and objects of chemical analysis*, 2012, vol. 7, no. 4, pp. 192–201 (in Russian).

7. Bulatova R. R., Bakeeva I. V. Nanocomposite gels. *Vestnik MITHT*, 2011, vol. 6, no. 1, pp. 3–21 (in Russian).

8. Azizi-lalabadi M., Alizadeh-Sani M., Divband B., Ehsani A., Julian McClements D. Nanocomposite films consisting of functional nanoparticles (TiO_2 and ZnO) embedded in 4A-Zeolite and mixed polymer matrices (gelatin and polyvinyl alcohol). *Food Research International*, 2020, vol. 137, pp. 109716. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109716

9. Idumah Igwe C. Novel trends in conductive polymeric nanocomposites, and bionanocomposites. *Synthetic Metals*, 2021, vol. 273, pp. 116674. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116674

10. Tanwar A., Date P., Ottoor D. ZnO NPs incorporated gelatin grafted polyacrylamide hydrogel nanocomposite for controlled release of ciprofloxacin. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, vol. 42, pp. 100413. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100413

11. Moniruzzaman M. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, 2006, vol. 39, no. 16, pp. 5194–5205. https://doi.org/10.1021/ma060733p

12. Purohit S. D., Bhaskar R., Singh H., Yadav I., Kumar Gupta M., Chandra Mishra N. Development of a nanocomposite scaffold of gelatin–alginate–graphene oxide for bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, vol. 133, pp. 592–602. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.113

13. Hanemann T., Szabó Hanemann D. V. Polymer-Nanoparticle Composites: *From Synthesis to Modern Applications. Materials*, 2010, vol. 3, no. 6, pp. 3468–3517. https://doi.org/10.3390/ma3063468

14. Pan J., Xiao C., Huang Q., Liu H., Zhang T. ECTFE hybrid porous membrane with hierarchical micro/nano-structural surface for efficient oil/water separation. *Journal of Membrane Science*, 2017, vol. 524, pp. 623–630. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.012

15. Pichumani M., Bagheri P., Poduska K. M., Gonzalez-Vinas W., Yethiraj A. Dynamics, crystallization and structures in colloid spin coating. *Soft Matter*, 2013, vol. 9, no. 12, pp. 3220. https://doi.org/10.1039/c3sm27455a

16. Rocca-Smith J. R., Pasquarelli R., Lagorce-Tachon A., Rousseau J., Fontaine S., Aguie-Beghin V., Debeaufort F., Karbowiak T. Toward Sustainable PLA-Based Multilayer Complexes with Improved Barrier Properties. *ACS Sustainable Chem. Eng*, 2019, vol. 7, no. 4, pp. 3759–3771. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04064

17. Herrera M. A., Sirvio J. A., Mathew A. P., Oksman K. Environmental friendly and sustainable gas barrier on porous materials: Nanocellulose coatings prepared using spin- and dip-coating. *Materials & Design*, 2016, vol. 93, no. 5, pp. 19–25. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.127

18. Parfenov V. A., Yudin I. A. Atomic force microscopy and its applications in science, engineering and restoration. *Izvestiya SPbGETU "LETI" = Proceedings of Saint Petersburg Electrotechnical University*, 2015, no. 9, pp. 61–70 (in Russian).

19. Pérez-Gutiérrez E., Percino M. J., Chapela V. M., Maldonado J. L. Optical and morphological characterization by atomic force microscopy of luminescent 2-styrylpyridine derivative compounds with Poly(N-vinylcarbazole) films. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, no. 18, pp. 6015–6020. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.129

20. Nguyen-Tri P., Ghassemi P., Carriere P., Nanda S., Assadi A. A., Nguyen D. Recent Applications of Advanced Atomic Force Microscopy in Polymer Science: *A Review. Polymers*, 2020, vol. 12, no. 5, pp. 1142. https://doi.org/10.3390/polym12051142

21. Polyotov Ya. A., Bystrov S. G., Kodolov V. I. Issledovanie pljonok polimetilmetakrilata, modificirovannogo sverhmalymi kolichestvami med'/uglerodnyh nanokompozitov, metodom atomnoj silovoj mikroskopii [Investigation of polymethylmethacrylate films modified with supersmall quantities of copper/carbon nanocomposites by atomic force microscopy]. *Himicheskaya fizika i mezoskopiya = Chemical Physics and Mesoscopy*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 103–108 (in Russian).

Информация об авторах

Сапсалёв Дмитрий Владимирович – аспирант, преподаватель. БГПУ им. М. Танка (ул. Советская, 18, 220030, Минск, Беларусь). E-mail: dsapsalev@list.ru

Мельникова Галина Борисовна – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: galachkax@gmail.com

Толстая Татьяна Николаевна – научный сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: tolstaya.tn@yandex.ru

Чижик Сергей Антонович – академик НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: chizhik_sa@tut.by

Information about the authors

Sapsaliou Dmitry V. – Postgraduate student, Teacher. Belarusian State Pedagogical University Named After Maxim Tank (18, Sovetskaya str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dsapsalev@list.ru

Melnikova Galina B. – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galachkax@gmail.com

Tolstaya Tatyana N. – Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tolstaya.tn@yandex.ru

Chizhik Sergei A. – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor, Chief Researcher, A. V. Luikov Heat and Mass transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovki str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chizhik_sa@tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ПРАБЛЕМЫ ЭКАЛОГІІ
PROBLEMS OF ECOLOGY

УДК 504.3.064-034
https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-334-344

Поступила в редакцию 11.04.2022
Received 11.04.2022

Ю. Г. Кокош, С. В. Какарека

Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ И ВРЕМЕННАЯ ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ ПО ДАННЫМ СПУТНИКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Аннотация. Формальдегид (HCHO) является ключевым веществом в химии атмосферы, предшественником озона (O_3) и важным индикатором фотохимической активности атмосферы. Он также известен как канцероген для человека и животных. Для оценки пространственно-временной изменчивости содержания формальдегида проанализированы многолетние данные (2003–2016 гг.) измерений спектрометра OMI, размещенного на спутнике Aura. Результаты анализа показали, что тропосферное содержание формальдегида над большей частью территории Беларуси за 2003–2016 гг. имело неравномерное пространственное распределение: наблюдается сокращение концентраций в направлении с юго-запада на северо-восток. Крупные города и промышленные центры образуют зоны повышенного загрязнения тропосферы. Содержание формальдегида в ячейках над территорией Беларуси за период исследования находилось в диапазоне до $30{,}8\times10^{15}$ мол./см^2 и в среднем составило $6{,}5\times10^{15}$ мол./см^2. В большинстве полученных значений (84,1 %) концентрации формальдегида фиксировались в пределах $2{,}0–10{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 и только 0,6 % превысили $15{,}0\times10^{15}$ мол./см^2. Полученные данные сопоставлены с данными наземной системы мониторинга атмосферного воздуха. Содержание формальдегида в тропосфере над территорией Беларуси, как и в приземном слое атмосферы, носит выраженную сезонную динамику с максимумом в теплый период года с наиболее высокими концентрациями в июле и августе. Анализ внутригодовой динамики содержания формальдегида в приземном слое и в столбе тропосферы свидетельствует о наличии общих тенденций как в целом для Беларуси, так и по отдельным городам.

