

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

# ВЕСЦІ

## НАЦЫЯНАЛЬнай

### АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2024. Т. 60, № 1

# ИЗВЕСТИЯ

## НАЦИОНАЛЬНОЙ

### АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2024. Т. 60, № 1

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

**Алексей Валентинович Труханов** – Отделение химии и наук о Земле  
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
- Н. И. Минич** (ведущий редактор журнала) – Издательский дом «Беларуская навука», Минск, Беларусь
- В. Е. Агабеков** – Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
- М. В. Артемьев** – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**М. А. Богдасаров** – Брестский государственный университет имени А. С. Пушкина, Брест, Беларусь  
**И. В. Войтов** – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь  
**А. И. Иванец** – Министерство образования Республики Беларусь, Минск, Беларусь  
**С. В. Какарека** – Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**Е. Н. Калинин** – Институт биорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**А. И. Кулак** – Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. Г. Левашкевич** – Отделение химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**И. А. Левицкий** – Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь  
**В. И. Поткин** – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**Д. В. Свиридов** – Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
**С. А. Усанов** – Институт биорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. А. Хрипач** – Институт биорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**В. В. Шманай** – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
**А. В. Янцевич** – Институт биорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

#### Редакционный совет

**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, Россия  
**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. 2024. Том 60, № 1.

*Выходит на русском, белорусском и английском языках*

---

Редактор *Н. И. Минич*

Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 09.02.2024. Выход в свет 28.02.2024. Формат 60×84<sup>1/8</sup>. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 50 экз. Заказ 26.

Цена: индивидуальная подписка – 13,34 руб., ведомственная подписка – 31,28 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, 220084, г. Минск, Республика Беларусь

© РУП «Издательский дом «Беларуская навука»,  
Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2024

# PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

---

CHEMICAL SERIES, 2024, vol. 60, no. 1

---

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)*

## Editor-in-Chief

**Aleksey V. Trukhanov** – Department of Chemistry and Earth Science of the National Academy of Sciences  
of Belarus, Minsk, Belarus

## Editorial board

- Alexandr V. Bilyukevich** (*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
- Natallia I. Minich** (*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
- Mikhail V. Artemyev** – Belarusian State University, Minsk, Belarus
- Maksim A. Bogdasarov** – Brest State A. S. Pushkin University, Brest, Belarus
- Igor V. Voitov** – Belarusian State University of Technology, Minsk, Belarus
- Andrei I. Ivanets** – Ministry of Education of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus
- Sergey B. Kakareka** – Institute of Nature Management 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
- Anatoly I. Kulak** – Institute of General and Inorganic 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 A. Levitsky** – Belarusian State University of Technology, 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  
**Sergey A. Usanov** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Vladimir A. Khripach** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Vadim V. Shmanai** – Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
**Aleksey V. Yantsevich** – Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Science 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, Warszawa, 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, 2024, vol. 60, no. 1.

*Printed in Russian, Belarusian and English languages*

---

Editor *N. I. Minich*  
Computer imposition *L. I. Kudzerko*

It is sent of the press 09.02.2024. Appearance 28.02.2024. Format 60×84<sup>1</sup>/<sub>8</sub>. Offset paper.  
The press digital. Printed pages 10,23. Publisher's signatures 11,3. Circulation 50 copies. Order 26.  
Price: individual subscription – 13,34 byn., departmental subscription – 31,28 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, 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",  
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2024

## ЗМЕСТ

### НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Походина Т. А., Кулинич Н. В., Комарь В. В., Смирнова О. Ю., Крутько Н. П.** Анतिकоррозионная стойкость покрытий на основе порошковых эпоксидных красок, содержащих модификаторы ..... 7

### АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

- Жилко В. В., Нехань Н. В.** Применение катионного красителя пиронина G (Y) для количественных фотометрического и флуориметрического определения высших карбоновых кислот в молочных продуктах с использованием экстракции ..... 18

### АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Дикусар Е. А., Акишина Е. А., Стёпин С. Г., Филиппович Л. Н., Богданова Н. В., Шахаб С. Н., Поткин В. И.** Новые производные атофана (2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты)..... 27

### БІААРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Ламекина Ю. П., Северинчик Т. П., Улащик Е. А., Ахламёнок Т. П., Борищук П. Ю., Ронищенко Б. В., Шманай В. В.** Синтез тиолсодержащих ДНК-олигонуклетидов с использованием фосфорамидитного реагента на основе *транс*-4-гидрокси-*L*-пролинола ..... 36

### ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ

- Боймирзаев А. С., Бердимбетова Г. Е., Карлыбаева Б. П.** Эксклюзионная жидкостная хроматография карбоксиметилхитина и карбоксиметилхитозана из рачков *Artemia Parthenogenetica* Аральского моря..... 45

### ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

- Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Мохорт М. С., Бышик А. А.** Исследование реологических свойств аммонизированных суспензий в системе  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ ..... 53
- Лукша О. В., Белоус Н. Х., Родцевич С. П., Чернецкая В. М.** Гидрофобизация мелкозернистых порландцементных бетонов отработанными фильтрующими и отбельными порошками ..... 63
- Попов Р. Ю., Богдан Е. О., Сергеевич О. А., Дятлова Е. М.** Влияние цинксодержащих соединений на свойства керамических материалов, полученных на основе системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ..... 73
- Сапсалёв Д. В., Мельникова Г. Б., Аксюциц А. В., Толстая Т. Н., Котов Д. А., Чижик С. А.** Сенсорные слои полиметилметакрилата для емкостных датчиков анализа содержания катионов тяжелых металлов в воде... 81

## CONTENTS

### INORGANIC CHEMISTRY

- Pochodina T. A., Kulinich N. V., Komar V. V., Smirnova O. Yu., Krutko N. P.** Anti-corrosion resistance of coatings based on powder epoxy paints containing modifiers..... 7

### ANALYTICAL CHEMISTRY

- Zhylko V. U., Nekhan N. V.** Application of cationic dye pyronin G (Y) for quantitative photometric and fluorimetric determination of higher carboxylic acids in dairy products using extraction ..... 18

### ORGANIC CHEMISTRY

- Dikusar E. A., Akishina E. A., Stepin S. G., Filippovich L. N., Bogdanova N. V., Shahab S. N., Potkin V. I.** Novel derivatives of atophan (2-phenylquinoline-4-carboxic acid)..... 27

### BIOORGANIC CHEMISTRY

- Lamekina Y. P., Seviarynychuk T. P., Ulashchik E. A., Akhlamionok T. P., Baryshchuk P. Y., Ranishenka B. V., Shmanai V. V.** Synthesis of thiol-containing DNA-oligonucleotides using a phosphoramidite reagent based on *trans*-4-hydroxy-*L*-prolinol..... 36

### POLYMER CHEMISTRY

- Boymirzaev A. S., Berdimbetova G. E., Karlybaeva B. P.** Exclusion liquid chromatography of carboxymethyl-chitin and carboxymethylchitosan from crustacean *Artemia Parthenogenetica* of the Aral Sea ..... 45

### TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

- Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A.** Investigation of rheological properties of ammonized suspensions in the  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  system ..... 53
- Luksha O. V., Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Chernetskaya V. M.** Hydrophobization of fine-grained portland cement concrete with spent filtering and bleaching powders..... 63
- Popov R. Yu., Bogdan E. O., Sergievich O. A., Dyatlova E. M.** Influence of zinc-containing compounds on the properties of ceramic materials based on the  $\text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system..... 73
- Sapsaliou D. V., Melnikova G. B., Aksiuchyts A. V., Tolstaya T. N., Kotov D. A., Chizhik S. A.** Sensory layers of poly(methyl metacrylate) for capacitive sensors for analysis of the content of heavy metal cations in water..... 81

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

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**INORGANIC CHEMISTRY**

УДК 678.7:667.6  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-7-17>

Поступила в редакцию 11.01.2023  
Received 11.01.2023

**Т. А. Походина<sup>1</sup>, Н. В. Кулинич<sup>1</sup>, В. В. Комар<sup>1</sup>,  
О. Ю. Смирнова<sup>2</sup>, Н. П. Крутько<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**АНТИКОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
ПОРОШКОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ КРАСОК, СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРЫ**

**Аннотация.** Исследована коррозионная стойкость покрытий (толщина 70 мкм) на основе порошковых эпоксидных красок, модифицированных алифатическим амином или смесью антикоррозионных пигментов (АКП), к действию раствора хлорида натрия (NaCl) и солевому туману. Показано, что с ростом молекулярной массы исходного эпоксидного олигомера, а также при введении в состав красок хемосорбирующегося алифатического амина, содержащего полярные группы, наблюдается снижение проницаемости раствора NaCl в материал покрытий. Установлено, что наблюдаемые изменения свойств покрытий обусловлены формированием пространственной структуры полимера с различной частотой поперечных связей. Показано, что введение в состав красок смеси АКП обеспечивает существенное повышение защитных свойств покрытий и высокую сохранность физико-механических свойств в сравнении с базовыми составами. За 9 000 ч испытаний в растворе NaCl прочностные характеристики покрытий снижаются примерно на 10–12 % от исходных. На основе результатов испытаний покрытий к действию соляного тумана показана возможность применения разработанных эпоксидных порошковых красок для эксплуатации в средах высокой атмосферно-коррозионной категории – С 5–1, включая нанесение покрытий непосредственно на металлическую поверхность (Direct to metal) без многостадийной подготовки поверхности металла для окрашивания.

**Ключевые слова:** порошковые эпоксидные краски, эпоксидный олигомер, тангенс угла диэлектрических потерь, структура, антикоррозионные свойства

**Для цитирования.** Антикоррозионная стойкость покрытий на основе порошковых эпоксидных красок, содержащих модификаторы / Т. А. Походина [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 7–17. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-7-17>

**T. A. Pochodina<sup>1</sup>, N. V. Kulinich<sup>1</sup>, V. V. Komar<sup>1</sup>, O. Yu. Smirnova<sup>2</sup>, N. P. Krutko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
<sup>2</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus

**ANTI-CORROSION RESISTANCE OF COATINGS BASED ON POWDER EPOXY  
PAINTS CONTAINING MODIFIERS**

**Abstract.** The corrosion resistance of coatings (thickness 70 μm) based on epoxy powder paints modified with aliphatic amine or a mixture of anticorrosive pigments to the action of sodium chloride solution and salt spray has been studied. It is showed that with the increase of molecular weight of initial epoxy oligomer and also at the incorporation of chemisorbing aliphatic amine, containing polar groups, to the decrease in the permeability of the sodium chloride solution into the coating material is observed. It has been established that the observed changes in the properties of the coatings are due to the formation of a spatial structure of the polymer with different cross-link frequencies. It is shown that the introduction of a mixture of anti-corrosion pigments into the composition of paints provides a significant increase in the protective properties of coatings and a high preservation of the physical and mechanical properties of coatings in comparison with the base compositions. For 9000 hours of testing in a sodium chloride solution, the strength characteristics of the coatings decrease by about 10–12 % from the original ones. Based on the results of tests of coatings to the action of salt spray, the possibility of using the developed epoxy powder paints for operation in environments of a high atmospheric-corrosive category – C 5–1, including the application of coatings directly on a metal surface (Direct to metal) without multi-stage preparation of the metal surface for painting, is shown.

**Keywords:** polyepoxy powder paints, epoxy oligomer, dielectric loss tangent, structure, anticorrosive properties

**For citation.** Pochodina T. A., Kulinich N. V., Komar V. V., Smirnova O. Yu., Krutko N. P. Anti-corrosion resistance of coatings based on powder epoxy paints containing modifiers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 7–17 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-7-17>

**Введение.** Разработка средств защиты металлов от коррозии – применение покрытий на основе лакокрасочных материалов – одна из важнейших научно-технических и экономических задач современного материаловедения. Покрытия на основе порошковых лакокрасочных материалов (в сравнении с традиционными красками) обладают более высокими физико-механическими показателями и имеют значительно более высокий ресурс работы вследствие отсутствия в их составе растворителей. Среди широкого ассортимента термореактивных порошковых лакокрасочных материалов покрытия на основе эпоксидных олигомеров отличаются высокими физико-механическими и диэлектрическими характеристиками, стойкостью к воздействию агрессивных сред, высокой адгезионной прочностью к различным подложкам.

Как известно, минеральные пигменты и наполнители позволяют регулировать некоторые свойства композиционных полимерных материалов: деформационно-прочностные, изолирующие противокоррозионные свойства, адгезионную прочность [1]. Метод повышения защитных свойств лакокрасочных покрытий посредством модифицирования их АКП находит широкое применение для противокоррозионной защиты металлов. Способность пигментов тормозить коррозионный процесс на границе металл–покрытие обусловлена торможением анодного или катодного либо одновременно обоих процессов электрохимической коррозии. Механизм противокоррозионного действия пигментов, как правило, включает целый ряд процессов, связанных с воздействием на анодный процесс или смещением потенциала в область катодной защиты, смещением рН в щелочную область, образованием оксидных пленок и ингибирующих комплексов, изменением диффузионных характеристик покрытий и т. д. [2]. В зависимости от химического состава и физических свойств лакокрасочное покрытие может выполнять роль диффузионного барьера, пассиватора или протектора. При этом защитные свойства покрытий определяются не только пассивирующими свойствами пигментов, входящих в состав покрытия, но и структурными параметрами полимерной пленки, а также адгезионной прочностью покрытия.

Цель настоящего исследования – изучение противокоррозионной стойкости покрытий на основе порошковых эпоксидных красок, модифицированных алифатическим амином или смесью АКП, к действию раствора NaCl и солевого тумана.

**Материалы и методы.** В качестве пленкообразователей использовали твердые эпоксидные олигомеры (ЭО) с эпоксидным весовым эквивалентом (EEW) 800–900 и 860–930 г/моль различных производителей (SIR INDUSTRIALE, OLIN Corporation), наполнители – смесь диоксида титана с микробаритом (базовые составы красок), модификаторы – алифатический амин (АМ) и смесь экологически чистых (не содержащих соединений тяжелых металлов) антикоррозионных пигментов АКП-1 и АКП-2 на основе фосфата цинка (ФЦ) и пигмента основного характера (ОП) с различным содержанием кристаллизационной воды: АКП-1 – 19,5 % и АКП-2 – 14 %. Для отверждения покрытий использовали смесь дициандиамида с ускорителем. Реакционная способность данного отвердителя зависит от характера распределения его в композиции и оптимальна при получении композиций методом экструзионного смешения в расплаве. В этой связи порошковые композиции получали методом экструзионного смешения в расплаве с использованием двухшнекового экструдера. После экструдирования сплав измельчали на мельнице тонкого помола с циклоном и просеивателем, позволяющим получать заданный гранулометрический состав краски. Характеристики исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Формирование покрытий осуществляли методом электростатического напыления на пластины из стали марки Ст3. Величину гель-фракции определяли экстрагированием ацетоном растворимой части свободных пленок в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Время гелеобразования измеряли на приборе гель-тестер GT-16 (Coesfeld Materialtest, Германия) по стандарту ГОСТ ИСО 8130.6.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов

Table 1. Characteristics of the studied samples

№ образца	Характеристики эпоксидного олигомера		Характеристика образца	Условия отверждения, град/мин	Величина гель-фракции, %
	Марка смолы / производитель	EEW, г/моль			
1	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав	130/20	96
2	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав + модификатор АМ (0,04 %)	130/20	97
3	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав + смесь АКП-1 (10 %) при соотношении компонентов – ФЦ : ОП = 1 : 0,6	130/20 160/15	76 91
4	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав + смесь АКП-2 (12 %), при соотношении компонентов – ФЦ : ОП = 1 : 0,4	130/20 160/15	84 94
5	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав + АКП-2 (8 %), при соотношении компонентов – ФЦ : ОП = 1 : 0,4	150/20 160/20	89 95
6	D.E.R.664UE / OLIN Corporation	860–930	базовый состав	130/20	96
7	D.E.R.664UE / OLIN Corporation	860–930	базовый состав + модификатор АМ (0,04 %)	130/20	97
8	D.E.R.664UE / OLIN Corporation	860–930	базовый состав + АКП-1 (10 %), при соотношении компонентов – ФЦ : ОП = 1 : 0,6	130/20 160/15	84 93

Теплостойкость и соответственно плотность сшивки сетчатой структуры полимера оценивали диэлектрическим методом по температурным зависимостям тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) отвержденных покрытий. Характеристикой теплостойкости материала служила температура размягчения, которую определяли в точке пересечения касательных, проведенных к кривой температурной зависимости на участке подъема величины  $\text{tg}\delta$  на кривых  $\text{tg}\delta = f(T)$ . Измерения тангенса угла диэлектрических потерь покрытий проводили на плоских образцах в соответствии с ГОСТ 22372 с применением трехэлектродной системы (измерительный, высоковольтный и охранный электроды) с использованием измерителя иммитанса E7-14 при частоте 1кГц. Для оценки температур размягчения использовали средние значения из результатов пяти параллельных измерений  $\text{tg}\delta$ .

В качестве модельной агрессивной среды использовали 3%-й раствор NaCl. Испытания защитных свойств покрытий проводили весовым методом при погружении покрытий в раствор электролита.

Коэффициенты диффузии  $D$  рассчитывали по кинетическим кривым солепоглощения (за 1 000 ч испытаний) с применением больцмановского решения уравнения второго закона Фика [3, 4]. Коэффициенты проницаемости  $P$  рассчитаны по формуле:

$$P = D \cdot S,$$

где  $P$  – коэффициент проницаемости,  $(\text{кг} \cdot \text{м}) / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $D$  – коэффициент диффузии раствора NaCl в материал покрытия,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $S$  – коэффициент сорбции раствора NaCl в покрытие,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Коэффициент сорбции раствора NaCl определяли из кинетических зависимостей сорбции:

$$S = \Delta M_t / V,$$

где  $\Delta M_t$  – количество сорбированного раствора NaCl за определенное время испытаний, равное  $t$ , кг;  $V$  – объем образца,  $\text{м}^3$ .

Оценку внешнего вида покрытий после испытаний проводили по ГОСТ 9.407, твердость покрытий по Бухгольцу – по ГОСТ 22233 на приборе Elcometer 3095, прочность на удар – по ГОСТ 4765

на приборе У-2М, адгезию – по ГОСТ 31149 методом решетчатых надрезов. Стойкость покрытий к воздействию нейтрального соляного тумана (NSS) определяли по стандарту СТБ ИСО 9227 «Испытание на коррозию в искусственной атмосфере». Тест в соляном тумане выполняли в соответствии с п. 5.2.2 NSS с использованием камеры соляного тумана Q-FOG марки ССТ 600 производства корпорации Q-Lab (США).

Испытания к действию соляного тумана проводили следующим образом: специальным резцом на покрытиях делали надрезы (шириной 0,5 мм) до металла. Образцы с надрезами помещали в камеру соляного тумана испытываемой поверхностью покрытия вверх под углом ( $20 \pm 5^\circ$ ) к вертикали. Подготовку поверхности проводили методом аморфного фосфатирования предварительно обезжиренных пластин металла (Ст3). Камера соляного тумана обеспечивала непрерывное распыление раствора NaCl с концентрацией  $50 \pm 5$  г/дм<sup>3</sup> и рН 6,5–7,2 при температуре  $35 \pm 2$  °С. Средняя скорость сбора раствора в коллекторы для горизонтально собирающей площади 80 см<sup>2</sup> составляла  $2_{-1}^{+0,5}$  мл/час, что эквивалентно  $300_{+75}^{-150}$  мг/м<sup>2</sup> · сут осадка соли. Испытания проводили при непрерывном распылении солевого раствора в течение 1 500–2 000 ч. Оценку состояния покрытий после испытаний проводили по ИСО 4628.

**Результаты и их обсуждение.** Ранее нами было установлено, что введение в состав эпоксидных композиций антикоррозионных пигментов, содержащих кристаллизационную воду, при прочих равных условиях приводит к снижению скорости процесса отверждения и сдвигу температуры максимальной скорости процесса формирования полимера в более высокотемпературную область [5].

Для выбора условий отверждения покрытий изучены время гелеобразования, растекаемость расплава, величина гель-фракции при различных термовременных режимах отверждения. На основе результатов исследования можно отметить следующее. Растекаемость расплава в большей мере зависит от типа используемого ЭО и не изменяется существенно в зависимости от температуры. С ростом температуры отверждения наблюдаются снижение времени гелеобразования и увеличение содержания нерастворимого полимера. Из сопоставления величин времени гелеобразования при 140 °С следует, что эффективность отверждения композиций на основе смолы с ЕЕW = 860–930 г/моль (образцы 6 и 7, время гелеобразования – 318 и 243 с соответственно) выше, чем композиций с ЕЕW = 800–900 г/моль (образцы 1 и 2, время гелеобразования – 369 и 320 с соответственно, номера образцов соответствуют номерам в табл. 1).

Следует отметить, что введение модификатора увеличивает эффективность отверждения композиций (образцы 2 и 7). Время гелеобразования антикоррозионных композиций зависит от содержания и типа АКП и имеет более высокие величины, чем для базовых составов. Аналогично изменяется и величина гель-фракции (содержание нерастворимого полимера) изученных композиций в зависимости от температуры. Для составов композиций, содержащих АКП, для достижения высоких величин содержания нерастворимого полимера необходимо повышение температуры отверждения до 160–170 °С (см. табл. 1). В этой связи термовременные условия отверждения покрытий были выбраны исходя из содержания нерастворимого полимера (гель-фракции), равного 91–96 %.

Как известно, композиции на основе термореактивных олигомеров приобретают технически важные свойства лишь в результате превращения в сетчатый полимер, свойства которого в значительной мере определяются структурой и плотностью (регулярностью) полимерной сетки. Величина содержания нерастворимого полимера (гель-фракция) служит характеристикой только содержания нерастворимой части сетчатого полимера, но не критерием плотности сшивки и полноты отверждения. Чувствительным параметром [6–10], характеризующим процесс отверждения полимерных композиционных материалов (плотность сшивки и полноту отверждения), являются диэлектрические свойства покрытий, в частности температурные зависимости  $\text{tg}\delta$ . Резкое увеличение  $\text{tg}\delta$  на кривых  $\text{tg}\delta = f(T)$  с повышением температуры обусловлено размягчением покрытий. Сдвиг кривых  $\text{tg}\delta = f(T)$  в сторону больших температур свидетельствует о более высокой относительной теплостойкости покрытий и более высокой плотности сшивки сетчатой структуры полимера. Авторы работ [6, 10] указывают на хорошую корреляцию между температурами размягчения  $T_p$ , определенными по кривым  $\text{tg}\delta = f(T)$  и термомеханическим кривым.

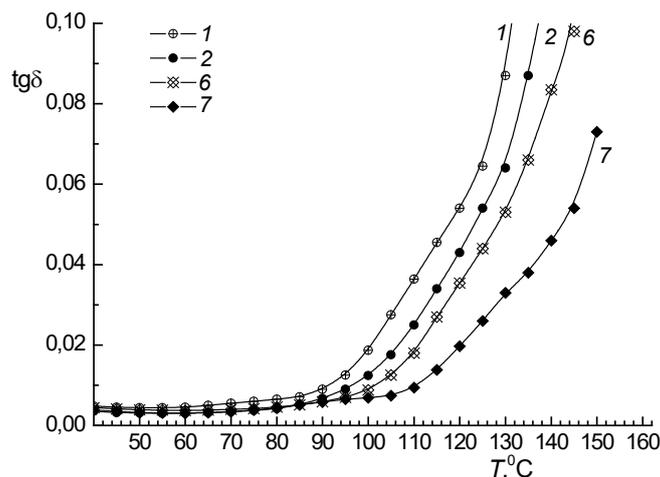


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  покрытий на основе базовых составов (кривые 1, 6) и содержащих АМ (кривые 2, 7) (номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1, температурный режим отверждения, °C/мин: 130/20)

Fig. 1. Temperature dependences of the dielectric loss angle tangent of coatings based on main composition (1, 6) and containing aliphatic amine (2, 7) (the curve numbers correspond to the numbers of the samples in Table 1, temperature mode of curing, °C/min: 130/20)

Для оценки структуры отвержденных покрытий измерены температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  покрытий, содержащих АМ (рис. 1). Как видно из данных рисунка, модификация порошковых композиций АМ приводит к увеличению  $T_p$  в сравнении с базовым составом, не содержащим АМ. При этом при прочих равных условиях молекулярные характеристики ЭО оказывают влияние на величину  $T_p$ . Покрытия на основе ЭО с большим ЕЕВ (кривые 6, 7) имеют более высокую  $T_p$  и соответственно более высокую плотность сетчатой структуры полимера, чем покрытия на основе ЭО с меньшим ЕЕВ (кривые 1, 2).

На рис. 2 приведены температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  покрытий, содержащих АКП. Из сопоставления кривых следует, что температуры размягчения покрытий, содержащих АКП-1 (кривая 3) и АКП-2 (кривая 4), близки. Это позволяет предположить, что в выбранных условиях отверждения

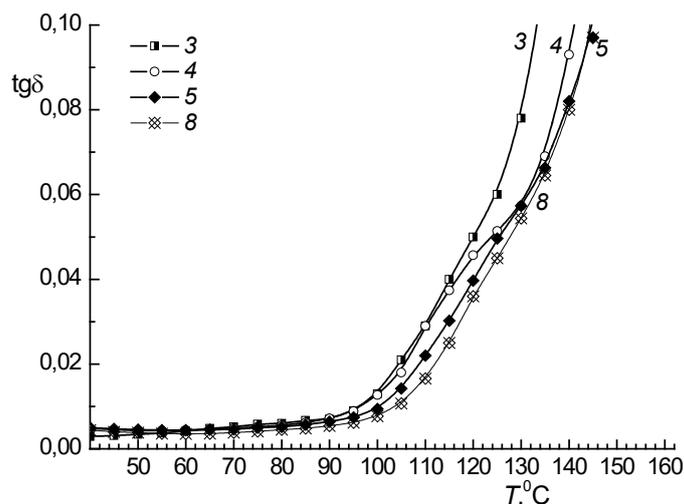


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg}\delta$  покрытий на основе порошковых эпоксидных композиций, содержащих АКП (номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1, температурный режим отверждения, °C/мин: 160/15)

Fig. 2. Temperature dependences of the dielectric loss angle tangent of coatings based on epoxy powder compositions containing anticorrosive pigments (the curve numbers correspond to the numbers of the samples in Table 1, temperature mode of curing, °C/min: 160/15)

плотность сетчатой структуры отвержденных покрытий, содержащих АКП-1 и АКП-2, отличается незначительно.

При равной концентрации АКП-1 (кривые 3 и 8) видно, что для покрытия на основе ЭО с большим ЕЕВ (кривая 8) наблюдается сдвиг  $T_p$  в более высокотемпературную область (аналогично данным рис. 1), что указывает на более высокую плотность сетчатой структуры полимера образца 8.

С уменьшением концентрации АКП-2 (кривые 4 и 5 с ЕЕВ 800–900 г/моль) величина  $T_p$  увеличивается, и образец покрытия с меньшей концентрацией (кривая 5) характеризуется более высокой плотностью сетчатой структуры, почти идентичной образцу с ЕЕВ 860–930 г/моль (кривая 8).

Как известно, начальным этапом химического разрушения покрытий принято считать диффузию и сорбцию агрессивных агентов. Одним из критериев, обеспечивающих высокие защитные свойства покрытий, является низкая проницаемость агрессивных сред в материал покрытий.

На рис. 3 представлены кинетические кривые солепоглощения для эпоксидных покрытий, полученных на основе базовых составов (кривые 1, 6), модифицированных АМ (кривые 2, 7) и антикоррозионными пигментами (кривые 3–5, 8), при длительности испытаний 1 000 и 6 000 ч. Как видно из рис. 3, после достижения равновесных значений сорбированной соли наблюдается монотонное увеличение солепоглощения покрытий (кривые 1, 3, 6, 7). Возможно, это связано с протеканием в покрытиях изменений, обусловленных формированием полимолекулярных слоев сорбированной воды и соли в структуре полимерной пленки [11]. Солепоглощение образцов покрытий (кривые 2, 4, 5 и 8) почти не меняется после достижения равновесных значений. С увеличением длительности испытаний до 150 суток для образцов на основе базовых составов (кривые 1, 6) и для образца, содержащего смесь АКП-1 на основе ФЦ и ОП с высоким содержанием кристаллической воды, наблюдается резкое увеличение солепоглощения (кривая 3). В некоторой мере указанный рост солепоглощения связан с нарушением сплошности покрытий вследствие формирования пузырей (в большей степени это характерно для образца 1).

Модификация базовых составов композиций АМ приводит к снижению солепоглощения в сравнении с покрытиями на основе базового состава (см. рис. 3).

В табл. 2 приведены коэффициенты диффузии ( $D$ ) и проницаемости ( $P$ ) покрытий за 1 000 и 5 000 ч испытаний, рассчитанные по кинетическим кривым солепоглощения. Как видно из табл. 2, также наблюдаются снижение скорости диффузии соли в материал покрытий и уменьшение проницаемости покрытий, модифицированных АМ (образцы 2 и 7), что следует из сопо-

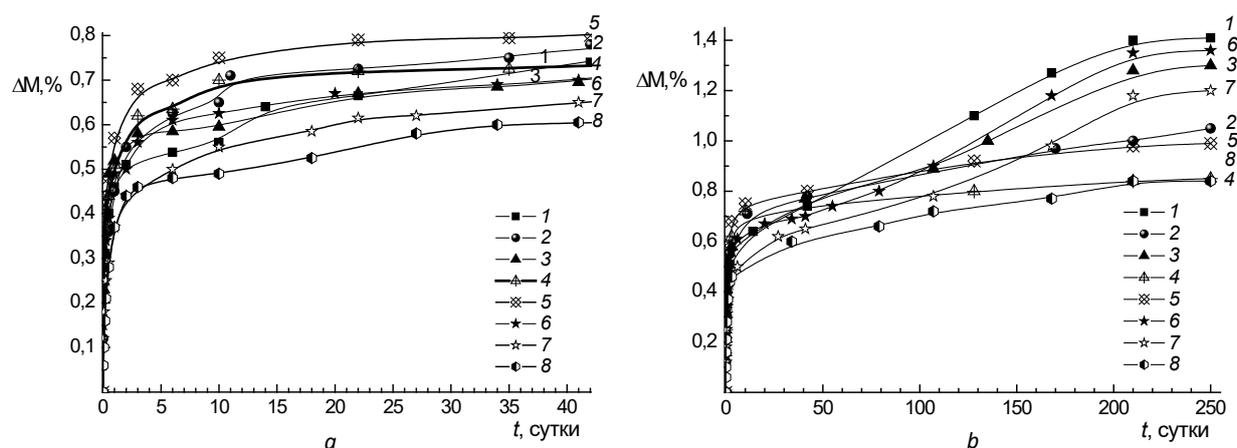


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения 3%-го раствора NaCl для покрытий на основе базового состава (кривые 1, 6) покрытий, содержащих АМ (кривые 2, 7), и покрытий, содержащих АКП (кривые 3, 5, 8):  $a$  – начальный период испытаний;  $b$  – длительность испытаний 250 суток (6 000 ч) (номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1)

Fig. 3. Kinetic absorption curves of 3 % sodium chloride solution for coatings based on main composition (1, 6) containing aliphatic amine (2, 7) and containing anticorrosive pigments (3, 5, 8):  $a$  – the initial period of testing;  $b$  – test duration 250 days (6 000 hours) (the curve numbers correspond to the numbers of the samples in Table 1)

ставления образцов 1, 2 и 6, 7. При этом наиболее значительные изменения величин  $D$  и  $P$  характерны для покрытий на основе эпоксидного олигомера с большей молекулярной массой. Коэффициент диффузии раствора соли и проницаемость покрытий (табл. 2, образцы 6 и 7) более чем в 2 раза ниже, чем аналогичные величины для базового состава (образец 6).

Наблюдаемое уменьшение величины солепоглощения модифицированных АМ покрытий, очевидно, обусловлено формированием покрытий с большей частотой пространственной сетки полимера, что следует из сопоставления кривых 1, 2 и 6, 7 (см. рис. 1). Однако необходимо отметить, что, несмотря на низкие величины  $D$  и  $P$  (указывающие на высокие защитные свойства покрытий), для данных покрытий с ростом длительности испытаний более 4 000 ч наблюдается нарушение сплошности за счет формирования пузырей на поверхности покрытий (табл. 3).

Покрытия, содержащие АКП, на начальном этапе испытаний (рис. 3, а) характеризуются более высокой скоростью солепоглощения, чем покрытия на основе базовых составов. Из сопоставления коэффициентов диффузии покрытий, полученных на основе ЭО, различающихся ЕЕW (при равной концентрации АКП – табл. 2, образцы 3 и 8), видно, что с увеличением молекулярной массы ЭО наблюдается уменьшение скорости диффузии солевого раствора в материал покрытий и проницаемости. Это, как и для покрытий, модифицированных АМ, очевидно обусловлено структурными параметрами пространственной сетки полимера: формированием при отверждении пространственной структуры полимера с более частыми поперечными связями (рис. 2, кривые 3 и 8).

Таблица 2. Коэффициенты диффузии и проницаемости покрытий после испытаний в 3%-м растворе NaCl  
Table 2. Diffusion and permeability coefficients of coatings after testing in 3 % NaCl solution

Характеристики поверхности покрытий	Образцы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Толщина покрытий, мкм	70	70	70	70	75	70	70	95
Термовременной режим отверждения, °C /мин	130/20	130/20	160/15	160/15	160/15	130/20	130/20	160/15
Коэффициент диффузии $*D \cdot 10^{15}$ , м <sup>2</sup> /с	14	12	13	16	18	12	5,5	5,4
Коэффициент проницаемости $P \cdot 10^{13}$ , кг · м/м <sup>2</sup> · с после 1 000 ч	2,0	1,0	1,3	1,3	1,6	1,4	0,6	0,6
Коэффициент проницаемости $P \cdot 10^{13}$ , кг · м/м <sup>2</sup> · с после 5 000 ч	3,2	1,7	2,2	1,3	1,6	2,4	0,8	0,7

Примечание: \* величины  $D$  рассчитаны за 1 000 ч испытаний в растворе NaCl.