Ключевые слова: формальдегид, спектрометр OMI, атмосферный воздух, мониторинг

Для цитирования. Кокош, Ю. Г. Пространственная и временная вариабельность содержания формальдегида в атмосферном воздухе по данным спутниковых измерений / Ю. Г. Кокош, С. В. Какарека // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2022. – Т. 58, № 3. – С. 334–344. https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-334-344

Yu. G. Kokosh, S. V. Kakareka

Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

SPATIOTEMPORAL VARIABILITY OF FORMALDEHYDE CONTENT IN ATMOSPHERIC AIR ACCORDING TO SATELLITE MEASUREMENTS

Abstract. Formaldehyde (HCHO) is a key ingredient in atmospheric chemistry, a precursor to ozone (O_3) and an important indicator of atmospheric photochemical activity. It is also known to be a human and animal carcinogen. To assess the spatial and temporal variability of the formaldehyde content, the article analyzes long-term data (2003–2016) of measurements of the OMI spectrometer located on the Aura satellite. The results of the analysis showed that the tropospheric content of formaldehyde over most of the territory of Belarus for 2003–2016 had an uneven spatial distribution: there is a decrease in concentrations in the direction from the southwest to the northeast. Large cities and industrial centers form zones of increased troposphere pollution. The content of formaldehyde in the cells over the territory of Belarus during the study period was in the range of up to 30.8×1015 mol/cm^2 and averaged 6.5×10^{15} molec./cm^2. In most of the obtained values (84.1 %), the formaldehyde concentrations were fixed within the range of $2.0–10.0\times10^{15}$ molec./cm^2, and only 0.6 % exceeded 15.0×10^{15} molec./cm^2. The obtained data are compared with the data of the ground-based atmospheric air monitoring system. The content of formaldehyde in the troposphere over the territory of Belarus, as well as in the surface layer of the atmosphere, has a pronounced seasonal dynamics with a maximum in the warm season with the highest concentrations in July and August. An analysis of the intra-annual dynamics of formaldehyde content in the surface layer and in the troposphere column indicates the presence of general trends, both for Belarus as a whole and for individual cities.

© Кокош Ю. Г., Какарека С. В., 2022

Keywords: formaldehyde, OMI spectrometer, atmospheric air, monitoring

For citation. Kokosh Yu. G., Kakareka S. V. Spatiotemporal variability of formaldehyde content in atmospheric air according to satellite measurements. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2022, vol. 58, no. 3, pp. 334–344 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8331-2022-58-3-334-344

Введение. Получение полных и детальных данных о загрязнении атмосферного воздуха необходимо для управления его качеством с целью обеспечения благоприятных условий окружающей среды и сокращения рисков для здоровья человека. В настоящее время в Беларуси мониторинг загрязнения атмосферного воздуха в рамках Национальной системы мониторинга окружающей среды (НСМОС) является основным источником информации о состоянии воздушного бассейна в городах и других населенных пунктах. Содержание загрязняющих веществ в атмосферном воздухе определяется в 19 городах на 67 стационарных станциях мониторинга [1]. Концентрации формальдегида измеряются в 17 городах (Бобруйск, Борисов, Брест, Витебск, Гомель, Гродно, Жлобин, Лида, Минск, Могилев, Мозырь, Новополоцк, Орша, Пинск, Полоцк, Речица, Светлогорск).

В качестве анализируемого вещества выбран формальдегид (H_2CO), как один из приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха городов Беларуси. Это органическое соединение с коротким периодом полураспада, которое является промежуточным продуктом окисления многих классов летучих органических соединений, может служить индикатором интенсивности фотохимических процессов и загрязнения атмосферы летучими органическими соединениями.

Формальдегид характеризуется высокой токсичностью и относится к высокоопасным соединениям. Даже находясь в относительно небольших концентрациях, HCHO способен привести к существенным изменениям в организме человека. Он оказывает сильное действие на центральную нервную систему, дыхательные пути, печень, почки и органы зрения, а также обладает сенсибилизирующим, канцерогенным, тератогенным, эмбриотоксическим и мутагенным действием. В целях уменьшения риска заболеваемости в Беларуси установлены предельно допустимые концентрации формальдегида на уровне 0,012 мг/м^3 (среднесуточная) и 0,030 мг/м^3 (максимально разовая) [2].

Известно, что прямые эмиссии формальдегида невелики и в основном связаны с процессами неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания. Наибольшая доля формальдегида в атмосферном воздухе образуется за счет фотохимических реакций и процессов трансформации многих типов органических соединений, в том числе естественных, таких как метан и изопрен, и загрязняющих веществ от передвижных и стационарных источников, таких как алканы, алкены, альдегиды и спирты [3, 4]. Одновременно с процессом фотоокисления активно идет процесс распада формальдегида (фотодиссоциация) [5].

С 1991 г. отбор проб и определение концентраций формальдегида в атмосферном воздухе городов осуществлялось ежедневно 2–3 раза в сутки. Однако начиная с 2013 г. наблюдения за содержанием формальдегида на станциях мониторинга проводятся только в летний сезон (июнь–август) [6]. Измеренные на стационарных станциях сети НСМОС концентрации формальдегида характеризуются отсутствием единой однонаправленной динамики. Наблюдаются тенденции как к сокращению, так и к увеличению его среднегодовых концентраций в городах Беларуси [7].

Редкая сеть наблюдений существенно осложняет выявление пространственной структуры загрязнения атмосферного воздуха, в особенности на территориях вне городов, а это большая часть Беларуси. В то же время существует значительная потребность в такой информации. Существенно дополнить результаты наземного мониторинга атмосферного воздуха позволяют дистанционные методы и в первую очередь измерения с помощью приборов, установленных на космических аппаратах.

В настоящее время спутниковая информация в Беларуси практически не используется в регулярной практике для характеристики загрязнения атмосферного воздуха, не разработана для этого нормативная и методическая база. Исследования позволят создать научную основу для последующей разработки нормативных технических актов, которые помогут применить данные спутникового зондирования для целей мониторинга воздушной среды.

Дистанционные спутниковые методы контроля открывают новые возможности в изучении газового состава атмосферы и его динамики, мониторинга окружающей среды, прогнозирования техногенных и природных чрезвычайных ситуаций, связанных с поступлением загрязняющих

веществ в атмосферу, а также упрощают изучение климатических изменений. Дистанционные методы позволяют исследовать экосистемы, подверженные воздействию выбросов загрязняющих веществ антропогенного и природного происхождения, а также рационально и оперативно реагировать на различные изменения. Эти методы дают возможность экономически целесообразно получать необходимые данные для наблюдения, изучения и отслеживания состава атмосферы [8].

Методы и исходные данные. В настоящее время для изучения содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе используются данные спектрометров SCIAMACHY (на борту спутника ENVISAT), OMI (на борту спутника AURA), GOME (спутник ERS-2) и GOME-2 (на борту спутников серии METOP), TROPOMI (спутник Sentinel-5p). Спутниковые приборы способны определять количество молекул некоторых газов между прибором и поверхностью Земли; эта величина обычно называется «плотностью вертикального столба» в единицах молекул на единицу площади поверхности Земли (мол./см^2) [9]. Данные, получаемые OMI (Ozone Monitoring Instrument), имеют наиболее длинный ряд и использованы при подготовке статьи.

Метод оценки концентрации загрязняющих веществ основан на измерении спектральных характеристик света, рассеянного в атмосфере [10]. Сравнение спектральной интенсивности исходного и рассеянного в атмосфере «назад» излучения в ультрафиолетовом диапазоне дает информацию о распределении и концентрациях примесей, так как они поглощают часть приходящего солнечного излучения.

Спутник Aura был запущен в июле 2004 г. Это третий основной компонент системы наблюдения Земли (EOS) НАСА после Terra (запущен в 1999 г.) и Aqua (запущен в 2002 г.). OMI (прибор для мониторинга озона) представляет собой направленный в надир спектрометр, предназначенный для регистрации солнечного излучения, отраженного атмосферой и поверхностью Земли, в диапазоне от 270 до 500 нм со спектральным разрешением порядка 0,5 нм [11]. Ширина снимаемой полосы поверхности при угле обзора камеры в 114° составляет порядка 2600 км, что позволяет вести измерения в глобальных масштабах. В нормальном режиме работы OMI (предназначенном для съемки в глобальных масштабах) размер пикселя (при съемке в направлении надира) составляет 13×24 км^2 вдоль и поперек полосы съемки соответственно. Размер наземного пикселя OMI на краях полосы может достигать 28×150 км^2.