Следует отметить, что увеличение толщины покрытий до 120–125 мкм приводит к снижению коэффициента проницаемости водного раствора соли в материал покрытий с ростом длительности испытаний. Так, коэффициент проницаемости для образца 1 при продолжительности 1 000 ч испытаний составляет  $1,4 \cdot 10^{-13}$  и при продолжительности 5 000 ч –  $2,0 \cdot 10^{-13}$  кг · м/м<sup>2</sup> · с.

В качестве критерия оценки защитной способности покрытий использовали площадь разрушения покрытия в результате образования пузырей, изменение физико-механических показателей покрытий (табл. 3). Необходимо отметить, что за время испытаний на поверхности покрытий не наблюдалось иных видов разрушения (отслаивание, сморщивание, растрескивание и др.), кроме образования пузырей.

Как видно из данных табл. 3, с ростом длительности испытаний более 6 000 ч для покрытий на основе базовых составов и составов, модифицированных АМ, наблюдается возникновение пузырей. Образование пузырей, как известно, обусловлено в основном ослаблением прочности адгезионных связей на поверхности границы раздела (металл–покрытие) за счет внедрения молекул раствора на границу раздела, а также различной активностью паров по обе стороны покрытия и наличием на границе раздела осмотически активных водорастворимых веществ.

Процесс ослабления межфазных адгезионных связей определяется природой этих связей, их энергией и зависит от типа агрессивной среды. Немаловажную роль играет в данном случае и кинетический фактор: скорость движения раствора соли к межфазной поверхности, которая определяется структурой полимера.

Существенное снижение солепоглощения, которое с увеличением длительности испытаний наблюдается для покрытий, содержащих АКП (рис. 3, кривые 4, 5, 8), обеспечивает целостность покрытий к действию раствора NaCl за достаточно длительный срок экспозиции – 9 000 ч. Исключение составляет образец 3, для которого при увеличении длительности испытаний более 3 000 ч наблюдаются рост солепоглощения и формирование пузырей. Это, по-видимому, связано с более высокой концентрацией ОП в образце (табл. 1), что, в свою очередь, требует более жестких режимов отверждения (повышение температуры или длительности отверждения), а также, возможно, созданием в коррозионной ячейке под лакокрасочным покрытием избыточной концентрации гидроксильных ионов, аналогично описанному для ОП [1].

Таблица 3. Свойства покрытий после испытаний в 3%-м растворе NaCl в течение 9 000 ч

Table 3. Properties of coatings after testing in 3% NaCl solution for 9 000 hours

Характеристики поверхности покрытий	Образцы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Толщина покрытий, мкм	70	70	70	70	75	70	70	95
Термовременной режим отверждения, °С /мин	130/20	130/20	160/15	160/15	160/15	130/20	130/20	160/15
Площадь разрушения покрытия, %:								
3 000 ч	2	0	0	0	0	0	0	0
6 000 ч	5,5	0,3	0,4	0	0	0,8	0,4	0
9 000 ч	70	2	1,4	0	0	6	3,5	0
Адгезия, баллы	1	0	0	0	0	0	0	0
Прочность покрытий на удар до и после испытаний, см	90/30	140/80	160/140	180/170	180/170	180/160	90/80	180/160
Прочность при растяжении до и после испытаний, мм	7,2/3	6/3,5	9/8	9,7/8	9/7	5,7/3,3	5,7/4,8	6,8/6,7
Твердость по Бухгольцу до и после испытаний, усл. ед.	111/91	100/100	100/100	100/100	100/100	111/105	100/100	111/100
Блеск до и после испытаний, под $\angle 60^\circ$ , %	94/90	80/80	81/70	88/86	65/65	80/78	80/80	70/67
Обобщенная оценка состояния покрытия по ГОСТ 9.407-2015	A35	A32	A32	A30	A30	A34	A33	A30

Как следует из данных табл. 3, введение в состав порошковых эпоксидных красок смеси АКП обеспечивает достаточно высокую сохранность декоративных и физико-механических свойств покрытий. Прочностные характеристики покрытий, содержащих АКП (прочность покрытий на удар и прочность при растяжении по Эриксену), сохраняются на уровне 88–90 % от исходных, для базовых составов красок – на уровне 30–60 % (в зависимости от молекулярной массы исходного ЭО). После 9 000 ч экспозиции покрытий в растворе NaCl для покрытий, содержащих АКП, величина прочности на удар составляет 170–180 см, прочность при растяжении – 7–8 мм. Для базовых составов наблюдается существенное уменьшение этих величин, в большей мере для образца 1. После удаления покрытия на металле отсутствуют следы подпленочной коррозии, за исключением базового состава 1.

Для покрытий на основе ЭО с эпоксидным эквивалентом 860–930 г/моль (D.E.R. 664 UE) проведены испытания на стойкость к действию нейтрального соляного тумана: образец А – на основе базового состава порошковой краски, не содержащего АКП; образец Б – базовый состав краски, модифицированный АКП-2; образец Б-1, аналогичен образцу Б, но с иной подготовкой поверхности. Покрытия получали методом электростатического напыления краски на металл (СтЗ), предварительная подготовка металла для образцов А и Б: щелочное обезжиривание, железное фосфатирование, промывка дистиллированной водой, сушка, для образца Б-1 – обезжиривание и дробеструйная обработка металла до степени не ниже Sa 2½ (по ISO 8501-1).

В табл. 4 представлены результаты испытаний коррозионной стойкости покрытий к действию нейтрального соляного тумана.

Т а б л и ц а 4. Результаты испытаний коррозионной стойкости покрытий к действию нейтрального соляного тумана в течение 2 000 ч

Table 4. The results of testing corrosion resistance of coatings to the action of neutral salt spray for 2 000 hours

Характеристики покрытий	Норма по ИСО 12944-6	Фактический результат исследования, баллы					
		А		Б		Б-1	
Толщина покрытия, мкм	–	90	115	115	100	120	140
Величина распространения коррозии от надреза, мм	не более 1	1,7	1,5	0,9	1,0	1,3	1
Состояние поверхности:							
пузыри по ИСО 4628-2	0(S0)	2(S2)		0(S0)		0(S0)	
коррозия по ИСО 4628-3	Ri0	Ri0		Ri0		Ri0	
растрескивание по ИСО 4628-4	0(S0)	0(S0)		0(S0)		0(S0)	
отслаивание по ИСО 4628-5	0(S0)	0(S0)		0(S0)		0(S0)	

Как видно из данных табл. 4, для покрытий на основе порошковых красок, содержащих смесь АКП-2, величина распространения коррозии от надреза за 2 000 ч испытаний в нейтральном соляном тумане не превышает 1 мм (образец Б). С увеличением толщины покрытия величина распространения коррозии от надреза уменьшается для всех образцов. В отличие от базового состава за время испытаний не наблюдается нарушений сплошности покрытий (пузыри, растрескивание, коррозия, отслаивание), что позволяет рекомендовать их для эксплуатации в средах высокой атмосферно-коррозионной категории – С 5–1 (согласно СТБ ISO 12944-3-2009) с ожидаемым сроком службы покрытий более чем 15 лет (согласно ISO 12944-6-2009). После удаления покрытия поверхность металла для всех образцов чистая, без коррозионных очагов.

Необходимо отметить, что образец Б-1 имеет достаточно высокие показатели по стойкости к коррозии (время испытаний – 2 000 ч). Подобные покрытия, наносимые непосредственно на металл (Direct to metal coatings), могут значительно повысить эффективность производства в сравнении с многостадийной подготовкой поверхности металла для окрашивания и, следовательно, снизить затраты на производство покрытий, но при этом они должны не только соответствовать жестким требованиям по производительности, но и обеспечивать высокую антикоррозионную защиту. В более суровых и неблагоприятных условиях эксплуатации покрытий можно использовать подобные двух- или трехслойные системы. Как следует из данных табл. 4, величина распространения коррозии от надреза с ростом толщины покрытия для образцов Б-1 уменьшается до 1 мм.

**Заключение.** Исследована коррозионная стойкость покрытий (толщина 70 мкм) на основе порошковых эпоксидных красок, модифицированных АМ или смесью АКП, к действию раствора NaCl. Показано, что с ростом молекулярной массы исходного ЭО, а также при введении в состав красок хемосорбирующегося АМ, содержащего полярные группы, наблюдается снижение проницаемости раствора NaCl в материал покрытий. Установлено, что наблюдаемые изменения диффузионных свойств покрытий обусловлены формированием пространственной структуры полимера с различной частотой поперечных связей.

Установлено, что введение в состав красок смеси АКП обеспечивает существенное повышение защитных свойств покрытий в сравнении с базовыми составами. За 9 000 ч испытаний для покрытий, содержащих смеси АКП, не наблюдается очагов коррозии, нарушения сплошности покрытий (пузыри, отслаивание, сморщивание, растрескивание), что свидетельствует о прочности межфазных адгезионных связей на границе раздела покрытие–металл. Обобщенная оценка внешнего вида и комплекса защитных свойств покрытий после испытаний к статическому действию 3%-го раствора NaCl соответствует А30 (для оптимальных образцов, содержащих АКП). Показано, что после испытаний покрытия на основе красок, содержащих АКП, сохраняют высокие физико-механические показатели: прочностные характеристики покрытий (прочность покрытий на удар и прочность при растяжении) уменьшаются примерно на 10–12 %, адгезионная прочность и твердость по Бухгольцу остаются без изменений.

При действии соляного тумана в течение 2 000 ч не наблюдается нарушения сплошности покрытий (пузыри, растрескивание, коррозия, отслаивание) и коррозии за пределами 1 мм от надреза, что позволяет рекомендовать разработанные составы эпоксидных порошковых красок для эксплуатации в средах высокой атмосферно-коррозионной категории – С 5–1 (СТБ ISO 12944-2-2009) с ожидаемым сроком службы покрытий более чем 15 лет (согласно СТБ ISO 12944-6-2009).

### Список использованных источников

1. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
2. Розенфельд, И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
3. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
4. Сорбция и диффузия воды в хитинах и хитозанах / А. Е. Чалых [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2014. – Т. 56, № 5. – С. 526–535. <https://doi.org/10.7868/S2308112014050034>
5. Комарь, В. В. Коррозионностойкие покрытия на основе эпоксидных порошковых красок / В. В. Комарь, Т. А. Походина, Е. В. Зарецкая // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: сб. докл. VII Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / Гр. ГУ им. Я. Купалы. – Гродно: Геопринт, 2007. – С. 370–375.
6. Касатонов, И. С. Метод контроля процесса отверждения полимерных композитов по диэлектрическим характеристикам / И. С. Касатонов // Вопр. соврем. науки и практики. Ун-т им. В. И. Вернадского. – 2012. – № 1. – С. 353–357.
7. Диэлектрические свойства эпоксидных компаундов / С. Н. Антонов [и др.] // Пластич. массы. – 1967. – № 2. – С. 37–38.
8. Иржак, Т. Ф. Эпоксидные нанокompозиты / Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2017. – Т. 59, № 6. – С. 485–522. <https://doi.org/10.7868/S2308112017060049>
9. Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 1. Описание / А. С. Иванецкий [и др.] // Пластич. массы. – 2019. – № 3–4. – С. 28–31. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-3-4-28-31>; Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 2. Опробование / А. С. Иванецкий [и др.] // Пластич. массы. – 2019. – № 5–6. – С. 30–32. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-30-32>
10. Исследование молекулярной подвижности сложных эфиров целлюлозы с замещенными ароматическими кислотами методом диэлектрических потерь / А. В. Протопопов [и др.] // Пластич. массы. – 2012. – № 2. – С. 28–30.
11. Манин, В. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации / В. Н. Манин, А. Н. Громов. – Л.: Химия, 1980. – 248 с.

### References

1. Indeikin E. A., Leibzon L. N., Tolmachev I. A. *Pigmentation of paintwork materials*. Leningrad, Khimiya Publ., 1986. 160 p. (in Russian).
2. Rosenfeld I. L. *Protection of metals against corrosion by paint and varnish coatings*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 224 p. (in Russian).
3. Malkin A. Ya. *Diffusion and viscosity of polymers*. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 304 p. (in Russian).
4. Chalykh A. E., Petrova T. F., Khasbiullin R. R., Oserin A. N. Water sorption on and water diffusion in chitin and chitosan. *Polymer Science. Series A*, 2014, vol. 56, pp. 614–622. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14050034>
5. Komar V. V., Pokhodina T. A., Zaretskaya E. V. Corrosion-resistant coatings based on epoxy powder paints. *Sbornic docladov VII mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Energo- i materialsberegayushchiye ekologicheski chistyye tekhnologii [Collection of reports of the VII International Scientific and Technical Conference "Energy-and material-saving environmental friendly technologies, Grodno, September 27–28, 2007]*. Grodno, Geoprint Publ., 2007, pp. 370–375 (in Russian).
6. Kasatonov I. S. Method for controlling the curing process of polymer composites by dielectric characteristics. *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki. Universitet im. V. I. Vernadskogo = Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University*, 2012, no. 1, pp. 353–357 (in Russian).
7. Antonov S. N. Dielectric properties of epoxy compounds. *Plasticheskie massy*, 1967, no. 2, pp. 37–38 (in Russian).
8. Irzhak T. F., Irzhak V. I. Epoxy Nanocomposites. *Polymer Science. Series A*, 2017, vol. 59, no. 6, pp. 791–825. <https://doi.org/10.1134/s0965545x17060049>
9. Ivanitsky A. S., Kordo A. A., Boyko L. I., Tomchani O. V. Method for determining the temperature characteristics of the glass transition region of polymeric materials using dielectric analysis. Part 1. Description. *Plasticheskiye massy*, 2019, no. 3–4, pp. 28–31 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-3-4-28-31>; Ivanitsky A. S., Kordo A. A., Boyko L. I., Tomchani O. V. Method for determining the temperature characteristics of the glass transition region of polymeric

materials using dielectric analysis. Part 2. Testing. *Plasticheskiye massy*, 2019, no. 5–6, pp. 30–32 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-30-32>

10. Protopopov A. V., Konshin V. V., Chemeris N. A., Chemeris M. M., Skurydina E. M., Kovalenko A. A. Studying the molecular mobility of cellulose esters with substituted aromatic acids by dielectric loss method. *Plasticheskiye massy*, 2012, no. 2, pp. 28–30 (in Russian).

11. Manin V. N., Gromov A. N. *Physical and chemical resistance of polymeric materials under operating conditions*. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 248 p. (in Russian).

### Информация об авторах

*Походина Татьяна Александровна* – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: 2119ta@igic.bas-net.by

*Кулинич Наталья Владимировна* – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulinich.55@yandex.by

*Комарь Валентина Васильевна* – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dvvk@tut.by

*Крутько Николай Павлович* – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, генеральный директор. Государственное научно-производственное объединение «Химические продукты и технологии» (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

*Смирнова Ольга Юрьевна* – старший преподаватель. Белорусский государственный университет (пр-т Независимости, 4, Минск, Республика Беларусь). E-mail: smirno@bsu.by

### Information about the authors

*Pochodina Tatsiana A.* – 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: 2119ta@igic.bas-net.by

*Kulinich Natalia 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: kulinich.55@yandex.by

*Komar Valentina 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: dvvk@tut.by

*Krutko Nikolay P.* – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General. 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

*Smirnova Olga Yu.* – Senior Lecturer. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: smirno@bsu.by

**АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ**  
**ANALYTICAL CHEMISTRY**

УДК 543.422.3  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-60-1-18-26>

Поступила в редакцию 17.01.2023  
Received 17.01.2023

**В. В. Жилко, Н. В. Нехань**

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

**ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОННОГО КРАСИТЕЛЯ ПИРОНИНА G (Y)  
ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО  
И ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ  
В МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИИ**

**Аннотация.** Для экстракционно-фотометрического и экстракционно-флуориметрического определения содержания карбоновых кислот в молочных продуктах предложено использование гептан-октанольного экстракта ионного ассоциата высших карбоновых кислот с катионным красителем – пиронина G (Y). Образующийся ионный ассоциат характеризуется максимумом оптической плотности при 510 нм и интенсивной флуоресценцией с максимумом при 566 нм. Максимальная оптическая плотность и интенсивность флуоресценции ионного ассоциата наблюдается при его экстракции октанол/гептаном из водных растворов с pH = 11,25. Рассчитан квантовый выход ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с пиронином G относительно стандартного раствора флуоресцеина. Разработана методика экстракционно-флуориметрического определения гидрофобных кислот в молоке и сыре. Методика апробирована при определении содержания карбоновых кислот в образцах молока и сыра. Содержание высших карбоновых кислот, определяемое по методике с пиронином G, в молоке составило  $(6,6 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$  М, в сыре –  $(1,1 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$  моль/кг. Полученные результаты экстракционно-фотометрического и экстракционно-флуориметрического определения карбоновых кислот в молочных продуктах позволяют рекомендовать к использованию разработанную методику в практике учреждений соответствующего профиля.