OMI является результатом дальнейшего развития разработанных в европейском космическом агентстве (ЕСА) инструментов GOME и SCIAMACHY, на которых отработана технология измерений с высоким спектральным разрешением, ведущихся в широкой полосе спектра, включающей одновременно видимый, УФ- и ИК-диапазоны, что, например, позволяло получать данные о наличии сразу нескольких незначительных газовых примесей («следовых» количеств) по результатам одного измерения [12].

Для картирования пространственной структуры загрязнения атмосферного воздуха Беларуси формальдегидом по данным дистанционного зондирования использовались результаты наблюдений OMI с сайта проекта Temis [13].

Содержание H_2CO в тропосферных колоннах (http://h2co.aeronomie.be/) получено в рамках проекта Temis в бельгийском институте аэрономии BIRA-IASB на основе данных наблюдений GOME, SCIAMACHY, GOME-2 и OMI с использованием метода DOAS в сочетании с расчетами радиационного переноса, а также с использованием результатов модели химического транспорта IMAGES в качестве априорной информации [13].

Месячные данные наблюдений OMI в формате Ascii GRD с разрешением 0,25×0,25 град. после предварительной обработки загружались в ГИС ArcGIS, где проводились обрезка по прямоугольной рамке, охватывающей Беларусь, пространственный анализ и наложение со слоями другой информации. Были рассчитаны среднемесячные значения концентраций формальдегида в столбе атмосферы по Беларуси в целом и ячейках расположения городов, в которых ведется постоянный мониторинг содержания формальдегида в атмосферном воздухе. По ним были вычислены среднегодовые значения содержания формальдегида за 2003–2016 гг.

Результаты и их обсуждение. ***Глобальное содержание формальдегида в атмосфере по данным дистанционного зондирования.*** Измерения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы из космоса с горизонтальным разрешением в несколько десятков км

инструментами GOME, SCIAMACHY, OMI и GOME показывают локальное превышение содержания формальдегида (достигающее 20×10^{15} мол./см^2) в некоторых индустриальных районах и летом в тропических лесах [14, 15]. Локальные наземные измерения фиксируют эпизоды с содержанием формальдегида в пограничном столбе атмосферы до $40-100\times10^{15}$ мол./см^2 [12].

Области повышенного содержания формальдегида расположены в основном в тропиках, в частности над Амазонией, Африкой и Индонезией. Восток Соединенных Штатов и Юго-Восточная Азия также являются регионом со значительными концентрациями. На юго-востоке Соединенных Штатов тропосферное содержание формальдегида демонстрирует сильные сезонные колебания, в основном связанные с биогенными выбросами ЛОС (главным образом изопрена), выделяемых в течение летнего сезона. Среднемесячное значение колеблется от $3{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 зимой до максимум около $13{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 в летние месяцы. Как и в восточной части Соединенных Штатов, столбцы CH_2O над Южным Китаем показывают сильные сезонные колебания со значениями от $5{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 зимой до $12{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 летом [14]. Над Амазонией содержание CH_2O находится в диапазоне между $8{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 в течение влажного сезона и $20{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 во время сезона пожаров, продолжающегося в основном с августа по ноябрь. Содержание формальдегида в экваториальной Африке составляет от 10,0 до $20{,}0\times10^{15}$ мол./см^2. В Индии наибольшие средние значения (около $12{,}0\times10^{15}$ мол./см^2) фиксируются в период с мая по июль. Они связаны со сжиганием биомассы [14]. Второй максимум меньшей амплитуды ($10{,}0\times10^{15}$ мол./см^2) обнаружен в сентябре–октябре и относится к биогенным выбросам. Минимальные значения составляют порядка $6{,}5\times10^{15}$ мол./см^2. В Западной Европе содержание формальдегида в атмосфере обычно составляет от $3{,}5\times10^{15}$ мол./см^2 в холодный сезон года и до $7{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 в теплый сезон в период измерений GOME [11].

По данным [15] в период наблюдений с 2007 по 2013 г. регионы с наиболее высокими концентрациями формальдегида приурочены к Центральной Африке, юго-востоку США, центру Южной Америки, Индии и Китаю. В наблюдениях GOME-2 и OMI выделяются одни и те же регионы с эквивалентными сезонными колебаниями. Однако по данным наблюдений GOME-2 максимальными концентрациями формальдегида характеризуются тропики (Конго, Гана, Сьера-Леоне и Того в Африке и Бразилия, Боливия в Южной Америке), в то время как по данным OMI максимальные концентрации приходятся на такие мегаполисы, как Гонконг/Гуандун в Китае или Дели, Пенджаб и Харьяна в Индии. OMI показывает повышенные значения содержания формальдегида в средних широтах и над регионами с умеренными концентрациями H_2CO, но более низкие – в тропиках, где содержания H_2CO самые высокие [11].

Согласно [9], большая часть горизонтального градиента в данных о содержании формальдегида (в мол./см^2) коррелирует с распределением его поверхностных источников, что связано с его относительно коротким временем жизни в атмосфере.

В исследовании [16], основанном на данных наблюдений OMI, выявлено, что на концентрации формальдегида в атмосфере существенное влияние оказали пожары 2010 г. над Европейской частью России и 2012 г. над Западной Сибирью. Так, согласно данным исследований, концентрации формальдегида за 2004–2015 гг., за исключением рядов данных в периоды пожаров, составили в среднем $10{,}1\times10^{15}$ мол./см^2 над Европейской частью России и $9{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 над Западной Сибирью. В то время как 2010 г. над Европейской частью России средние концентрации составили $17{,}4\times10^{15}$ мол./см^2 (максимальные значения достигали 93×10^{15} мол./см^2) и в 2012 г. над Западной Сибирью – $14{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 (максимум – 101×10^{15} мол./см^2). Отмечается, что увеличение содержания формальдегида в Европейской части России наблюдается в наиболее населенном и промышленно развитом регионе между Москвой и Нижним Новгородом, а также в промышленно развитом регионе вдоль реки Дон.

Результаты исследования [17] содержания формальдегида и диоксида азота в атмосфере над европейской территорией России и Западной Сибирью спутниковым спектрометром OMI свидетельствуют о наличии недельной цикличности в изменчивости регионального их содержания.

Содержание формальдегида в атмосферном воздухе в Беларуси по данным спектрометра OMI. По данным спектрометра OMI в Беларуси содержание формальдегида в атмосферном

столбе регистрируется с марта–апреля по октябрь. Проанализирован ряд за период с 2003 по 2016 г. Среднегодовое содержание формальдегида в тропосфере (осредненное по всей территории) характеризуется неустойчивым ростом за рассматриваемый период исследования. Среднегодовые концентрации формальдегида для домена за этот период варьировали от $4{,}9\times10^{15}$ мол./см^2 до $7{,}8\times10^{15}$ мол./см^2, что соответствует данным, полученным для территории Западной Европы и Европейской части России [11]. В 2016 г. среднегодовое содержание формальдегида над территорией Беларуси составляло 5,5 мол./см^2, что на 16 % выше значений 2003 г.

Среднемесячные концентрации формальдегида в Беларуси по данным дистанционного зондирования варьировали от 2,1 (в мае 2003 и 2004 г.) до $12{,}2\times10^{15}$ мол./см^2 (в августе 2014 г.) (табл. 1). В годовом ходе наблюдается устойчивая тенденция к росту среднего содержания формальдегида в теплый период года и сокращению в холодный. Наиболее высокие среднемесячные концентрации чаще всего фиксируются в июле и августе. В отдельные годы минимальные и максимальные средние значения зафиксированы в другие месяцы.