**Ключевые слова:** экстракция, пиронин G (Y), фотометрия, флуориметрия, карбоновые кислоты, катионные красители

**Для цитирования.** Жилко, В. В. Применение катионного красителя пиронина G (Y) для количественных фотометрического и флуориметрического определения высших карбоновых кислот в молочных продуктах с использованием экстракции / В. В. Жилко, Н. В. Нехань // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 18–26. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-18-26>

**V. U. Zhylko, N. V. Nekhan**

*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

**APPLICATION OF CATIONIC DYE PYRONIN G (Y) FOR QUANTITATIVE PHOTOMETRIC  
AND FLUORIMETRIC DETERMINATION OF HIGHER CARBOXYLIC ACIDS  
IN DAIRY PRODUCTS USING EXTRACTION**

**Abstract.** In this work we propose to use a heptane-ethanol extract of the ionic associate of higher carboxylic acids with a cationic dye – pyronin G (Y) for quantitative extraction-photometric and extraction-fluorimetric determination of carboxylic acids in dairy products. The resulting ion associate is characterized by a maximum of optical density at 510 nm and intense of fluorescence with a maximum at 566 nm. The maximum optical density and fluorescence intensity of the ion associate is observed during its extraction with octanol/heptane from aqueous solutions with pH = 11.25. The quantum yield of ionic associates of higher carboxylic acids with pyronin G (Y) relative to the standard solution of fluorescein was calculated. A technique has been developed for the extraction-fluorimetric determination of hydrophobic acids in milk and cheese. The method has been tested in the determination of carboxylic acids content in milk and cheese samples. The content of higher carboxylic acids, determined by the method with pyronin G, in milk was  $(6.6 \pm 0.15) \cdot 10^{-4}$  M, in cheese –  $(1.1 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}$  mol/kg. The obtained results of extraction-photometric and extraction-fluorimetric determination of carboxylic

acids in dairy products make it possible to recommend the developed method in the practice of institutions of the corresponding profile.

**Key words:** extraction, pyronin G (Y), photometry, fluorimetry, carboxylic acids, cationic dyes

**For citation.** Zhylo V. U., Nekhan N. V. Application of cationic dye pyronin G (Y) for quantitative photometric and fluorimetric determination of higher carboxylic acids in dairy products using extraction. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 18–26 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-18-26>

**Введение.** Высшие карбоновые кислоты (ВКК) в окружающей среде могут присутствовать в виде свободных карбоновых кислот, моно-, ди- или триглицеридов, а также фосфолипидов. В этих объектах животного и растительного происхождения свободные кислоты обычно содержат от 12 до 22 атомов углерода, хотя количество  $C_{16}$ – $C_{20}$  превалирует. В этих образцах свободные карбоновые кислоты, как правило, являются лишь следовой фракцией.

В некоторых источниках [1] отмечается наличие значительных количеств свободных ВКК в молоке и молочных продуктах. Органические кислоты образуются в молочных продуктах в результате нескольких процессов: гидролиза молочного жира в процессе липолиза, естественного биохимического метаболизма или бактериального роста. Таким образом, количественное определение органических кислот важно для контроля за ростом бактерий и их деятельностью, а также за питательной ценностью продукта в связи с тем, что, например, органические кислоты в сочетании с аминокислотами, лактонами, метилкетонами, спиртами и фенольными соединениями определяют аромат большинства сыров [2].

Замечено также, что содержание свободных жирных кислот постепенно изменяется в процессе созревания сыра. В молодом сыре уксусная и пропионовая кислоты преобладают над фракцией  $C_{12}$ – $C_{18}$ . Показано, что концентрация более длинных жирных кислот увеличивается в процессе созревания сыра. Точное количественное определение свободных жирных кислот в молоке и молочных продуктах имеет большое значение, так как они в значительной степени влияют на вкусовые качества данных продуктов. Например, короткоцепочечные жирные кислоты с восемью атомами углерода в основной цепи и менее в зависимости от их относительного содержания могут придавать как приятный, так и прогорклый вкус конечному продукту. Следовательно, содержание свободных жирных кислот может служить важным показателем качества молочной продукции [3].

Количественный химический анализ образцов животного происхождения обычно предусматривает извлечение и концентрирование, очистку концентрата и дальнейшее количественное определение ВКК. Так как образцы могут иметь весьма различные химические и физические свойства, то и методы их очистки и концентрирования весьма различны. Необходимо отметить влияние выбора пробоподготовки, которая может в значительной степени влиять на результат анализа.

Обычно выбор метода концентрирования обусловлен объемом пробы, концентрацией определяемого органического соединения и чувствительностью конечного метода определения. Часто наилучшим и наиболее распространенным методом предварительного отделения карбоновых кислот является жидкостная экстракция органическим растворителем непосредственно из пробы либо после ее предварительной обработки. Данный метод концентрирования весьма эффективно сочетается с флуориметрией и фотометрией.

Перспективно сочетание жидкостного концентрирования с оптическими методами анализа, которые сами по себе являются весьма высокочувствительными и перспективными. Применяют экстракционные системы различных типов, выбор которых зависит от химической природы определяемой кислоты, состава растворенных веществ и условий проведения экстракции.

В экстракционно-фотометрических методах количественного определения гидрофобных анионов, в частности ВКК, вопрос подбора подходящего катионного красителя является нередко ключевым. Не менее важным считается и обоснованный подбор необходимых значений pH полярной фазы для процесса экстракции, ведь ВКК сильно экстрагируются в неполярную фазу в молекулярной форме. Для их экстракции нами предложен стабильный в сильнощелочных условиях катионный краситель пиронин G (ПГ) [4], который не только хорошо поглощает свет

в УФ-оптическом диапазоне, но и сильно флуоресцирует. Таким образом, ПГ перспективен для количественного определения ВКК.

**Материалы и методы исследования.** Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре Solar PB 2201, измерение интенсивности флуоресценции – спектрофлуориметре Solar SM 2203 при температуре  $20 \pm 1$  °С. Для поддержания заданной температуры использовался термостат TW-2.

Для проведения исследований были использованы следующие вещества: пиронин G – Fluka Chemie AG – «ч.»; гептан эталонный, н-октанол-1 – «ч.»; хлорид натрия – «ч.»; глицин, соляная кислота – «х. ч.»; гидроксид натрия – «ч. д. а.»; хлороформ – «ч. д. а.»; метанол – «ч.»; диэтиловый эфир – «х. ч.»; этанол – пищевой высшей очистки.

Для ионных ассоциатов ВКК с ПГ определен квантовый выход. Для определения квантового выхода были сравнены интенсивности флуоресценции исследуемого ионного ассоциата и стандартного вещества – раствора флуоресцеина в карбонат-бикарбонатном буферном растворе с pH = 9,6. Квантовый выход стандартного раствора флуоресцеина  $\phi = 0,85$ . Значения оптических плотностей обоих растворов одинаковы и не превышают 0,02. Расчет квантового выхода осуществлялся по формуле:

$$\phi_{PG} = \phi_{ST} \frac{I_{PG} \cdot A_{ST}}{I_{ST} \cdot A_{PG}},$$

где  $\phi_{PG}$  – квантовый выход ионного ассоциата ВКК с ПГ;  $\phi_{ST}$  – квантовый выход стандартного раствора флуоресцеина;  $I_{PG}$  – интенсивность флуоресценции ионного ассоциата ВКК с ПГ;  $I_{ST}$  – интенсивность флуоресценции стандартного раствора флуоресцеина;  $A_{PG}$  – оптическая плотность ионного ассоциата ВКК с ПГ;  $A_{ST}$  – оптическая плотность стандартного раствора флуоресцеина.

Квантовый выход ионного ассоциата ВКК с ПГ составил  $0,21 \pm 0,1$ . Значение квантового выхода для ионного ассоциата ВКК с ПГ свидетельствует о применимости данного красителя для количественного флуориметрического анализа.

**Выбор экстракционных систем.** В ходе эксперимента было изучено несколько экстракционных систем, предложенных в литературе [5–8], которые можно отнести к наиболее распространенным их комбинациям, где в качестве неполярной фазы были выбраны хлороформ или гептан, а в качестве полярной – комбинация простейших спиртов, воды, диэтилового эфира.

*Экстракционная система хлороформ/этанол(метанол)/вода.* Аликвота молока объемом  $1,5 \text{ см}^3$  смешивалась с  $5,0 \text{ см}^3$  этанола,  $2,5 \text{ см}^3$  хлороформа и  $0,6 \text{ см}^3$  воды. Таким образом, было достигнуто объемное соотношение метанол : хлороформ : вода 2 : 1 : 0,8 соответственно. Смесь встряхивалась в течение 15 мин, после чего к ней было добавлено  $2,5 \text{ см}^3$  хлороформа и  $2,5 \text{ см}^3$  2%-го раствора безводного сульфата натрия (с целью уменьшения растворимости неполярной фазы в воде). Соотношение объемов фаз в полученной смеси составило 2 : 2 : 1,8 (метанол : хлороформ : вода). Данная смесь после перемешивания в течение 5 мин расслоилась на две фазы. Объем нижнего (хлороформного) слоя составил примерно  $7,6 \text{ см}^3$  вместо  $5,0 \text{ см}^3$ , что свидетельствует о значительной растворимости полярной фазы в хлороформе в первую очередь этанола. Данный процесс в большой степени затрудняет дальнейшее количественное определение ВКК, так как невозможно точно измерить объем органической фазы и, соответственно, отбираемую на анализ долю кислоты.

Замена этанола на более полярный метанол в описанной выше методике привела к гораздо более эффективному разделению фаз. Объем хлороформного слоя составил  $5,0 \text{ см}^3$ . Нижняя фаза была отфильтрована через фильтровальную бумагу, содержащую около 2 г безводного сульфата натрия. Таким образом был получен чистый прозрачный фильтрат. Однако в дальнейшем при смешивании его с гептаном раствор стал мутным. Данное явление, по-видимому, обусловлено значительной растворимостью содержащихся в молоке коллоидообразующих веществ (предположительно фосфолипидов) в хлороформе. Это сделало невозможным дальнейшее использование смеси хлороформ–метанол–вода в качестве экстракционной системы для количественного определения карбоновых кислот в молочных продуктах.

*Экстракцыйная сістэма гептан–метанол–вода.* К 1,5 см<sup>3</sup> молака было дабаўлена 5,0 см<sup>3</sup> метанола, 2,5 см<sup>3</sup> гептана і 0,6 см<sup>3</sup> воды. Пасля встрыхвання сумесі ў тэчэнне 15 хвілін да яе было дабаўлена яшчэ 2,5 см<sup>3</sup> гептана і 2,5 см<sup>3</sup> 2%-га раствора безводнага сульфата натрыя. Палучаная сумесь встрыхвалася ў тэчэнне 5 хвілін. Аднак спроба адказацца ад хлороформа ў прапанаванай вышэй схеме, замяніў яго на гептан, прывяла да таго, што фазы раздзіліліся дрэнна. Такім чынам, экстракцыйная сістэма гептан–метанол–вода таксама аказалася непадыходнай для правядзення колькаснага аналізу зместу карбонавых кіслот у молачных прадуктах.

*Экстракцыйная сістэма гептан–дзіэтыловы эфір–этанол (метанол).* К пробам молака аб'ёмам 2,0 см<sup>3</sup> намі было дабаўлена 2,0 см<sup>3</sup> этанола, 0,2 см<sup>3</sup> канцэнтраванай сернай кіслоты і 7,5 см<sup>3</sup> сумесі дзіэтыловы эфір–гептан (1 : 1). Палучаная сумесь встрыхвалася ў тэчэнне 5 хвілін. У выніку фазы раздзіліліся без прымянення цэнтрыфугавання. Верхні слой (эфір–гептан) чысты, празрысты, следзаватэльна, неабходнасці ў яго фільтраванні няма. Роль сернай кіслоты, іспользуемай ў ходзе прободрыхавання, заключалася ў разрушэнні коллойднай структуры молака і перавядзенні ВКК ў молекулярную форму, дрэнна экстрагуючыся ў гептановую фазу. С мэтай вывучэння даннай сістэмы этанол быў замянен на метанол. Раздзіленне фаз пры гэтым прайшло не так эфектыўна.

*Экстракцыйная сістэма гептан–этанол–вода.* Для упрощэння сістэмы была прайзведзена замена эфіра на гептан ў апісанай вышэй схеме. Гэта дало дрэнныя вынікі: раздзіленне фаз прайшло без цэнтрыфугавання, верхні гептановы слой быў чыстым і празрыстым. Данная камбінатыйна растворітэлей яўляецца прыемлемай і для экстракцыі карбонавых кіслот з сыра. Гэта было падтвэрджэна следзаватэльнам чынам: к тшчательно измелеченному образцу сыра массой около 0,2 г было дабаўлена 2,5 см<sup>3</sup> этанола, 2,4 см<sup>3</sup> воды, 0,1 см<sup>3</sup> канцэнтраванай сернай кіслоты і 5,0 см<sup>3</sup> гептана. Палучаная сумесь тшчательно встрыхвалася ў тэчэнне 5 хвілін. Фазы раздзіліліся без цэнтрыфугавання. Фільтраванне таксама не панадобілася, так як гептановы слой быў абсалютна празрыстым.

**Результаты і іх абсуджэнне.** Наіболей падыходнай для ізвлечэння ВКК з молачных прадуктаў намі была прызнана сістэма гептан–этанол–вода, паськольку яна удовлетворяет основным трыхаваніям, прядъявляемым к падобным сістэмам. Іспользуемыя растворітэлы яўляюцца абшчэдоступнымі і нетоксичнымі, а іх камбінатыйна абеспечывае эфектыўнае раздзіленне фаз без правядзення дапалнительных аперацый, такіх як цэнтрыфугаванне і фільтраванне.

Полученный экстракт был іспользован для дальнейшего колькаснага вызначэння ВКК па следзаватэльным, разрыхаваным намі, экстракцыйна-фотометрычэскай і экстракцыйна-флуориметрычэскай мэтдыкам.

Экстракцыйна-флуориметрычэская мэтдыка пазваляе вызначать нізкія значэння карбонавых кіслот (предел обнаружения методики составляет  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л молака і  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/кг сыра), ў тэ жэ выемь экстракцыйна-фотометрычэская мэтдыка проще і доволтвуется іспользаваніем толькы спектрофотометра (возможна іспользаванне і фотоколориметра).

Данныя разрыхаваныя намі мэтдыкы сходны, но разлічаюцца некотарымі нюансамі прободрыхавання і самого аналізу, пэотому цэлесобразна рассматривать их отделеьно. Допоьнительно прыведем полученный намі спектр поглощения ПГ в гептан-октанольном (5%-м) растворе. Этот спектр (рис. 1) пазваляе выбраь дьліны волн для возбуждения і ізмерення ізлучаемого света.

*Экстракцыйна-фотометрычэская мэтдыка колькаснага вызначэння ВКК в молачных прадуктах с помощью ПГ.* В качестве органической фазы был выбран раствор 5%-го н-октанола в гептане. Такая камбінатыйна растворітэлей яўляецца оптымальной і способствуе почти полному переводу ассоціата в органическую фазу [9, 10].

Строим градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации пальмитиновой кіслоты. Для этого по навеске пррыхавываем  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствор ПГ в воде. По навеске мэтдыком последовательных разрыхаваній готывом  $2 \cdot 10^{-4}$  М раствор пальмитиновой кіслоты в гептане. В пробіркы с пррыхаванымі пробкыамы вносим по 0, 0,2, 0,3, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 см<sup>3</sup>  $2 \cdot 10^{-4}$  М раствора пальмитиновой кіслоты. Туда же вносим по 5 см<sup>3</sup> 5%-го раствора октанола в гептане і органическую фазу доводим гептаном до 6 см<sup>3</sup>, затем вносим в пробіркы по 0,5 см<sup>3</sup>

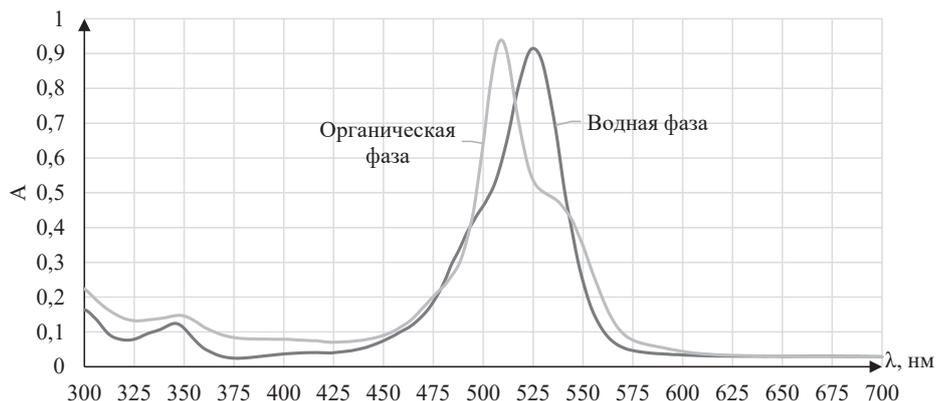


Рис. 1. Спектр ПГ в воде (рН = 11,25),  $C = 4,7 \cdot 10^{-4}$  М,  $l = 1$  см и ассоциата ПГ с пальмитиновой кислотой в гептане (содержит 5 % октанола),  $C = 4,7 \cdot 10^{-4}$  М,  $l = 1$  см

Fig. 1. Spectrum of pyronine G in water (pH = 11.25),  $C = 4.7 \cdot 10^{-4}$  M,  $l = 1$  cm and associate of pyronine G with palmitic acid in heptane (contains 5 % octanol by volume),  $C = 4.7 \cdot 10^{-4}$  M,  $l = 1$  cm

$2 \cdot 10^{-3}$  М раствора ПГ,  $0,3 \text{ см}^3$   $0,2$  М NaOH и объем водной фазы доводим водой до  $6 \text{ см}^3$ . Полученные растворы перемешиваем 2–3 мин, термостатируем 3–5 мин при  $20 \pm 1$  °С и органическую фазу фотометрируем при длине волны 510 нм в  $1,0$  см кювете. Пример калибровочной прямой представлен на рис. 2.

*Экстракция карбоновых кислот из молока.* В девять пробирок с пришлифованными пробками вносим по  $2,1 \text{ см}^3$  этанола и по  $0,2 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты. Затем в три пробирки вносим по  $1,0 \text{ см}^3$  исследуемого молока, в три другие – по  $0,5 \text{ см}^3$  исследуемого молока и по  $0,5 \text{ см}^3$  воды, в три оставшиеся пробирки – по  $0,5 \text{ см}^3$  исследуемого молока, по  $0,5 \text{ см}^3$  воды и  $1,0 \text{ см}^3$   $4,00 \cdot 10^{-4}$  М раствора пальмитиновой кислоты в гептане. Объем растворов доводим гептаном до  $6,6 \text{ см}^3$ . Растворы перемешиваем 5 мин, после чего органический слой из каждой пробирки переносим в чистые пробирки. Процедуру экстракции повторяем дважды для достижения максимально полного извлечения карбоновых кислот из исследуемого молока.

*Ход измерения.* Исследуемый раствор ВКК в гептане объемом  $1,0 \text{ см}^3$  вносим в пробирки с пришлифованными пробками. Туда же добавляем по  $1,0 \text{ см}^3$  25%-го раствора октанола в гептане, органическую фазу доводим гептаном до  $6,0 \text{ см}^3$ , затем в пробирки вносим по  $0,5 \text{ см}^3$   $2,0 \cdot 10^{-3}$  М раствора ПГ,  $0,3 \text{ см}^3$   $0,2$  М NaOH и объем водной фазы содержимого пробирок доливаем водой до  $6,0 \text{ см}^3$ . Полученные растворы перемешиваем 2–3 мин, термостатируем 3–5 мин при  $20 \pm 1$  °С, органическую фазу фотометрируем при длине волны 510 нм в  $1,0$  см кювете.

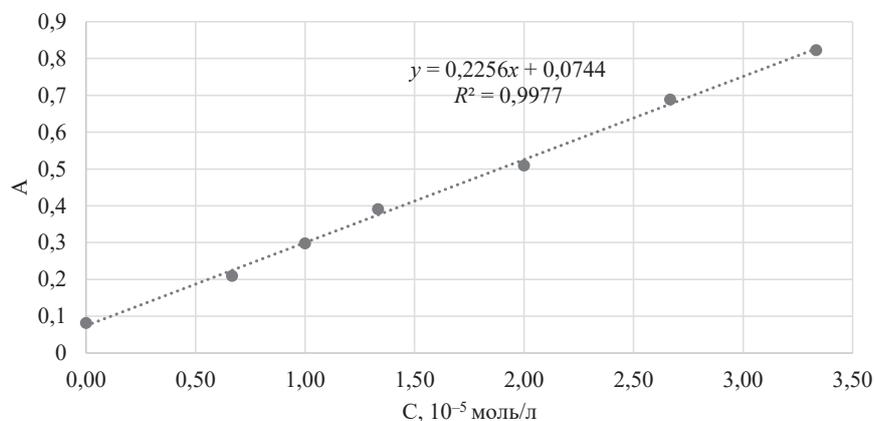


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации введенной в органическую фазу пальмитиновой кислоты

Fig. 2. Dependence of optical density on the concentration of palmitic acid introduced into the organic phase

Концентрацию определяем по градуировочному графику (рис. 2). Правильность метода была подтверждена методом добавок и методом разбавления. Результаты определения приведены в табл. 1. Предел обнаружения методики составляет  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л молока.

Таблица 1. Результаты определения концентрации карбоновых кислот после трехкратной экстракции ( $P = 0,95; n = 3$ )

Table 1. Results of determining the concentration of carboxylic acids after three extractions ( $P = 0.95; n = 3$ )

Образец	Концентрация кислот в исходном образце, М	Концентрация кислот в образце с добавлением пальмитиновой кислоты с поправкой на добавленные количества, М	Концентрация кислот в разбавленном в 2 раза образце с поправкой на разбавление, М
Молоко детское «Депи» 3,2%-й жирности (Минский молочный завод № 1)	$(6,87 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$	$(6,54 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	$(6,40 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$

*Экстракция карбоновых кислот из сыра.* В девять пробирок с пришлифованными пробками вносим по  $2,5 \text{ см}^3$  этанола,  $2,4 \text{ см}^3$  воды и по  $0,1 \text{ см}^3$  концентрированной серной кислоты. Затем в три пробирки добавляем по  $0,2 \text{ г}$  исследуемого сыра, в три другие – по  $0,125 \text{ г}$ , а в три оставшиеся пробирки – по  $0,125 \text{ г}$  сыра и по  $0,3 \text{ см}^3$   $8,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствора пальмитиновой кислоты в гептане. Объем растворов доводим гептаном до  $10,0 \text{ см}^3$ . Растворы перемешиваем 5 мин, после чего органический слой из каждой пробирки переносим в чистые пробирки. Процедуру экстракции повторяем дважды для достижения максимально полного извлечения карбоновых кислот из сыра.

*Ход измерения.* Исследуемый раствор ВКК в гептане объемом  $0,2 \text{ см}^3$  вносим в пробирки с пришлифованными пробками. Туда же добавляем по  $1,0 \text{ см}^3$  25%-го раствора октанола в гептане, доводим органическую фазу гептаном до  $6,0 \text{ см}^3$ . Затем в пробирки вносим по  $0,5 \text{ см}^3$   $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствора ПГ,  $0,3 \text{ см}^3$   $0,2 \text{ М}$  NaOH и объем водной фазы содержимого пробирок доводим водой до  $6,0 \text{ см}^3$ . Полученные растворы перемешиваем 2–3 мин, термостатируем 3–5 мин при  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , и органическую фазу фотометрируем при длине волны  $510 \text{ нм}$  в  $1,0 \text{ см}$  кювете.

Правильность метода подтверждена методом добавок и методом разбавления. Результаты определения приведены в табл. 2. Предел обнаружения методики составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/кг сыра.

Таблица 2. Результаты определения концентрации карбоновых кислот в сыре ( $P = 0,95; n = 3$ )

Table 2. Results of determining the concentration of carboxylic acids in cheese ( $P = 0.95; n = 3$ )

Образец	Концентрация кислот в исходном образце, моль/кг	Концентрация кислот в образце с добавлением пальмитиновой кислоты с поправкой на добавленные количества, моль/кг	Концентрация кислот в разбавленном в 2 раза образце с поправкой на разбавление, моль/кг
Сыр «Столичный» 45%-й жирности (Минский молочный завод № 1)	$(1,06 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(1,08 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$(1,07 \pm 0,11) \cdot 10^{-3}$

*Экстракционно-флуориметрическая методика количественного определения ВКК в молочных продуктах с помощью ПГ.* Строим градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации пальмитиновой кислоты. Для этого по навеске приготавливаем  $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  раствор ПГ в воде. По навеске приготавливаем  $4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  раствор пальмитиновой кислоты в гептане и разбавляем его в 25 раз. В пробирки с пришлифованными пробками вносим по  $0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,65 \text{ см}^3$   $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  раствора пальмитиновой кислоты. Туда же добавляем по  $4,35 \text{ см}^3$  5%-го раствора октанола в гептане и доводим органическую фазу гептаном до  $5 \text{ см}^3$ , затем вносим в пробирки по  $0,35 \text{ см}^3$   $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ М}$  раствора ПГ,  $2 \text{ см}^3$  глицинового буфера ( $\text{pH} = 11,25$ ) и объем водной фазы доливаем водой до  $10 \text{ см}^3$ . Полученные растворы перемешиваем 2–3 мин, измеряем интенсивность флуоресценции органической фазы при длине волны  $566 \text{ нм}$  в  $1 \text{ см}$  кювете. Пример калибровочной прямой представлен на рис. 3.

Для проверки корректности методики и полноты переноса ВКК были использованы метод разбавления и метод добавок.

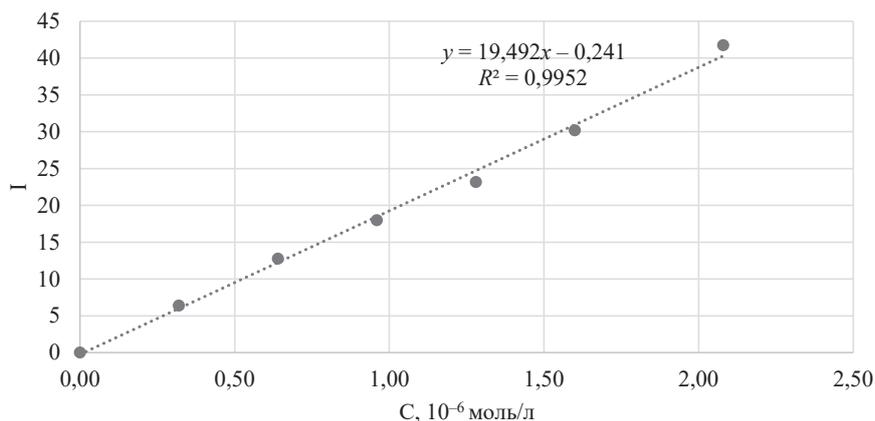


Рис. 3. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации введенной в органическую фазу пальмитиновой кислоты

Fig. 3. Dependence of the fluorescence intensity on the concentration of palmitic acid introduced into the organic phase

*Ход измерения.* В девять пробирок с пришлифованными пробками вносим по 2,1 см<sup>3</sup> этанола и по 0,2 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Затем в три пробирки добавляем по 1,0 см<sup>3</sup> исследуемого молока, в три другие – по 0,5 см<sup>3</sup> исследуемого молока и по 0,5 см<sup>3</sup> воды, в три оставшиеся пробирки – по 0,5 см<sup>3</sup> исследуемого молока, 0,5 см<sup>3</sup> воды и 1,0 см<sup>3</sup> 4,0 · 10<sup>-4</sup> М раствора пальмитиновой кислоты в гептане. Объем растворов доводим гептаном до 6,6 см<sup>3</sup>. Растворы перемешиваем 5 мин и переносим органический слой из каждой пробирки в чистые пробирки. Процедуру экстракции повторяем дважды для достижения максимально полного извлечения карбоновых кислот из исследуемого молока. Затем экстракт был внесен в экстракционную систему, описанную выше, вместо объема пальмитиновой кислоты для определения интенсивности флуоресценции (табл. 3).

Таблица 3. Результаты определения концентрации карбоновых кислот ( $P = 0,95; n = 3$ )

Table 3. Results of determining the concentration of carboxylic acids ( $P = 0.95; n = 3$ )

Образец	Концентрация кислот в исходном образце, М	Концентрация кислот в образце после добавления пальмитиновой кислоты с поправкой на добавленные количества, М	Концентрация кислот в разбавленном образце с поправкой на разбавление, М
Молоко детское «Депи» 3,2%-й жирности (Минский молочный завод № 1)	$(6,75 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$(6,62 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$(6,56 \pm 0,08) \cdot 10^{-4}$

Аналогично экстракционно-фотометрической методике определения ВКК в сыре разработана экстракционно-флуориметрическая методика, результаты которой представлены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты определения концентрации карбоновых кислот в сыре ( $P = 0,95; n = 3$ )

Table 4. Results of determining the concentration of carboxylic acids in cheese ( $P = 0.95; n = 3$ )

Образец	Концентрация кислот в исходном образце, моль/кг	Концентрация кислот в образце с добавлением пальмитиновой кислоты с поправкой на добавленные количества, моль/кг	Концентрация кислот в разбавленном в 2 раза образце с поправкой на разбавление, моль/кг
Сыр «Столичный» 45%-й жирности (Минский молочный завод № 1)	$(1,28 \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$	$(1,14 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$(1,17 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$

Согласно [6] концентрация ВКК ( $C_{12}-C_{18}$ ) в исследуемых образцах молока и сыра (период созревания – 1 год), найденная методом капиллярной газовой хроматографии, равна  $2,9 \cdot 10^{-4}$  М и  $3,9 \cdot 10^{-3}$  моль/кг соответственно. Некоторые ученые проводили анализ ВКК ( $C_{12}-C_{18}$ ) в молоке путем направленного на флуоресценцию модифицирования жирных кислот с последующим

хроматографіраваннем (ВЭЖХ) полученных производных [11]. Содержание ВКК в молоке составило  $9,1 \cdot 10^{-4}$  М. О зрелости сыров свидетельствует, например, концентрация ВКК ( $C_{12}-C_{18}$ ) в образцах швейцарского сыра (период созревания – 9 месяцев), которая составила  $8,9 \cdot 10^{-3}$  моль/кг и была определена с помощью флюидной газовой хроматографии [1].

**Заклучение.** В работе предложены и использованы для реальных образцов новые экстракционно-фотометрическая и экстракционно-флуориметрическая методики количественного определения ВКК в молочных продуктах с использованием эффективной экстракционной системы гептан–этанол–вода, предложенной нами. Вышеуказанные методики были использованы для определения содержания ВКК в молоке и сыре. Содержание ВКК, определяемое по методике с ПГ, в молоке составило  $(6,6 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$  М, в сыре –  $(1,1 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$  моль/кг. Полученные результаты хорошо согласуются между собой и с данными из литературных источников. Был также получен квантовый выход для ионного ассоциата ВКК с ПГ в гептан-октанольной системе. Рассчитанный квантовый выход ассоциата ВКК с ПГ ( $0,21 \pm 0,1$ ) свидетельствует о применимости указанного красителя для количественного определения ВКК в молочных продуктах.

### Список использованных источников

1. Богатова, О. В. Химия и физика молока / О. В. Богатова, Н. Г. Догарева. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 137 с.
2. Izco, J. M. Rapid simultaneous determination of organic acids, free amino acids, and lactose in cheese by capillary electrophoresis / J. M. Izco, M. Tormo, R. Jimenez-Flores // *J. Dairy Sci.* – 2002. – Vol. 85, № 9. – P. 2122–2129. [https://doi.org/10.3168/jds.s0022-0302\(02\)74290-2](https://doi.org/10.3168/jds.s0022-0302(02)74290-2)
3. Tuomala, T. Identification of free fatty acids and some other volatile flavour compounds from Swiss cheese using on-line supercritical fluid extraction – gas-chromatography / T. Tuomala, H. Kallio // *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung.* – 1996. – Vol. 203, № 3. – P. 236 – 240. <https://doi.org/10.1007/bf01192870>
4. Жилко, В. В. Катионные красители и их использование для количественного экстракционно-фотометрического определения высших карбоновых кислот / В. В. Жилко, Н. В. Нехань // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 33–40. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-33-40>
5. Fatty acid composition of mature breast milk in Brazilian women / M. Silva [et al.] // *Food chem.* – 2005. – Vol. 93, № 2. – P. 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.09.026>
6. De Jong, C. Determination of free fatty acids in milk and cheese procedures for extraction, clean up, and capillary gas chromatographic analysis / C. De Jong, H. T. Badings // *J. High Resolut. Chromatogr.* – 1990. – Vol. 13, № 2. – P. 94–98. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240130204>
7. Subramanian, A. Cheddar cheese classification based on flavor quality using a novel extraction method and Fourier transform infrared spectroscopy / I. A. Subramanian, W. J. Harper, L. E. Rodriguez-Saona // *J. Dairy Sci.* – 2009. – Vol. 92, № 2. – P. 87–94. <https://doi.org/10.3168/jds.2008-1449>
8. Gonzalez-Cordova, A. F. Quantitative determination of short-chain free fatty acids in milk using solid-phase microextraction and gas chromatography / A. F. Gonzalez-Cordova, B. Vallejo-Cordoba // *J. Agric. Food Chem.* – 2001. – Vol. 49, № 10. – P. 4603–4608. <https://doi.org/10.1021/jf010108d>
9. Жилко, В. В. Подбор катионных красителей и условий экстракции для фотометрического определения высших карбоновых кислот / В. В. Жилко, Н. В. Климашевич // *Актуальные задачи химии: исследования и перспективы: сб. материалов конф.* – Житомир: Изд-во ЖГУ им. И. Франко, 2018. – С. 23.
10. Жилко, В. В. Экстракция высших карбоновых кислот с катионным красителем Пиронин G в сильнощелочной среде / В. В. Жилко, Н. В. Климашевич, А. Л. Козлова-Козыревская // *Аналитика РБ-2018: сб. ст. 6-й Респ. конф. по аналит. химии с междунар. участием, Минск, Беларусь, 16–18 мая 2018 г.* – Минск: Колорград, 2018. – С. 70.
11. Chi-vu, L. Simple and sensitive analysis of long-chain free fatty acids in milk by fluorogenic derivatization and high-performance liquid chromatography / L. Chi-vu, W. Hsin-Lung, C. Su-Hwei // *J. Agric. Food Chem.* – 2002. – Vol. 50, № 1. – P. 71–73. <https://doi.org/10.1021/jf010986b>