Таблица 1. **Среднемесячные концентрации формальдегида в тропосфере на территории Беларуси по данным спектрометра OMI за период с 2003 по 2016 г., 10^{15} мол./см^2**

Table 1. **Average monthly formaldehyde concentrations in the troposphere on the territory of Belarus according to the OMI spectrometer data for the period from 2003 to 2016, 10^{15} molec./cm^2**

Год	Месяц								Среднее	Медиана
	3	4	5	6	7	8	9	10		
2003	–	6,66	2,08	4,47	5,23	4,15	5,52	–	4,73	4,15
2004	6,93	4,13	2,08	3,70	4,11	5,23	5,69	4,79	4,65	4,18
2005	4,90	6,23	7,64	6,13	8,33	7,87	7,82	7,83	7,09	7,73
2006	5,18	6,54	5,24	7,16	7,53	6,71	7,23	5,87	6,43	6,67
2007	6,10	5,90	9,11	7,43	8,84	9,61	6,75	7,19	7,83	7,49
2008	4,63	5,16	4,24	6,14	7,02	7,74	10,93	7,28	6,93	6,41
2009	4,16	6,63	5,62	6,01	6,85	5,26	7,62	4,71	5,86	6,16
2010	6,94	5,26	5,65	8,02	10,19	10,22	5,59	6,85	7,34	7,29
2011	–	5,31	6,57	7,32	7,45	6,09	7,22	4,77	6,40	6,49
2012	–	5,74	7,15	6,56	8,72	5,72	6,28	4,83	6,44	6,51
2013	2,45	4,67	5,10	6,97	6,22	7,53	4,89	6,55	5,98	5,52
2014	4,79	5,17	5,99	4,79	6,58	12,17	5,06	4,23	5,73	5,34
2015	4,93	4,94	5,10	7,25	7,80	9,88	8,53	5,83	6,66	6,40
2016	5,48	7,95	4,98	9,14	7,86	8,23	7,53	6,57	5,48	6,89
За период	**4,92**	**5,70**	**5,40**	**6,44**	**7,30**	**7,57**	**6,87**	**5,91**	**6,49**	**6,25**

Содержание формальдегида за период исследования с 2003 по 2016 г. по результатам измерений спектрометра OMI над территорией Беларуси находилось в диапазоне до $30{,}8\times10^{15}$ мол./см^2 (зафиксировано в августе 2014 г. на юго-западе страны) и в среднем составило $6{,}5\times10^{15}$ мол./см^2. В большинстве полученных значений (84,1 %) концентрации формальдегида находились в пределах $2{,}0–10{,}0\times10^{15}$ мол./см^2. В 4,9 % случаев концентрации формальдегида были ниже $2{,}0\times10^{15}$ мол./см^2, в 20,5 % фиксировались в диапазоне от 2,0 до $5{,}0\times10^{15}$ мол./см^2, в 63,6 % – от 5,0 до $10{,}0\times10^{15}$ мол./см^2, в 10,4 % – от 10,0 до $15{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 и только в 0,6 % превысили $15{,}0\times10^{15}$ мол./см^2.

По данным дистанционного мониторинга за период 2003–2016 гг. построены карты пространственной структуры загрязнения атмосферного воздуха в Беларуси формальдегидом. В территориальном распределении присутствует выраженная сезонность содержания HCHO в тропосфере.

Пространственная внутригодовая динамика содержания формальдегида за март–октябрь 2012 г. представлена на рис. 1. За указанный период наиболее высокие концентрации формальдегида наблюдались чаще всего в юго-западной части Беларуси. В 2012 г. наиболее высокие среднемесячные концентрации формальдегида по данным спутникового зондирования зафиксированы в июле и составило $8{,}7\times10^{15}$ мол./см^2. Максимальное содержание формальдегида на ячейку в этот год достигало $17{,}0\times10^{15}$ мол./см^2.

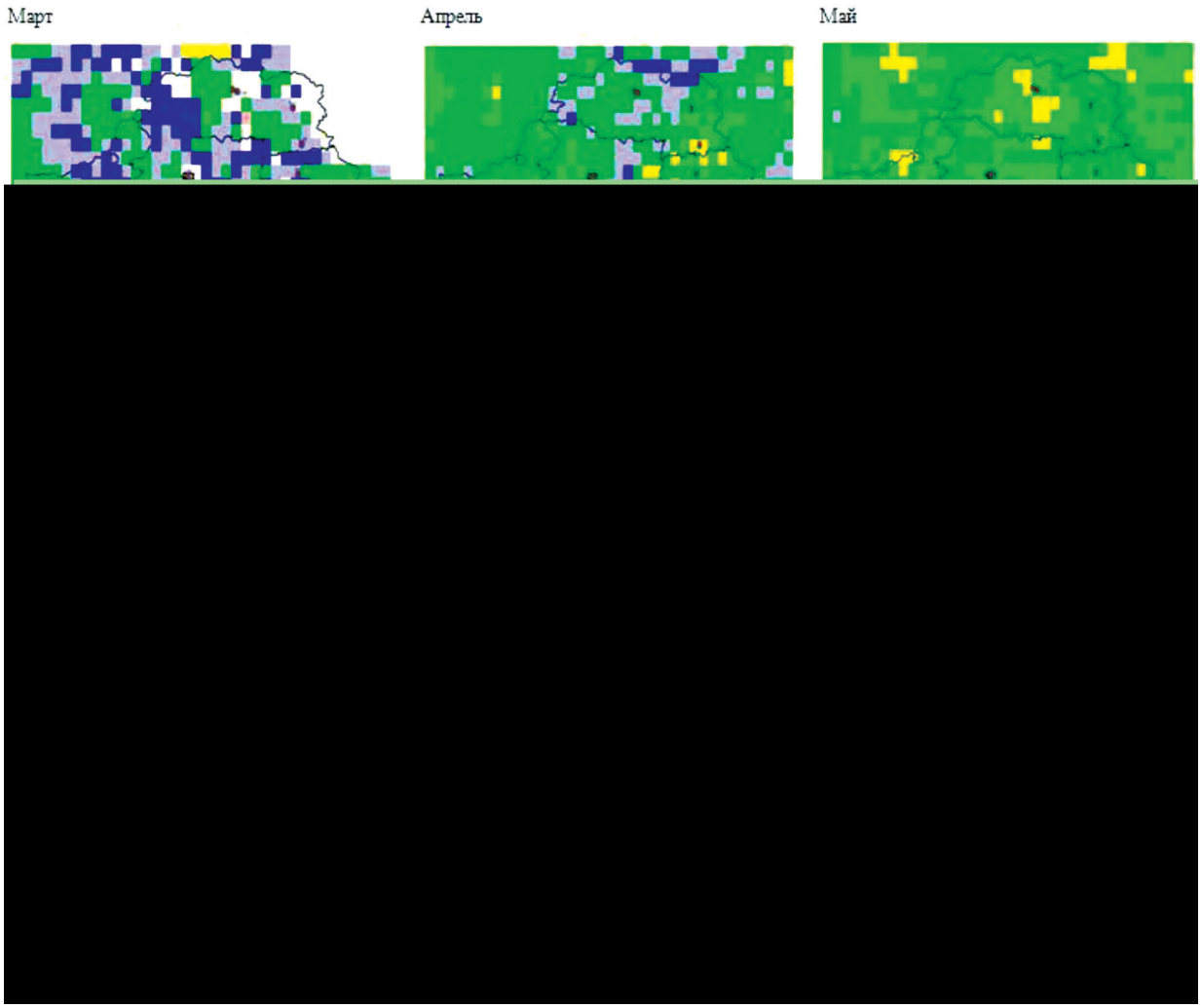


Рис. 1. Среднемесячное содержание формальдегида в столбе атмосферы в Беларуси в 2012 г. по данным спектрометра OMI, 10^{15} мол./см^2