### References

1. Bogatova O. V. *Chemistry and physics of milk*. Orenburg, Orenburg State University, 2004. 137 p. (in Russian).
2. Izco J. M., Tormo M., Jimenez-Flores R. Rapid simultaneous determination of organic acids, free amino acids, and lactose in cheese by capillary electrophoresis. *Journal of Dairy Science*, 2002, vol. 85, no. 9, pp. 2122–2129. [https://doi.org/10.3168/jds.s0022-0302\(02\)74290-2](https://doi.org/10.3168/jds.s0022-0302(02)74290-2)
3. Tuomala T., Kallio H. Identification of free fatty acids and some other volatile flavour compounds from Swiss cheese using on-line supercritical fluid extraction – gas-chromatography. *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 1996, vol. 203, no. 3, pp. 236–240. <https://doi.org/10.1007/bf01192870>
4. Zhylko V. U., Nekhan N. V. Cationic dyes and their use for quantitative extraction-photometric determination of higher carboxylic acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National*

*Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2021, vol. 57, no. 1, pp. 33–40 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-33-40>

5. Silva M., Silva M. T., Brandao S., Gomes J. C., Peternelli L. A., Franceschini S.C.C. Fatty acid composition of mature breast milk in Brazilian women. *Food chemistry*, 2005, vol. 93, no. 2, pp. 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.09.026>

6. De Jong C., Badings H. T. Determination of free fatty acids in milk and cheese procedures for extraction, clean up, and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of High Resolution Chromatography*, 1990, vol. 13, no. 2, pp. 94–98. <https://doi.org/10.1002/jhrc.1240130204>

7. Subramanian A., Harper W. J., Rodriguez-Saona L. E. Cheddar cheese classification based on flavor quality using a novel extraction method and Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Dairy Science*, 2009, vol. 92, no. 2, pp. 87–94. <https://doi.org/10.3168/jds.2008-1449>

8. Gonzalez-Cordova A. F., Vallejo-Cordoba B. Quantitative determination of short-chain free fatty acids in milk using solid-phase microextraction and gas chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, vol. 49, no. 10, pp. 4603–4608. <https://doi.org/10.1021/jf010108d>

9. Zhylko V. U., Klimashevich N. V. Selection of cationic dyes and extraction conditions for the photometric determination of higher carboxylic acids. *Aktual'nye zadachi khimii: issledovaniya i perspektivy: sb. materialov konf. [Actual problems of chemistry: research and prospects: Collection of conference materials]*. Zhitomir, Publishing house of I. Frank ZhSU, 2018, pp. 23 (in Russian).

10. Zhylko V. U., Klimashevich N. V., Kozlova-Kozyrevskaya A. L. Extraction of higher carboxylic acids with the cationic dye Pironin G in a strongly alkaline medium. *Analitika RB-2018: sbornik statei 6-i Respublikanskoi konferencii po analiticheskoi khimii s mezhdunarodnym uchastiem, Minsk, Belarus', 16–18 maya 2018 g. [Analytics RB-2018: Collection of articles of the 6th Rep. Conf. on Analytical Chemistry]*. Minsk, Kolorgrad Publ., 2018, pp. 70 (in Russian).

11. Chi-vu L., Hsin-Lung W., Su-Hwei C. Simple and sensitive analysis of long-chain free fatty acids in milk by fluorogenic derivatization and high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, vol. 50, no. 1, pp. 71–73. <https://doi.org/10.1021/jf010986b>

### Информация об авторах

*Жилко Вячеслав Владимирович* – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [zhylko@tut.by](mailto:zhylko@tut.by)

*Нехань Наталья Викторовна* – магистр химических наук, аспирант, преподаватель. Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка (пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [n.klimashevich@mail.ru](mailto:n.klimashevich@mail.ru)

### Information about the authors

*Zhylko Viachaslau U.* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [zhylko@tut.by](mailto:zhylko@tut.by)

*Nekhan Natalia V.* – M. Sc. (Chemistry), Postgraduate Student; Lecturer. Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [n.klimashevich@mail.ru](mailto:n.klimashevich@mail.ru)

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

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**  
**ORGANIC CHEMISTRY**

УДК 547.835.92+ 547.556.31+ 547.775  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-27-35>

Поступила в редакцию 23.03.2023  
Received 23.03.2023

**Е. А. Дикусар<sup>1</sup>, Е. А. Акишина<sup>1</sup>, С. Г. Стёпин<sup>2</sup>, Л. Н. Филиппович<sup>1,3</sup>,  
Н. В. Богданова<sup>3</sup>, С. Н. Шахаб<sup>1,3</sup>, В. И. Поткин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь  
<sup>2</sup>Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет, Витебск, Беларусь  
<sup>3</sup>Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

**НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АТОФАНА  
(2-ФЕНИЛХИНОЛИН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ)**

**Аннотация.** Ацилированием гидрохлоридом хлорангидрида атофана замещенных гидроксibenзальдегидов в среде дихлорметана в присутствии триэтиламина были получены сложные эфиры, которые при их конденсации с аминами (4-аминоазобензол, 4-аминоантипирин) в среде метанола способны образовывать (*E*)-азометины. Кроме того, получен сложный эфир атофана с природным фрагментом куркумина. Обнаружено, что пленки на основе (*E*)-азометинов с фрагментом азобензола обладают высокой поляризующей способностью.

**Ключевые слова:** атофан, 4-аминоантипирин, 4-аминоазобензол, куркумин, гидроксibenзальдегиды, ацилирование, азометины

**Для цитирования.** Новые производные атофана (2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты) / Е. А. Дикусар [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 27–35. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-27-35>

**E. A. Dikusar<sup>1</sup>, E. A. Akishina<sup>1</sup>, S. G. Stepin<sup>2</sup>, L. N. Filippovich<sup>1,3</sup>, N. V. Bogdanova<sup>3</sup>,  
S. N. Shahab<sup>1,3</sup>, V. I. Potkin<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Mnsk, Belarus  
<sup>2</sup>Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University, Vitebsk, Belarus  
<sup>3</sup>International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk, Belarus

**NOVEL DERIVATIVES OF ATOPHAN (2-PHENYLQUINOLINE-4-CARBOXYLIC ACID)**

**Abstract.** Acylation of substituted hydroxybenzaldehydes with hydrochloride of atophane acylchloride in dichloromethane in the presence of triethylamine gave esters, capable of forming (*E*)-azomethines when condensed with amines (4-aminoazobenzene, 4-aminoantipyrine) in methanol. In addition, an ester of atophane with a natural fragment of curcumin was obtained. Films based on (*E*)-azomethine with an azobenzene fragment were found to have a high polarizing ability.

**Keywords:** atophane, 4-aminoantipyrine, 4-aminoazobenzene, curcumin, hydroxybenzaldehydes, acylation, azomethines.

**For citation.** Dikusar E. A., Akishina E. A., Stepin S. G., Filippovich L. N., Bogdanova N. V., Shahab S. N., Potkin V. I. Novel derivatives of atophan (2-phenylquinoline-4-carboxylic acid). *Vesti Natsyuanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 27–35 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-27-35>

**Введение.** Хинолин является одним из наиболее важных структурных фрагментов природных и синтетических молекул, проявляющих различные виды биологической активности, такие как противомаларийный, антибактериальный, обезболивающий и противовоспалительный [1]. В связи с этим хинолин и многие другие его производные нашли применение в области медицины, а также в качестве синтетических строительных блоков.

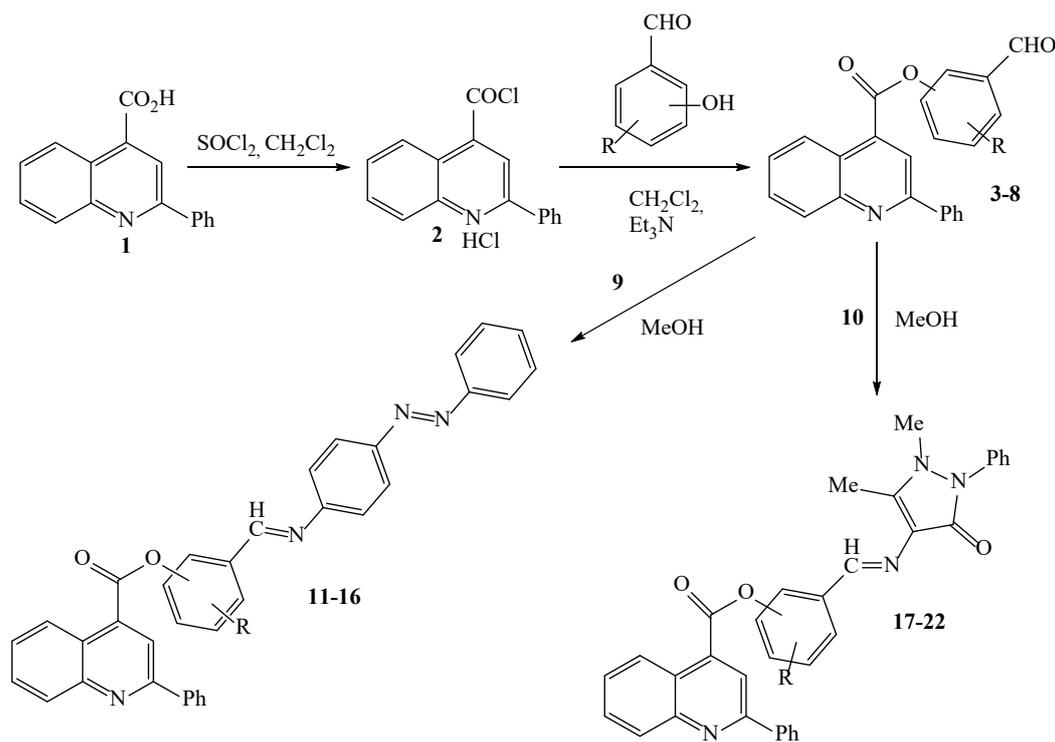
Атофан (2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты) **1** обладает жаропонижающим, обезболивающим и противовоспалительным действием, вызывает усиленное выделение (вымывание) моче-

вой кислоты из организма, чем и объяснялось его применение при подагре, также он применялся при ревматизме, невралгии, мигрени [2]. В настоящее время в фармакопее он не используется из-за его токсичности по отношению к почкам и печени. Атофан может служить удобным и доступным сырьем для дальнейших химических модификаций и превращений различных гидроксидных и аминокислотных субстратов. Обнаружено, что многочисленные сложные эфиры и амиды атофана оказывают антибактериальное, противоопухолевое, противотуберкулезное действие [3–6].

В настоящей работе представлены результаты синтеза различных сложных эфиров атофана с фрагментами гидроксibenзальдегидов, куркумина, азобензола, а также фармакофорным пиразолоновым фрагментом для дальнейшего исследования их биологических свойств и использования в качестве красителей для поляризационных пленок.

**Результаты и их обсуждение.** Для синтеза целевых азометинов в качестве линкера были выбраны природные гидроксibenзальдегиды и их синтетические аналоги. Для этого посредством реакции ацилирования хлорангидридом атофана (2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты) **2** замещенных гидроксibenзальдегидов в среде дихлорметана в присутствии триэтиламина были получены сложные эфиры **3–8** с выходом 80–86 %. Хлорангидрид **2** получали взаимодействием атофана **1** с хлористым тионилем в среде дихлорметана.

Альдегидоэфиры **3–8** являются реакционноспособными соединениями и при их конденсации с ароматическими аминами – 4-аминоазобензолом **9** или 4-аминоантипирином (4-амино-2,3-диметил-1-фенилпиразол-5-оном) **10** в среде метанола способны образовывать (*E*)-азометины **11–22** с выходами 76–89 %.



R = H, 2-CHO(N) **3**, **11**, **17**; 3-CHO(N) **4**, **12**, **18**; 4-CHO(N) **5**, **13**, **19**;

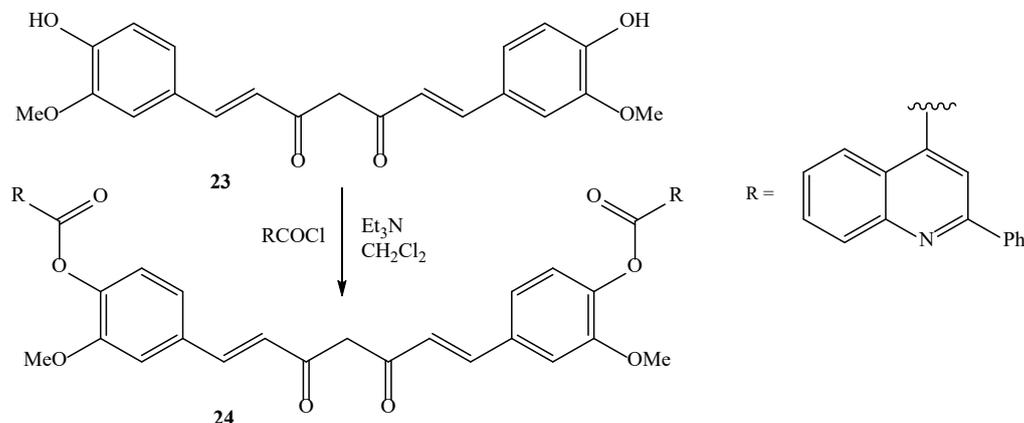
R = 2-MeO, 5-CHO(N) **6**, **14**, **20**; 4-CHO(N) **7**, **15**, **21**;

R = 2-EtO, 4-CHO(N) **8**, **16**, **22**

Синтезированным азометинам приписана (*E,E*)-конфигурация (соединения **11–16**) и (*E*)-конфигурация (соединения **17–22**) на основании сравнения их спектров со спектрами ранее синтезированных нами родственных азометинов [7, 8], а также со спектрами аналогичных соединений [9–11]. (*E,E*)-азометины **11–16** представляют интерес для изучения их оптических свойств [7, 8]. (*E*)-азометины **17–22** (производные 4-аминоантипирина **10** или ампирона, обладающего обезболивающими, противовоспалительными и жаропонижающими свойствами) перспективны для

изучения их биологической активности, так как являются гибридными лекарственными препаратами, содержащими фрагменты двух гетероциклов (атофана и ампирона).

Ацилированием хлорангидридом **2** куркумина (*транс*-,*транс*-1,7-бис(4-гидрокси-3-метокси-фенил)-1,6-гептадиен-3,5-диона) **23** с в среде дихлорметана в присутствии триэтиламина был получен сложный эфир **24** с выходом 79 %.



Интерес к производным куркумина **23** обусловлен его высоким биологическим потенциалом, что, по-видимому, связано с присутствием в этом соединении широкого арсенала различных функциональных групп (ОН, С=С, С=О, Ar) [12].

В таблице представлены оптические характеристики анизотропных пленок на основе поливинилового спирта, окрашенного соединениями **12**, **15**, **16**. Пленки формировали из полимерных растворов, в которых оптимальное соотношение компонентов составляло (мас.%): {9–10 поливиниловый спирт (ПВС) (150 кДа, Mowiol 28-99, Германия), 4,0–4,5 ДМФА, 5,0–7,5 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ОН, 0,05–0,10 Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>, 2,8–3,0 глицерина, 0,04 краситель и до 100 % Н<sub>2</sub>О}. Ориентацию пленок осуществляли путем их одноосной механической вытяжки в растворе борной кислоты [13].

#### Оптические характеристики ПВС-пленок, содержащих соединения **12**, **15**, **16**

##### Optical characteristics of PVA films containing compound **12**, **15**, **16**

Номер соединения	$\lambda$ , нм	$T_{\text{max}}$	$T_{\text{min}}$	*ПС, %
<b>12</b>	406,0	28,4	0,025	99,8
<b>15</b>	395,0	21,2	0,400	98,1
<b>16</b>	406,0	29,9	0,019	99,9

\* Поляризующая способность ПС =  $\{(T_{\parallel} - T_{\perp}) / (T_{\parallel} + T_{\perp})\} \cdot 100\%$ , где  $T_{\perp}$  и  $T_{\parallel}$  – светопропускание пленки в перпендикулярном и параллельном направлениях оси растяжения) анизотропной окрашенной пленки [13, 14].

Известно, что молекулы эффективных дихроичных красителей для поляризаторов содержат достаточно длинную цепочку из сопряженных двойных ( $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $> \text{C}=\text{C} <$ ,  $-\text{N}=\text{C} <$ ) связей, направленную вдоль длинной молекулярной оси. От длины цепи сопряжения и наличия ауксохромных групп ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OAlk}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{COOH}$  и др), оказывающих поляризующее влияние на единую  $\pi$ -электронную систему, зависит энергия возбуждения молекулы и, как результат, интенсивность и положение полосы длинноволнового поглощения [15, 16]. Значительное влияние на поглощение света органическими соединениями оказывает пространственное расположение функциональных групп в их молекулах. Если молекула расположена в одной плоскости (копланарная), то происходит перекрытие облаков  $\pi$ -электронов, облегчается их смещение по цепочке сопряженных двойных связей [17]. Из таблицы видно, что все пленки обладают высокой поляризующей способностью, равной 98,1–99,8 %, в ближней УФ-области спектра (395,0–410,0 нм).