Fig. 1. The average monthly formaldehyde content in the atmospheric column in Belarus in 2012 according to the OMI spectrometer, 10^{15} molec./cm^2

Связи результатов наземных измерений и дистанционного мониторинга загрязнения воздуха формальдегидом. Анализ динамики среднегодового содержания формальдегида в атмосферном воздухе Беларуси по данным наземного мониторинга и дистанционного зондирования не выявил устойчивой корреляции между этими показателями за рассмотренный период ($R^2 = 0{,}03$). Это может быть связано с неполнотой данных спутниковых измерений в течение года (охват спутниковых данных – март/апрель–октябрь). Кроме того, поскольку спектральные характеристики формальдегида перекрываются с другими газами, существует некоторая неопределенность в интерпретации значений его содержания по результатам спутниковых измерений [9].

По отдельным месяцам наиболее четкая связь в годовой динамике содержания формальдегида по данным приземных наблюдений и спектрометра OMI прослеживается в летний период (с коэффициентами корреляции от 0,25 до 0,63) (рис. 2).

Анализ внутригодовой динамики содержания формальдегида в приземном слое и в столбе атмосферы за период исследования показал наличие общих тенденций как в целом по Беларуси ($R^2 = 0{,}83$) (рис. 3), так и по отдельным городам.

Исследование показало достаточно хорошую сходимость среднемесячных приземных концентраций формальдегида и концентраций по данным дистанционного зондирования на территории Беларуси в 2003–2013 гг. (рис. 4). За исключением 2003 и 2004 гг., коэффициенты корреляции R^2 составили от 0,30 и 0,32 (в 2008 и 2009 гг. соответственно) до 0,86 (в 2010 г.).

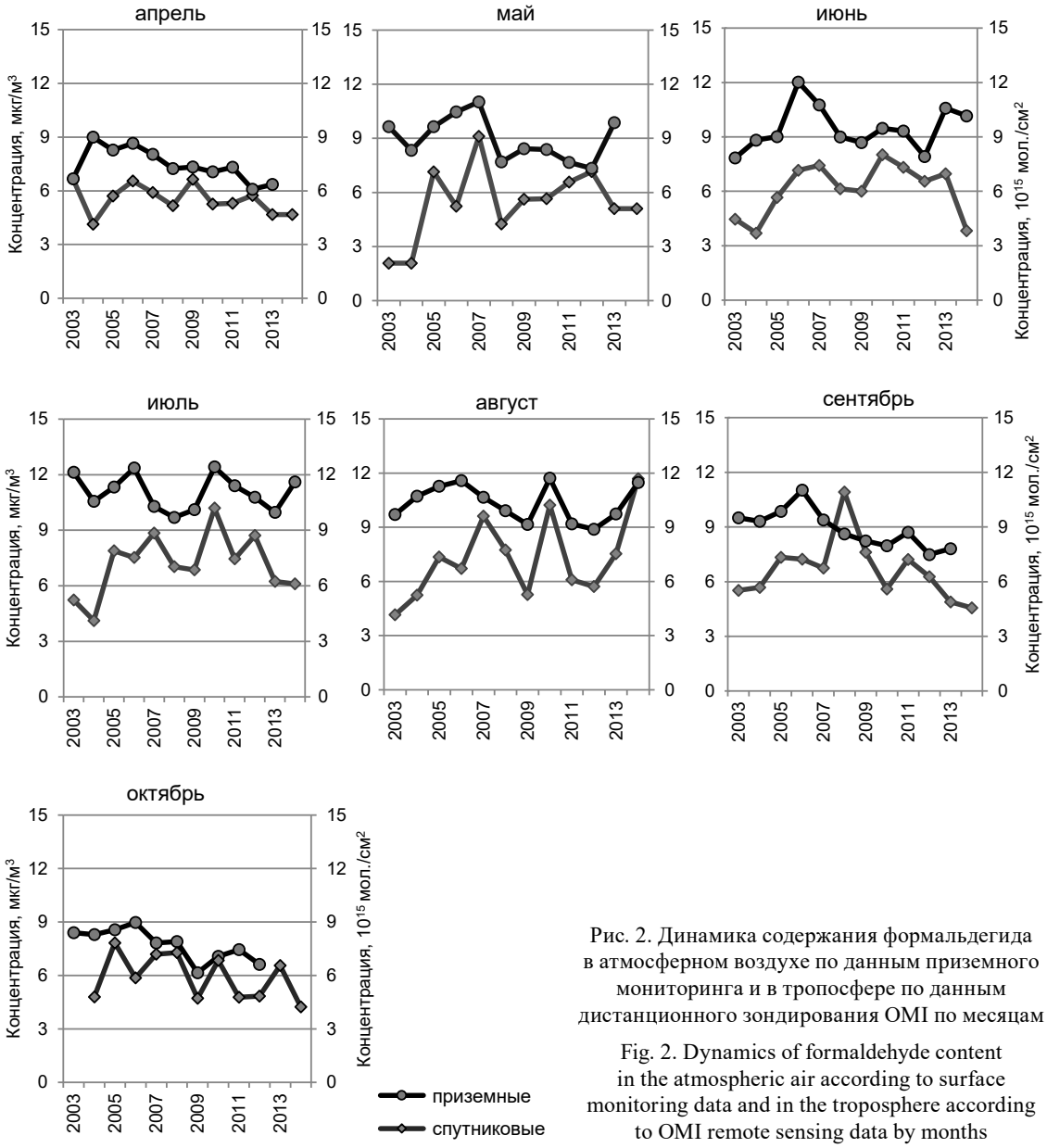


Рис. 2. Динамика содержания формальдегида в атмосферном воздухе по данным приземного мониторинга и в тропосфере по данным дистанционного зондирования OMI по месяцам

Fig. 2. Dynamics of formaldehyde content in the atmospheric air according to surface monitoring data and in the troposphere according to OMI remote sensing data by months

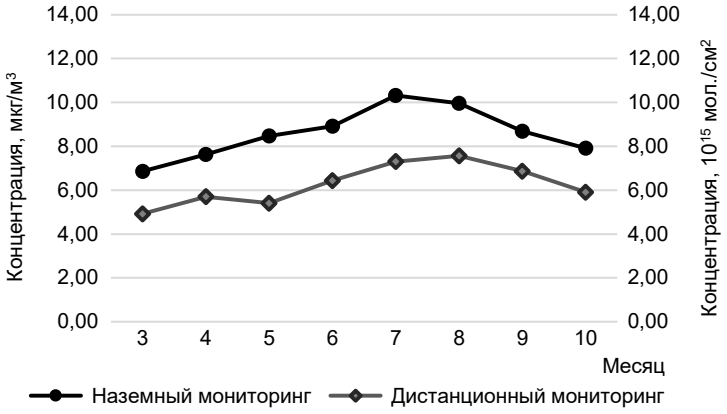


Рис. 3. Внутригодовая динамика содержания формальдегида в атмосферном воздухе по данным мониторинга и в тропосфере по данным дистанционного зондирования OMI

Fig. 3. Intra-annual dynamics of formaldehyde content in the atmospheric air according to monitoring data and in the troposphere according to OMI remote sensing data

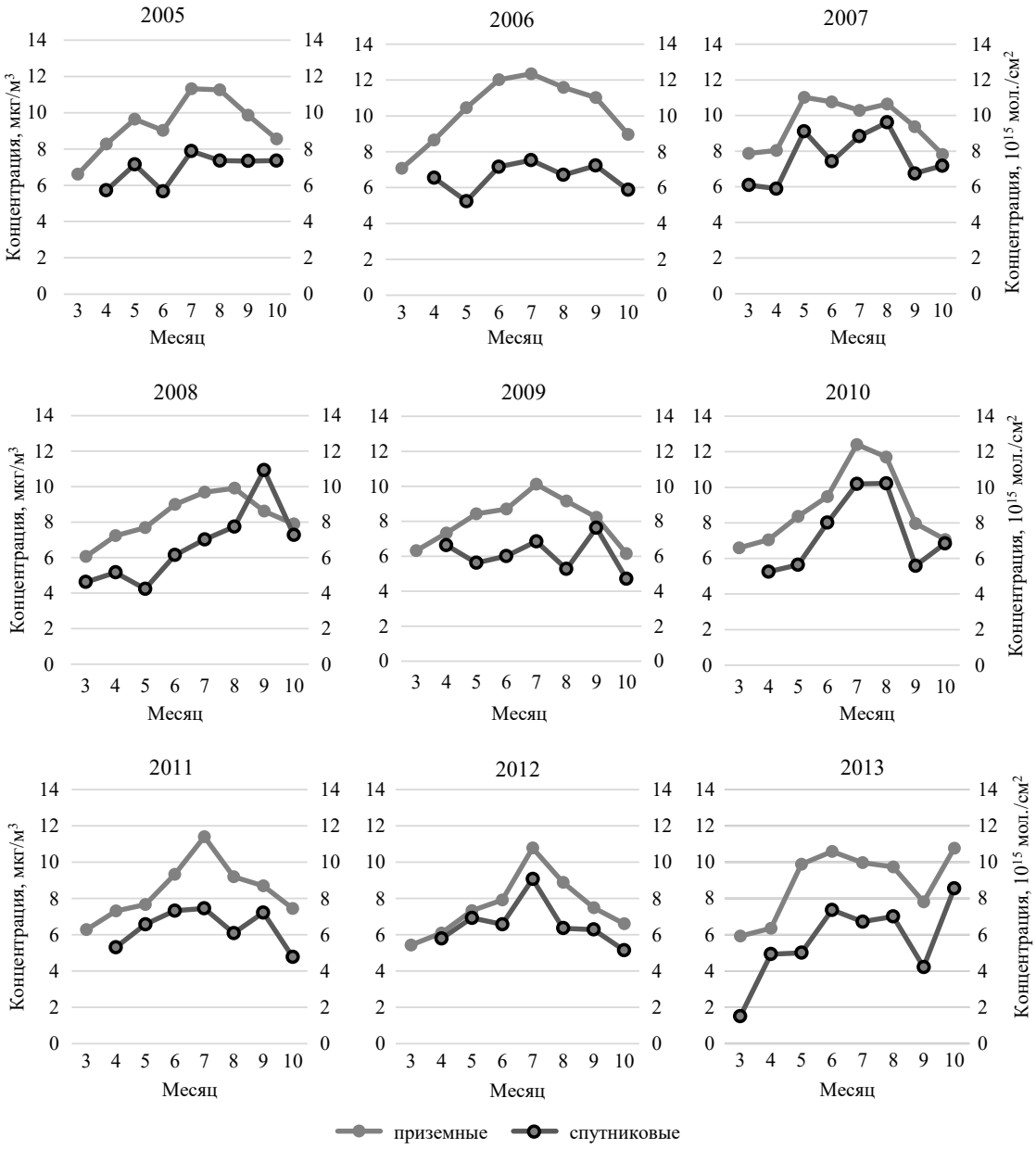


Рис. 4. Динамика среднемесячных приземных концентраций формальдегида по данным мониторинга и концентраций в тропосфере по данным спектрометра OMI в 2005–2013 гг. на территории Беларуси

Fig. 4. Dynamics of monthly average surface concentrations of formaldehyde according to monitoring data and concentrations in the troposphere according to the OMI spectrometer data in 2005–2013 on the territory of Belarus

Города Беларуси. Анализ среднегодового содержания формальдегида в атмосферном воздухе на станциях приземного мониторинга и по данным дистанционного зондирования по городам Беларуси выявил отсутствие устойчивой связи. В то же время как и в среднем по Беларуси, анализ внутригодовых изменений содержания формальдегида в атмосферном воздухе на станциях мониторинга и по данным дистанционного зондирования по городам Беларуси за период исследования с 2003 по 2013 г. показал, что в целом корреляция положительная. Теснота связи (R^2) среднемесячных концентраций формальдегида значительно различается по городам и в некоторые годы достигает 0,95.

В отдельные годы наблюдалась связь среднемесячного содержания формальдегида в атмосферном воздухе на станциях мониторинга и по данным дистанционного зондирования по городам Беларуси практически по всем городам. В наибольшей степени это выражено для 2010 и 2013 гг. (в 10 и 11 из 14 исследованных городов соответственно). Наиболее устойчивая связь среднемесячного содержания формальдегида в атмосферном воздухе на станциях мониторинга и по данным

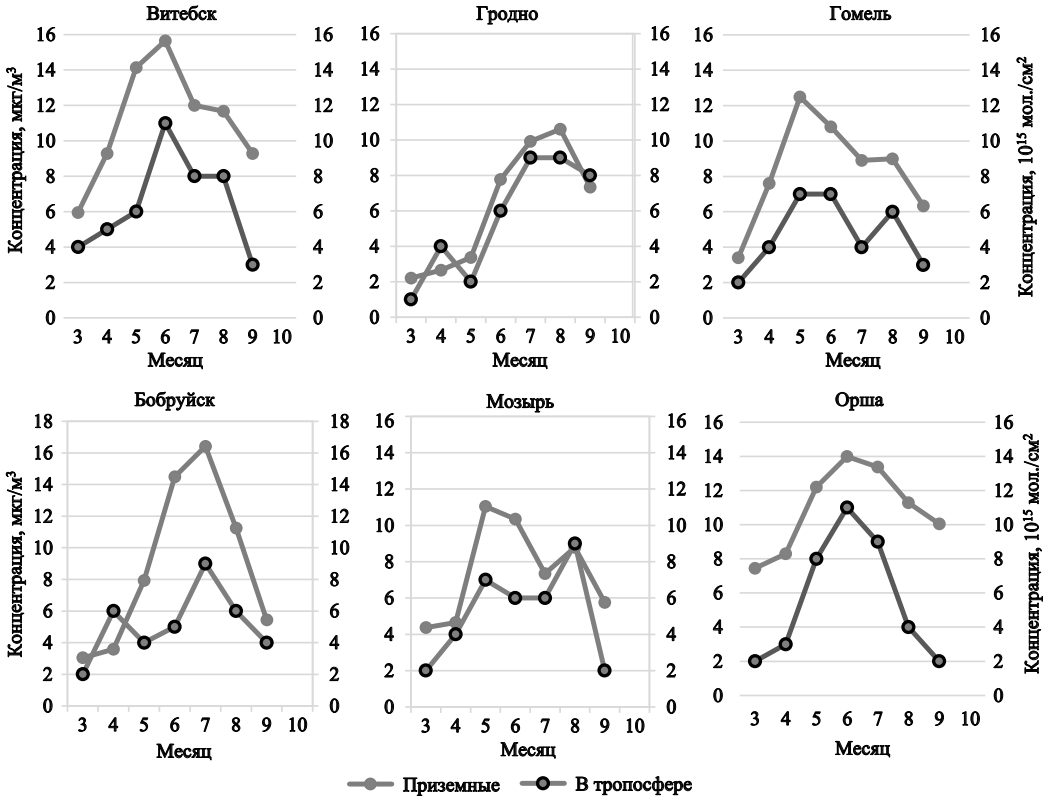


Рис. 5. Внутригодовая динамика содержания формальдегида по данным наземного мониторинга и дистанционного зондирования OMI в городах Витебске, Гродно, Гомеле, Бобруйске, Мозыре и Орше

Fig. 5. Intra-annual dynamics of formaldehyde content according to ground-based monitoring and remote sensing OMI in the cities of Vitebsk, Grodno, Gomel, Bobruisk, Mozyr and Orsha

дистанционного зондирования наблюдалась в Бресте, Витебске, Минске, Речице и Орше (по количеству лет). Наиболее высокие коэффициенты корреляции получены для Речицы (R^2 = 0,95 в 2010 г.), Орши (R^2 = 0,87 в 2011 г. и 0,83 в 2013 г.), Гомеля (R^2 = 0,87 в 2013 г.) и Гродно (R^2 = 0,88 в 2013 г.)