Антибактериальная активность синтезированных производных атофана **12**, **15–19**, **21** также была исследована в отношении культур *St. Aureus* (**12**, **15–17**, **21**), *B. Cereus* (**19**, **21**), *P. Mirabilis* (**12**, **16**). Уровень активности варьировался от слабого до умеренного, сравнимого с активностью

антибиотиков (пенициллин, амоксициллин). Однако у исследуемых образцов наблюдается вторичная зона роста, что может свидетельствовать об изначальном ингибировании роста бактерий, но в процессе инкубирования возникает резистентность к исследуемым веществам.

**Экспериментальная часть.** ИК-спектры соединений записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet с приготовлением образцов в виде таблеток с KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  соединений сняты на спектрометре Avance-500 Bruker в ДМСО- $d_6$  или  $\text{CDCl}_3$  относительно остаточных сигналов растворителя [ДМСО- $d_6$ ,  $\delta\text{H}$  2,5,  $\delta\text{C}$  40,1 м. д.;  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{H}$  7,26,  $\delta\text{C}$  77,2 м. д.]. ВЭЖХ-МС исследования были выполнены с использованием жидкостного хроматографа Agilent 1200 с масс-селективным детектором Agilent 6410 Triple Quad в режиме Positive ESI MS2 Scan. Колонка ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4,6 × 50 мм; 1,8 мкм). Мобильная фаза: вода, содержащая 0,05 % (v/v) муравьиной кислоты – ацетонитрил (от 40 до 90 % за 10 мин). Скорость элюирования 0,5 мл/мин. Элементный анализ C, H, N, S-содержащих соединений выполнялся на CHNS-анализаторе Vario MICRO cube V1.9.7. Использовался атофан 1 фармацевтического назначения (с чистотой 99,99 %), т. пл. 213 °С.

**Гидрохлорид хлорангидрида 2-фенилхинолин-4-карбоновой кислоты 2.** Смесь 25 г (0,1 моль) атофана 1, 18 г (0,15 моль) хлористого тионила и 100 мл сухого дихлорметана кипятили при перемешивании 4 ч. Растворители удаляли, остаток после вакуумирования диспергировали в сухом эфире и отделяли фильтрованием на стеклянном фильтре. Выход 99 %, т. пл. 128–129 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 090, 3 057, 3 025, 2 999, 2 970, 2 922, 2 852, 2 824, 2 713, 2 482, 1 758, 1 749, 1 724 (C=O), 1 628, 1 605, 1 597, 1 505, 1 498, 1 461, 1 438, 1 338, 1 340, 1 323, 1 260, 1 245, 1 192, 1 165, 1 151, 1 070, 1 024, 980, 904, 881, 860, 790, 766, 735, 700, 690, 660, 650, 642, 595, 562, 535, 519, 491. Найдено, %: C 63,60; H 3,46; Cl 23,04; N 4,15.  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}$ . Вычислено, %: C 63,18; H 3,65; Cl 23,31; N 4,60.

**Сложные эфиры атофана 3–8 (общая методика).** К раствору 0,02 моль гидроксibenзальдегида в 100 мл дихлорметана прибавляли при перемешивании 5 г (0,05 моль) триэтиламина и 6,4 г (0,021 моль) гидрохлорида хлорангидрида атофана 2. Смесь перемешивали 20 ч при 23 °С и разбавляли 200 мл воды, органический слой отделяли и промывали водой (2 × 200 мл), 5%-м раствором  $\text{NaHCO}_3$  (2 × 200 мл) и сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из смеси бензола с гексаном.

**2-Формилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 3.** Выход 80 %, т. пл. 92–93 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 090, 3 056, 3 040, 2 960, 2 923, 2 855, 2 757 ( $\text{CH}_{\text{альд}}$ ), 1 731 (C=O), 1 707 (C=O), 1 605, 1 591, 1 580, 1 546, 1 510, 1 490, 1 480, 1 453, 1 445, 1 401, 1 339, 1 246, 1 202, 1 180, 1 145, 1 127, 1 063, 1 030, 986, 901, 820, 790, 766, 756, 683, 670, 652. Найдено, %: C 78,56; H 4,35; N 3,68.  $[\text{M}]^+$  353.  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: C 78,17; H 4,28; N 3,96.  $M$  353,37.

**3-Формилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 4.** Выход 83 %, т. пл. 104–105 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 109, 3 053, 3 022, 2 926, 2 853, 2 830, 2 741 ( $\text{CH}_{\text{альд}}$ ), 1 734 (C=O), 1 707 (C=O), 1 589, 1 547, 1 510, 1 494, 1 483, 1 456, 1 445, 1 343, 1 286, 1 275, 1 237, 1 189, 1 150, 1 122, 1 077, 1 030, 993, 895, 880, 823, 790, 760, 685, 677, 647, 620. Найдено, %: C 78,45; H 4,37; N 3,60.  $[\text{M}]^+$  353.  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: C 78,17; H 4,28; N 3,96.  $M$  353,37.

**4-Формилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 5.** Выход 85 %, т. пл. 112–113 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 100, 3 060, 3 045, 2 960, 2 923, 2 853, 2 821, 2 736 ( $\text{CH}_{\text{альд}}$ ), 1 736 (C=O), 1 700 (C=O), 1 600, 1 590, 1 547, 1 500, 1 490, 1 465, 1 444, 1 420, 1 387, 1 340, 1 243, 1 213, 1 180, 1 159, 1 140, 1 126, 1 101, 986, 901, 860, 838, 800, 780, 766, 685, 668, 657, 507. Найдено, %: C 78,62; H 4,33; N 3,69.  $[\text{M}]^+$  353.  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ . Вычислено, %: C 78,17; H 4,28; N 3,96.  $M$  353,37.

**2-Метокси-5-формилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 6.** Выход 86 %, т. пл. 147–148 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 099, 3 070, 3 059, 3 040, 3 020, 3 010, 2 977, 2 965, 2 919, 2 898, 2 850, 2 840, 2 757 ( $\text{CH}_{\text{альд}}$ ), 1 743 (C=O), 1 681 (C=O), 1 608, 1 590, 1 580, 1 548, 1 509, 1 494, 1 462, 1 438, 1 401, 1 347, 1 277, 1 260, 1 240, 1 230, 1 211, 1 182, 1 130, 1 113, 1 072, 1 065, 1 016, 994, 955, 915, 899, 880, 808, 793, 772, 738, 694, 680, 650, 637, 615, 574, 584. Найдено, %: C 75,54; H 4,56; N 3,41.  $[\text{M}]^+$  383.  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: C 75,19; H 4,47; N 3,65.  $M$  383,40.

**2-Метокси-4-формилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 7.** Выход 83 %, т. пл. 124–125 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 090, 3 065, 3 055, 3 000, 2 950, 2 924, 2 841, 2 743 ( $\text{CH}_{\text{альд}}$ ), 1 737 (C=O), 1 699

(C=O), 1 685 (C=O), 1 594, 1 548, 1 505, 1 475, 1 462, 1 450, 1 423, 1 393, 1 341, 1 282, 1 244, 1 207, 1 179, 1 145, 1 129, 1 031, 989, 960, 902, 866, 840, 810, 790, 762, 733, 683, 670, 657, 586. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 3,95 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7,44 д ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  7,9 Гц), 7,47–7,53 м ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7,53–7,59 м ( $3\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7,59–7,61 м ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7,66 ддд ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8,4, 7,0, 1,2 Гц), 7,81 ддд ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8,4, 7,0, 1,2 Гц), 8,24–8,31 м ( $3\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8,67 с ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8,84 дд ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8,5, 0,6 Гц), 10,01 (1H, CHO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 56,36 ( $\text{OCH}_3$ ), 111,15 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 121,20 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 123,66 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 124,91 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 125,42 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 127,64 ( $2\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 128,33 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 129,13 ( $2\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130,02 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130,29 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 130,60 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 191,08 (CHO), 124,17, 134,25, 135,78, 138,75, 144,82, 149,49, 152,16, 156,89, 163,86 ( $9\text{C}_{\text{четв}}$ ). Найдено, %: С 75,41; Н 4,58; N 3,35.  $[M]^+$  383.  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 75,19; Н 4,47; N 3,65.  $M$  383,40.

**4-Формил-2-этоксифенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 8.** Выход 85 %, т. пл. 105–106 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 080, 3 067, 3 055, 3 040, 3 030, 2 986, 2 924, 2 855, 2 837, 2 811, 2 742 ( $\text{CH}_{\text{альд}}$ ), 1 733 (C=O), 1 696 (C=O), 1 595, 1 548, 1 506, 1 495, 1 446, 1 436, 1 390, 1 341, 1 278, 1 242, 1 201, 1 184, 1 158, 1 143, 1 127, 1 078, 1 039, 997, 985, 894, 864, 844, 812, 790, 762, 747, 686, 671, 656, 591. Найдено, %: С 75,68; Н 4,82; N 3,30.  $[M]^+$  397.  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ . Вычислено, %: С 75,55; Н 4,82; N 3,52.  $M$  397,42.

**Азометины 11–22 (общая методика).** Смесь 13 ммоль альдегида **3–8**, 14 ммоль амина **9, 10**, 35 мл абсолютного метанола (обезвоженного путем кипячения и перегонки над Mg) и 1 капли ледяной уксусной кислоты кипятили при перемешивании 3 ч. После охлаждения реакционной смеси при +5 °С в течение 24 ч осадок азометинов **11–22** отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре Шотта, промывали небольшим количеством охлажденного метанола (3 × 5 мл) и сушили на воздухе при 40 °С 5–6 ч.

**2-(E),4-(E)-Фенилдиазенилфенилиминометилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 11.** Выход 76 %, т. пл. 178–179 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 085, 3 066, 3 040, 2 925, 2 895, 2 845, 1 741 (C=O), 1 622 (C=N), 1 589, 1 570, 1 547, 1 510, 1 494, 1 480, 1 455, 1 440, 1 410, 1 360, 1 342, 1 280, 1 241, 1 187, 1 143, 1 129, 990, 987, 965, 847, 769, 760, 684, 669, 650, 605, 555, 526. Найдено, %: С 79,10; Н 4,59; N 10,38.  $[M]^+$  532.  $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 78,93; Н 4,54; N 10,52.  $M$  532,59.

**3-(E),4-(E)-Фенилдиазенилфенилиминометилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 12.** Выход 77 %, т. пл. 179–180 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 090, 3 057, 3 030, 3 020, 3 005, 2 960, 2 923, 2 905, 2 870, 1 741 (C=O), 1 629 (C=N), 1 590, 1 584, 1 548, 1 512, 1 492, 1 448, 1 340, 1 241, 1 202, 1 185, 1 179, 1 147, 1 125, 1 103, 992, 904, 847, 825, 765, 683, 550. Найдено, %: С 78,99; Н 4,62; N 10,44.  $[M]^+$  532.  $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 78,93; Н 4,54; N 10,52.  $M$  532,59.

**4-(E),4-(E)-Фенилдиазенилфенилиминометилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 13.** Выход 85 %, т. пл. 196–197 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 101, 3 085, 3 064, 3 055, 3 037, 2 960, 2 923, 2 884, 2 854, 1 739 (C=O), 1 624 (C=N), 1 589, 1 576, 1 545, 1 504, 1 493, 1 450, 1 425, 1 343, 1 301, 1 285, 1 235, 1 230, 1 204, 1 182, 1 161, 1 135, 1 128, 1 102, 987, 865, 855, 848, 763, 686, 652, 556. Найдено, %: С 79,07; Н 4,61; N 10,41.  $[M]^+$  532.  $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 78,93; Н 4,54; N 10,52.  $M$  532,59.

**2-Метокси-5-(E),4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 14.** Выход 85 %, т. пл. 196–197 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 056, 3 040, 3 028, 3 000, 2 950, 2 937, 2 920, 2 895, 2 860, 2 843, 1 740 (C=O), 1 625 (C=N), 1 609, 1 589, 1 575, 1 548, 1 514, 1 507, 1 494, 1 461, 1 438, 1 412, 1 342, 1 310, 1 279, 1 240, 1 225, 1 202, 1 180, 1 142, 1 128, 1 118, 1 068, 1 020, 994, 971, 880, 866, 844, 810, 790, 763, 689, 654, 597, 555. Найдено, %: С 77,05; Н 4,72; N 9,78.  $[M]^+$  562.  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 76,85; Н 4,66; N 9,96.  $M$  562,62.

**2-Метокси-4-(E),4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 15.** Выход 88 %, т. пл. 183–184 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3 065, 3 057, 3 040, 3 010, 3 001, 2 964, 2 940, 2 920, 2 870, 2 855, 1 739 (C=O), 1 625 (C=N), 1 600, 1 583, 1 545, 1 507, 1 494, 1 466, 1 445, 1 420, 1 360, 1 340, 1 327, 1 287, 1 270, 1 232, 1 185, 1 141, 1 126, 1 110, 1 037, 984, 860, 848, 765, 685, 675, 650, 612, 550. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 4,00 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 7,35–7,38 м ( $2\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7,39 д ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8,1 Гц), 7,46–7,61 м ( $7\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7,68 ддд ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8,6, 6,8, 1,3 Гц), 7,79–7,85 м ( $2\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7,92–7,97 м ( $2\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8,00–8,04 м ( $2\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8,26–8,30 м ( $3\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8,53 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ), 8,70 с ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8,89 дд ( $1\text{H}_{\text{Ar}}$ ,  $J$  8,6, 0,8 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 56,40 ( $\text{OCH}_3$ ), 111,04 ( $1\text{CH}_{\text{Ar}}$ ),

121,24 (1CH<sub>Ar</sub>), 121,81 (2CH<sub>Ar</sub>), 123,00 (2CH<sub>Ar</sub>), 123,34 (1CH<sub>Ar</sub>), 123,69 (1CH<sub>Ar</sub>), 124,32 (2CH<sub>Ar</sub>), 125,61 (1CH<sub>Ar</sub>), 127,73 (2CH<sub>Ar</sub>), 128,31 (1CH<sub>Ar</sub>), 129,19 (2CH<sub>Ar</sub>), 129,29 (2CH<sub>Ar</sub>), 130,04 (1CH<sub>Ar</sub>), 130,30 (1CH<sub>Ar</sub>), 130,61 (1CH<sub>Ar</sub>), 131,08 (1CH<sub>Ar</sub>), 160,04 (CHO), 114,79, 134,70, 135,62, 138,91, 142,77, 149,56, 151,05, 151,96, 152,93, 154,29, 157,01, 164,28 (12C<sub>четв.</sub>). Найдено, %: С 77,14; Н 4,76; N 9,71. [M]<sup>+</sup> 562. C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 76,85; Н 4,66; N 9,96. M 562,62.

**2-Этокси-4-(E),4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 16.** Выход 89 %, т. пл. 162–163 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3 099, 3 061, 3 040, 2 971, 2 925, 2 897, 2 865, 2 854, 1 738 (C=O), 1 624 (C=N), 1 584, 1 536, 1 505, 1 494, 1 430, 1 390, 1 360, 1 342, 1 275, 1 242, 1 234, 1 210, 1 195, 1 185, 1 176, 1 149, 1 142, 1 125, 1 044, 986, 860, 852, 768, 687, 666, 652, 617. Найдено, %: С 77,39; Н 4,95; N 9,47. [M]<sup>+</sup> 576. C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 77,07; Н 4,89; N 9,72. M 576,66.

**(E)-2-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)иминометилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 17.** Выход 83 %, т. пл. 167–168 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3 060, 3 039, 3 014, 2 990, 2 922, 2 906, 2 880, 2 855, 2 815, 1 744 (C=O), 1 647 (C=O), 1 607, 1 590, 1 549, 1 494, 1 487, 1 450, 1 416, 1 379, 1 346, 1 304, 1 281, 1 239, 1 233, 1 218, 1 182, 1 141, 1 127, 1 091, 1 066, 1 022, 987, 785, 768, 744, 697, 650, 594. Найдено, %: С 76,01; Н 4,97; N 9,98. [M]<sup>+</sup> 538. C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 75,82; Н 4,87; N 10,40. M 538,60.

**(E)-3-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)иминометилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 18.** Выход 88 %, т. пл. 168–169 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3 058, 3 035, 2 990, 2 918, 2 855, 1 740 (C=O), 1 657 (C=O), 1 589, 1 547, 1 496, 1 485, 1 457, 1 444, 1 423, 1 404, 1 370, 1 343, 1 298, 1 270, 1 224, 1 180, 1 145, 1 135, 1 124, 1 075, 992, 960, 930, 890, 855, 820, 793, 767, 761, 705, 688, 676, 655, 640, 630, 598, 580, 560, 510. Найдено, %: С 75,97; Н 4,95; N 10,11. [M]<sup>+</sup> 538. C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 75,82; Н 4,87; N 10,40. M 538,60.