На рис. 5 представлена внутригодовая динамика содержания формальдегида в городах с наибольшим статистическим соответствием данных измерений приземных концентраций формальдегида и его тропосферного содержания по спутниковым данным (R^2 от 0,50 до 0,88) в 2013 г. (последний год с наиболее полным рядом данных о содержании формальдегида в приземном слое атмосферы).

Выводы. Результаты анализа показали, что тропосферное содержание формальдегида над большей частью территории Беларуси за 2003–2016 гг. имело весьма неравномерное пространственное распределение. Очагами повышенных концентраций являются главным образом крупные города. Прослеживается изменение содержания формальдегида в направлении преобладающего атмосферного переноса, для всех рассмотренных месяцев наблюдается сокращение концентраций в направлении с юго-запада на северо-восток.

Содержание формальдегида над территорией Беларуси за период исследования находилось в диапазоне до $30{,}8\times10^{15}$ мол./см^2 и в среднем составило $6{,}49\times10^{15}$ мол./см^2. В большинстве полученных значений (84,1 %) концентрации формальдегида фиксировались в пределах $2{,}0–10{,}0\times10^{15}$ мол./см^2 и только 0,6 % превысили $15{,}0\times10^{15}$ мол./см^2.

Среднегодовое содержание формальдегида в тропосфере (осредненное по всей территории) характеризуется неустойчивым ростом за рассматриваемый период исследования. Среднегодовые концентрации формальдегида над территорией Беларуси за этот период варьировали от $4{,}7\times10^{15}$ мол./см^2 до $7{,}8\times10^{15}$ мол./см^2, среднемесячные концентрации – от 2,1 до 12,2 $\times10^{15}$ мол./см^2. Хорошо выражен сезонный ход тропосферного содержания формальдегида; наиболее высокие среднемесячные концентрации, как и для приземных значений, чаще всего фиксируются в июле и августе. Анализ динамики среднегодового содержания формальдегида в атмосферном воздухе в целом для Беларуси по данным наземного мониторинга и дистанционного зондирования выявил сходство тенденций

этих показателей для большей части временного интервала. Анализ внутригодовой динамики содержания формальдегида в приземном слое и в столбе тропосферы свидетельствует о наличии общих тенденций как в целом для Беларуси, так и по отдельным городам. Наиболее четкая связь приземных концентраций формальдегида и содержания в тропосфере по спутниковым данным прослеживается в летние месяцы. В целом корреляция положительная; теснота связи (R^2) между приземной концентрацией формальдегида и содержанием в колонне достигает в некоторые годы 0,86.

Анализ показал, что определение концентрации формальдегида пока невозможно при наличии снежного покрова и высоких баллах облачности. Тем не менее спутниковые данные позволяют установить основные тенденции изменения содержания газа в тропосфере, а удовлетворительное статистическое соответствие данных измерений приземных концентраций формальдегида и его тропосферного содержания делает возможным использовать результаты спутниковых измерений в дальнейших исследованиях. Поскольку размерность результатов наблюдений содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе, в том числе и формальдегида, с помощью традиционных методов и систем дистанционного зондирования различна (мкг/м^3 и мол./см^2), и приведение их к одной размерности затруднительно, целесообразно использование данных дистанционных измерений в дополнение к наземным, что позволяет более полно выявить особенности пространственной структуры полей загрязнения атмосферного воздуха, многолетнего и внутригодового хода содержания загрязняющих веществ.

Благодарности. Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований «Природопользование и экология», подпрограммы «Природные ресурсы и экологическая безопасность»; № госрегистрации 20160130 (2016–2018); № госрегистрации 20192480 (2019–2020).

Acknowledgements. The study has been performed within The State Program of Scientific Research «Nature management and ecology», subprogram «Natural resources and environmental safety»; state registration no. 20160130 (2016–2018); state registration no. 20192480 (2019–2020).

Список использованных источников

1. Национальная система мониторинга окружающей среды Республики Беларусь. Мониторинг атмосферного воздуха. Архив результатов наблюдений за 2005–2015 гг. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.nsmos.by/content/173.html. – Дата доступа: 24.04.2021.

2. Нормативы предельно-допустимых концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе и ориентировочно-безопасных уровней воздействия загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных пунктов и мест массового отдыха населения [Электронный ресурс]: пост. Мин-ва здравоохранения РБ, 08.11.2016, № 113 // База нормативных правовых актов Министерства здравоохранения РБ. – Режим доступа: http://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2016/02/Постановление-МЗ-РБ-от-08.11.2016-№-113.pdf. – Дата доступа: 10.10.2021.

3. Assessment report on formaldehyde for developing ambient air quality objectives. Edmonton: Alberta Environment, 2004. – 112 p. https://doi.org/10.5962/bhl.title.102043

4. Какарека, С. В. Формальдегид в атмосферном воздухе городов / С. В. Какарека // Изв. РАН. Сер. Географическая. – 2012. – № 4. – С. 104–111.

5. Безуглая, Э. Ю. Воздух городов и его изменения / Э. Ю. Безуглая, Н. В. Смирнова. – СПб.: Астерион, 2008. – 254 с.

6. Кокош, Ю. Г. Сезонная динамика содержания формальдегида в атмосферном воздухе городов Беларуси / Ю. Г. Кокош, С. В. Какарека // Природопользование. – 2019. – № 1. – С. 28–36.

7. Какарека, С. В. Многолетняя динамика содержания формальдегида в атмосферном воздухе городов Беларуси / С. В. Какарека, Ю. Г. Кокош // Природопользование : сб. науч. тр. / Институт природопользования НАН Беларуси ; редкол.: А. К. Карабанов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2013. – Вып. 23. – С. 31–39.

8. Оценка состояния экосистемы на основе данных дистанционного зондирования атмосферы / Ф. П. Капсаргин [и др.] // Сибир. аэрокосм. журн. – 2012. – № 6 (46). – С. 73–77.

9. Satellite data of atmospheric pollution for U.S. air quality applications: Examples of applications, summary of data end-user resources, answers to FAQs, and common mistakes to avoid / B. N. Duncan [et al.] // Atmospheric Environment. – 2014. – Vol. 94. – P. 647–662. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.061

10. Twelve years of global observations of formaldehyde in the troposphere using GOME and SCIAMACHY sensors / J.-F. De Smedt [et al.] // Atmos. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 8. – P. 4947–4963. https://doi.org/10.5194/acp-8-4947-2008

11. The ozone monitoring instrument. IEEE Trans / P. F. Levelt [et. al.] // Geosci. Remote Sens. – 2006. – Vol. 44, N 5. – P. 1092–1101. https://doi.org/10.1109/TGRS.2006.872333

12. OMI Algorithm Theoretical – Basis Document / ed. K. Chance. – OMI, 2002. – Vol. IV: OMI Trace Gas Algorithms. – 78 c.

13. TEMIS – Tropospheric Emission Monitoring Internet Service [Electronic source]. – Mode of Access: http://www.temis.nl/index.php. – Date of Access: 20.04.2018.

14. Space-based formaldehyde measurements as constraints on volatile organic compound emissions in East and South Asia / T.-M. Fu [et al.] // J. Geophys. Res. – 2007. – Vol. 112, N D6. – P. 1–15. https://doi.org/10.1029/2006JD007853

15. Diurnal, seasonal and long-term variationsof global formaldehyde columns inferred from combined OMI and GOME-2 observations / De Smedt J.-F. [et al.]/ / Atmospheric Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 15, № 21. – P. 12519–12545. https://doi.org/10.5194/acp-15-12519-2015

16. Sitnov, S. A. Formaldehyde and nitrogen dioxide in the atmosphere during summer weather extremes and wildfires in European Russia in 2010 and Western Siberia in 2012 / S. A. Sitnov, I. I. Mokhov // International Journal of Remote Sensing. – 2017. – Vol. 38, N 14. – P. 4086–4106. https://doi.org/10.1080/01431161.2017.1312618.

17. Ситнов, С. А. Недельная цикличность содержания CH_2O и NO_2 в атмосфере российских регионов (по спутниковым данным) [Электронный ресурс] / С. А. Ситнов, И. И. Мохов. – 2017. Режим доступа: https://www.researchgate.net/publication/322420770_Nedelnaa_ciklicnost_soderzania_CH2O_i_NO2_v_atmosfere_rossijskih_regionov_po_sputnikovym_dannym. – Дата доступа: 06.12.2018.

References

1. *National Environmental Monitoring System of the Republic of Belarus. Monitoring of atmospheric air. Archive of observation results for 2005–2015*. Available at: https://www.nsmos.by/content/173.html (accessed 24 April 2021) (in Russian).

2. Norms of maximum permissible concentrations of pollutants in the atmospheric air and approximately safe levels of exposure to pollutants in the atmospheric air of settlements and places of mass recreation of the population: Decree of the Ministry of Health of the Republic of Belarus, 08.11.2016, No. 113. *Base of regulatory legal acts of the Ministry of Health of the Republic of Belarus*. Available at: http://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2016/02/Postanovleniye-MZ-RB-ot-08.11.2016-№-113.pdf/ (accessed 10 October 2021 (in Russian).

3. *Assessment report on formaldehyde for developing ambient air quality objectives*. Edmonton: Alberta Environment, 2004. 112 p. https://doi.org/10.5962/bhl.title.102043

4. Kakareka S. V. Formaldehyde in urban air. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Geograficheskaya,* 2012, no. 5, pp. 82–89 (in Russian).

5. Bezuglaya E. Y, Smirnova N. V. *Air of cities and its changes*. St. Petersburg, Asterion Publ., 2008. 254 p. (in Russian).

6. Kokosh Y. G., Kakareka S. V. Seasonal dynamics of formaldehyde concentrations in atmospheric air of Belarusian cities. *Prirodopol'zovaniye = Nature management*, 2019, no. 1, pp. 28–36 (in Russian).

7. Kakareka S. V., Kokosh Yu. G. *The long-term dynamics of formaldehyde content in the atmospheric air of the cities of Belarus. Prirodopol'zovaniye: sb. nauch. tr.* [Nature management: a collection of articles]. Minsk, 2013, vol. 23, pp. 31–39 (in Russian).

8. Kapsargin F. P., Kashkin V. B., Simonov K. V., Zuev D. V. Assessment of ecosystem based on remote sensing of the atmosphere. *Sibirskii aerokosmicheskii zhurnal = Siberian Aerospace Journal*, 2012, no. 6 (46), pp. 73–77 (in Russian).

9. Duncan B. N., Prados A. I., Lamsal L. N., Liu Y., Streets D. G., Gupta P., Hilsenrath E., Kahn R. A., Nielsen J. E., Beyersdorf A. J. , Burton S. P., Fiore A. M., Fishman J., Henze D. K., Hostetler C. A., Krotkov N. A., Lee P., Lin M., Pawson S., Pfister G., Pickering K. E., Pierce R. B., Yoshida Y., Ziemba L. D. Satellite data of atmospheric pollution for U.S. air quality applications: Examples of applications, summary of data end-user resources, answers to FAQs, and common mistakes to avoid. *Atmospheric Environment*, 2014, vol. 94, pp. 647–662. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.05.061

10. De Smedt I., Müller J.-F., Stavrakou T., van der A R., Eskes H., Van Roozendael M. Twelve years of global observations of formaldehyde in the troposphere using GOME and SCIAMACHY sensors. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, vol. 8, pp. 4947–4963. https://doi.org/10.5194/acp-8-4947-2008

11. Levelt, P., Oord, G. H. J., Dobber M., Mälkki Anssi, Visser, Harm, Vries, Johan, Stammes, Piet, Lundell, Jens, Saari, Heikki. The Ozone Monitoring Instrument. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing,* 2006, vol. 44, no. 5, pp. 1093–1101. https://doi.org/10.1109/TGRS.2006.872333

12. Chance K. (ed.). *OMI Algorithm Theoretical – Basis Document. Vol. IV: OMI Trace Gas Algorithms*. OMI, 2002. 78 c.

13. *TEMIS – Tropospheric Emission Monitoring Internet Service*. Available at: http://www.temis.nl/index.php (accessed 20 April 2018).

14. Fu T.-M., Jacob D. J., Palmer P. I., Chance K., Wang Y. X., Barletta B., Blake D. R., Stanton J. C., Pilling M. J. Space-based formaldehyde measurements as constraints on volatile organic compound emissions in East and South Asia. *Journal of Geophysical Research,* 2007, vol. 112, no. D6. https://doi.org/10.1029/2006JD007853

15. DeSmedt I., Stavrakou T., Hendrick F., Danckaert T., Vlemmix T., Pinardi G., Theys N., Lerot C., Gielen C., Vigouroux C., Hermans C., Fayt C., Veefkind P., Müller J. F., Van Roozendael M. *Diurnal,* seasonal and long-term variations of global formaldehyde columns inferred from combined OMI and GOME-2 observations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol. 15, no. 21, pp. 12519–12545. https://doi.org/10.5194/acp-15-12519-2015

16. Sitnov S. A., Mokhov I. I. Formaldehyde and nitrogen dioxide in the atmosphere during summer weather extremes and wild-fires in European Russia in 2010 and Western Siberia in 2012. *International Journal of Remote Sensing*, 2017, vol. 38, no. 14, pp. 4086–4106. https://doi.org/10.1080/01431161.2017.1312618

17. Sitnov S. A., Mokhov I. I. *Weekly cyclicity of CH2O and NO2 content in the atmosphere of Russian regions (according to satellite data).* 2017. Available at: https://www.researchgate.net/publication/322420770_Nedelnaa_ciklicnost_soderzania_CH_2O_i_NO_2_v_atmosfere_rossijskih_regionov_po_sputnikovym_dannym (accessed 6 December 2018). (in Russian).

Информация об авторах

Кокош Юлия Геннадьевна – канд. географ. наук, ст. науч. сотрудник. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: y-kokosh@mail.ru

Какарека Сергей Витальевич – д-р техн. наук, профессор, зав. лаб. Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sk001@yandex.ru

Information about the authors

Kokosh Yuliya G. – Ph. D. (Geography), Senior Researcher. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Skoriny str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: y-kokosh@mail.ru

Kakareka Sergey V. – D. Sc. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory. Institute for Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Skoriny str., 220076, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sk001@yandex.ru