**(E)-4-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)иминометилфенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 19.** Выход 89 %, т. пл. 223–224 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3 100, 3 056, 3 020, 2 960, 2 924, 2 855, 1 733 (C=O), 1 658 (C=O), 1 590, 1 455, 1 410, 1 370, 1 360, 1 344, 1 300, 1 280, 1 245, 1 231, 1 194, 1 165, 1 158, 1 129, 1 070, 1 020, 990, 900, 865, 852, 840, 790, 769, 702, 697, 650, 630, 592, 522, 514, 503. Найдено, %: С 76,08; Н 4,95; N 10,10. [M]<sup>+</sup> 538. C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 75,82; Н 4,87; N 10,40. M 538,60.

**(E)-5-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)иминометил-2-метоксифенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 20.** Выход 85 %, т. пл. 200–201 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3 085, 3 055, 3 035, 3 003, 2 968, 2 929, 2 837, 1 747 (C=O), 1 646 (C=O), 1 610, 1 591, 1 580, 1 530, 1 503, 1 454, 1 438, 1 425, 1 413, 1 340, 1 306, 1 268, 1 243, 1 230, 1 214, 1 176, 1 142, 1 125, 1 114, 1 078, 1 064, 1 022, 995, 980, 958, 935, 888, 870, 815, 790, 764, 749, 699, 684, 650, 635, 620, 610, 586, 525, 507. Найдено, %: С 74,27; Н 4,94; N 9,67. [M]<sup>+</sup> 568. C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 73,93; Н 4,96; N 9,85. M 568,62.

**(E)-4-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)иминометил-2-метоксифенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 21.** Выход 86 %, т. пл. 178–179 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3 100, 3 077, 3 055, 3 036, 3 010, 2 970, 2 955, 2 940, 2 923, 2 870, 2 845, 1 749 (C=O), 1 646 (C=O), 1 591, 1 578, 1 545, 1 502, 1 495, 1 469, 1 456, 1 412, 1 378, 1 362, 1 346, 1 312, 1 266, 1 245, 1 227, 1 178, 1 140, 1 125, 1 070, 1 060, 1 030, 981, 950, 895, 864, 845, 820, 790, 764, 750, 702, 655, 628, 586, 550. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (500 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 3,20 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3,34 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3,95 с (3H, OCH<sub>3</sub>), 7,36–7,42 м (3H<sub>Ar</sub>), 7,51–7,59 м (5H<sub>Ar</sub>), 7,59–7,64 м (2H<sub>Ar</sub>), 7,69–7,72 м (1H<sub>Ar</sub>), 7,79 ддд (1H<sub>Ar</sub>, J 8,3, 7,0, 1,1 Гц), 7,92 ддд (1H<sub>Ar</sub>, J 8,3, 7,0, 1,2 Гц), 8,24 д (1H<sub>Ar</sub>, J 8,3 Гц), 8,33–8,37 м (2H<sub>Ar</sub>), 8,67 д (1H<sub>Ar</sub>, J 8,5 Гц), 8,72 с (1H<sub>Ar</sub>), 9,64 с (1H, CH=N). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (125 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, м. д.: 10,41 (CH<sub>3</sub>), 35,88 (CH<sub>3</sub>), 56,67 (OCH<sub>3</sub>), 111,17 (1CH<sub>Ar</sub>), 120,41 (1CH<sub>Ar</sub>), 120,86 (1CH<sub>Ar</sub>), 123,88 (1CH<sub>Ar</sub>), 125,26 (2CH<sub>Ar</sub>), 125,50 (1CH<sub>Ar</sub>), 127,54 (1CH<sub>Ar</sub>), 127,89 (2CH<sub>Ar</sub>), 129,02 (1CH<sub>Ar</sub>), 129,65 (2CH<sub>Ar</sub>), 129,74 (2CH<sub>Ar</sub>), 130,57 (1CH<sub>Ar</sub>), 130,78 (1CH<sub>Ar</sub>), 131,26 (1CH<sub>Ar</sub>), 153,84 (CHO), 116,72, 135,13, 135,89, 137,78, 138,22, 141,05, 148,99, 151,68, 152,84, 153,85, 156,46, 160,12, 164,44 (13C<sub>четв.</sub>). Найдено, %: С 74,19; Н 5,00; N 9,70. [M]<sup>+</sup> 568. C<sub>35</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 73,93; Н 4,96; N 9,85. M 568,62.

**(E)-4-(1,5-Диметил-3-оксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-пиразол-4-ил)иминометил-2-этоксифенил 2-фенилхинолин-4-карбоксилат 22.** Выход 80 %, т. пл. 194–195 °С. ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>:

3 070, 3 060, 3 030, 3 000, 2 990, 2 929, 2 880, 2 850, 1 739 (C=O), 1 650 (C=O), 1 594, 1 582, 1 548, 1 506, 1 494, 1 480, 1 470, 1 455, 1 26, 1 392, 1 372, 1 348, 1 269, 1 228, 1 200, 1 180, 1 165, 1 153, 1 135, 1 115, 1 044, 1 002, 960, 940, 897, 870, 860, 840, 825, 780, 766, 750, 698, 687, 660, 650, 640, 593, 580. Найдено, %: С 74,64; Н 5,26; N 9,32.  $[M]^+$  582.  $C_{36}H_{30}N_4O_4$ . Вычислено, %: С 74,21; Н 5,19; N 9,62.  $M$  582,65.

**[(1*E*,6*E*)-3,5-Диоксогепта-1,6-диен-1,7-дил]бис(2-метокси-4,1-фенилен) бис(2-фенилхинолин-4-карбоксилат) 24.** К раствору 0,37 г (1 ммоль) куркумина **23** в 70 мл дихлорметана прибавляли при перемешивании 0,7 г (7 моль) триэтиламина и 0,87 г (2,2 ммоль) гидрохлорида хлорангидрида атофана **2**. Смесь перемешивали 20 ч при 23 °С и разбавляли 150 мл воды, органический слой отделяли и промывали водой (2 × 150 мл), 5%-м раствором  $NaHCO_3$  (2 × 150 мл) и сушили  $Na_2SO_4$ . Растворитель удаляли, остаток перекристаллизовывали из смеси бензола с гексаном. Выход 79 %, т. пл. 115–116 °С. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3 090, 3 064, 3 020, 3 003, 2 960, 2 932, 2 865, 2 846, 1 630 (C=O), 1 592, 1 545, 1 506, 1 462, 1 446, 1 416, 1 347, 1 298, 1 260, 1 242, 1 230, 1 200, 1 179, 1 140, 1 126, 1 078, 1 065, 1 031, 983, 970, 890, 843, 790, 769, 723, 692, 665, 650. Спектр ЯМР  $^1H$  (500 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 3,92 с (6H,  $2OCH_3$ ), 5,88 с (CH=), 6,61 д (2H, CH=,  $J$  15,8 Гц), 7,19–7,22 м (2H<sub>Ar</sub>), 7,23–7,26 м (2H<sub>Ar</sub>), 7,29 д (2H<sub>Ar</sub>,  $J$  8,1 Гц), 7,47–7,53 м (2H<sub>Ar</sub>), 7,54–7,59 м (4H<sub>Ar</sub>), 7,63–7,71 м (3H<sub>Ar</sub>+CH=), 7,80 ддд (2H<sub>Ar</sub>,  $J$  8,4, 7,0, 1,3 Гц), 8,23–8,31 м (6H<sub>Ar</sub>), 8,65–8,68 м (2H<sub>Ar</sub>), 8,86 д (1H<sub>Ar</sub>,  $J$  8,5 Гц). Спектр ЯМР  $^{13}C$  (125 МГц,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 56,15 ( $2OCH_3$ ), 102,14 (1CH=), 111,78 ( $2CH_{Ar}$ ), 121,13 ( $2CH_{Ar}$ ), 121,29 ( $2CH_{Ar}$ ), 123,48 (2CH=), 124,67 ( $2CH_{Ar}$ ), 125,53 ( $2CH_{Ar}$ ), 127,66 ( $4CH_{Ar}$ ), 128,24 ( $2CH_{Ar}$ ), 129,12 ( $4CH_{Ar}$ ), 129,99 ( $2CH_{Ar}$ ), 130,24 ( $2CH_{Ar}$ ), 130,53 ( $2CH_{Ar}$ ), 139,99 (2CH=), 124,22, 134,59, 134,65, 138,78, 141,23, 149,45, 151,59, 156,88, 164,33, 183,21 ( $10C_{четв.}$ ). Найдено, %: С 76,87; Н 4,69; N 3,19.  $[M]^+$  830.  $C_{53}H_{38}N_2O_8$ . Вычислено, %: С 76,61; Н 4,61; N 3,37.  $M$  830,88.

**Заключение.** Разработан удобный метод синтеза вариативных производных атофана с фрагментами азобензола и пиразолона, соединенных посредством гидроксibenзальдегидного линкера. Кроме того, получен сложный эфир атофана с природным фрагментом куркумина. Установлено, что пленки на основе (*E*)-азометинов с фрагментом азобензола обладают высокой поляризующей способностью. Большинство соединений показали умеренный, сравнимый со стандартными антибиотиками (пенициллин, амоксициллин) уровень активности.

**Благодарности.** Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X23-012).

**Acknowledgements.** This work has been performed with a partial financial support of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant X23-012).

### Список использованных источников

1. Tabassum, R. Current Pharmaceutical Aspects of Synthetic Quinoline Derivatives / R. Tabassum, M. Ashfaq, H. Oku // Mini-Rev. Med. Chem. – 2021. – Vol. 21, № 10. – P. 1152–1172. <https://doi.org/10.2174/138955752099201214234735>.
2. Роберт-Нику, М. Ц. Химия и технология химико-фармацевтических препаратов / М. Ц. Роберт-Нику. – М.: Медгиз, 1954. – 443 с.
3. Synthesis, molecular docking and biological evaluation of new quinoline analogues as potent anti-breast cancer and antibacterial agents / S. V. Rathod [et al.] // Indian J. Chem. Sect. B. – 2021. – Vol. 60, № 9. – P. 1215–1222. <https://doi.org/10.56042/ijcb.v60i9.31204>
4. Facile synthesis of phenyl esters and amides of cinchophen using EDC.HCl and antibacterial activity / S. Shankerrao [et al.] // OCAIJ. – 2012. – Vol. 8, № 1. – P. 24–28.
5. Design, Synthesis and Biological Screening of 2, 4- Disubstituted Quinolines / K. Hango [et al.] // Austin J. Anal. Pharm. Chem. – 2015. – Vol. 2, № 4. – P. 1048–1051.
6. Synthesis and antituberculous activity of quinoline isosteres of isoniazid / A. V. Zimichev [et al.] // Pharm. Chem. J. – 2011. – Vol. 45, № 4. – P. 217–219. <https://doi.org/10.1007/s11094-011-0598-7>
7. Design of geometry, synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, excited state, polarization) and anisotropy (thermal conductivity and electrical) properties of new synthesized derivatives of (*E,E*)-azomethines in colored stretched poly (vinyl alcohol) matrix / S. Shahab [et al.] // J. Mol. Struct. – 2018. – Vol. 1157. – P. 536–550. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.094>
8. Синтез (*E,E*)-азозометинов на основе 4-аминоазобензола / Е. А. Дикусар [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 58–71. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-58-71>
9. Upadhyay, A. A spectrophotometric study of impact of solvent, substituent and cross-conjugation in some 4-aminoantipyrene based Schiff base / A. Upadhyay, P. K. Kar, S. Dash // Spectrochim. Acta, Part A. – 2020. – Vol. 233. – Art. 118231. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118231>

10. (E)-4-[(1,5-Dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-ylimino)methyl]phenyl 4-chlorobenzoate / J.-R. Han [et al.] // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online.* – 2007. – Vol. 63, № 10. – P. 4035–4035. <https://doi.org/10.1107/S1600536807043796>

11. Alam, M. S. Synthesis, Molecular Structure and Antioxidant Activity of (E)-4-[Benzylideneamino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one, a Schiff Base Ligand of 4-Aminoantipyrine / M. S. Alam, D.-U. Lee // *J. Chem. Crystallogr.* – 2011. – Vol. 42, № 2. – P. 93–102. <https://doi.org/10.1007/s10870-011-0209-1>

12. Акишина, Е. А. Химическая модификация различных соединений азотсодержащими гетероциклами / Е. А. Акишина, Е. А. Дикусар // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 356–384. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-356-384>

13. Алмодарресие, Х. А. Поляризационные пленки широкого спектрального диапазона на основе поливинилового спирта, дихроичных красителей и наночастиц: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Х. А. Алмодарресие. – Минск, 2014. – 22 с.

14. Han, S. E. Modeling of the optical anisotropy of a dye polarizer / S. E. Han, I. S. Hwang // *J. Polymer Sci., Part B: Polym. Phys.* – 2002. – Vol. 40, № 13. – P. 1363–1370. <https://doi.org/10.1002/polb.10198>

15. Виноюкова, Г. Н. Химия красителей / Г. Н. Виноюкова. – М.: Химия, 1979. – 296 с.

16. Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М.: Химия, 1971. – 447 с.

17. Киприанов, А. И. Цвет красителей и пространственные помехи в их молекулах / А. И. Киприанов, Г. Г. Дядюша, Ф. А. Михайленко // *Успехи химии.* – 1966. – Т. 35, № 5. – С. 823–852.

## References

1. Tabassum R., Ashfaq M., Oku H. Current Pharmaceutical Aspects of Synthetic Quinoline Derivatives. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 2021, vol. 21, no. 10, pp. 1152–1172. <https://doi.org/10.2174/1389557520999201214234735>

2. Robert-Niku M. C. *Chemistry and Technology of Chemical Pharmaceuticals*. Moscow, Medgiz Publ., 1954. 443 p. (in Russian).

3. Rathod S. V., Shinde K. W., Kharkar P. S., Shah C. P. Synthesis, molecular docking and biological evaluation of new quinoline analogues as potent anti-breast cancer and antibacterial agents. *Indian Journal of Chemistry. Section B*, 2021, vol. 60, no. 9, pp. 1215–1222. <https://doi.org/10.56042/ijcb.v60i9.31204>

4. Shankarrao S., Bodke Y. D., Upadhyay A., Nagaraja K. L., Kiran J. R., Satyanarayan N.D. Facile synthesis of phenyl esters and amides of cinchophen using EDC.HCl and antibacterial activity. *OCAIJ*, 2012, vol. 8, no. 1, pp. 24–28.

5. Ilango K., Valentina P., Subhakar K., Kathiravan M. K. Design, Synthesis and Biological Screening of 2, 4- Disubstituted Quinolines. *Austin Journal of Analytical and Pharmaceutical Chemistry*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 1048–1051.

6. Zimichev A. V., Zemtsova M. N., Kashaev A. G., Klimochkin Y. N. Synthesis and antituberculous activity of quinoline isosteres of isoniazid. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2011, vol. 45, no. 4, pp. 217–219. <https://doi.org/10.1007/s11094-011-0598-7>

7. Shahab S., Sheikhi M., Filippovich L., Dikusar E., Yahyaei H., Kumar R., Khaleghian M. Design of geometry, synthesis, spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, excited state, polarization) and anisotropy (thermal conductivity and electrical) properties of new synthesized derivatives of (E,E)-azomethines in colored stretched poly (vinyl alcohol) matrix. *Journal of Molecular Structure*, 2018, vol. 1157, pp. 536–550. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.094>

8. Dikusar E. A., Filippovich L. N., Shahab S. N., Petkevich S. K., Stepin S. G. Synthesis of (E,E)-azoazomethines based on 4-aminoazobenzene. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 58–71 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-58-71>

9. Upadhyay A., Kar P. K., Dash S. A spectrophotometric study of impact of solvent, substituent and cross-conjugation in some 4-aminoantipyrine based Schiff base. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, vol. 233, art. no. 118231. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118231>

10. Han J. R., Tian X., Zhen X. L., Li Z. C., Liu S. X. (E)-4-[(1,5-Dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-ylimino)methyl]phenyl 4-chlorobenzoate. *Acta Crystallographica. Section E: Crystallographic Communications*, 2007, vol. 63, no. 10, pp. 4035–4035. <https://doi.org/10.1107/S1600536807043796>

11. Alam M. S., Lee D.-U. Synthesis, Molecular Structure and Antioxidant Activity of (E)-4-[Benzylideneamino]-1,5-dimethyl-2-phenyl-1H-pyrazol-3(2H)-one, a Schiff Base Ligand of 4-Aminoantipyrine. *Journal of Chemical Crystallography*, 2011, vol. 42, no. 2, pp. 93–102. <https://doi.org/10.1007/s10870-011-0209-1>

12. Akishina E. A., Dikusar E. A. Chemical modification of different compounds with nitrogen-containing heterocycles. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 3, pp. 356–384 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-356-384>

13. Almodarresie, H. A. *Polarizing films of a wide spectral range based on polyvinyl alcohol, dichroic dyes and nanoparticles*. Minsk, 2014. 22 p. (in Russian).

14. Han S. E., Hwang I. S. Modeling of the optical anisotropy of a dye polarizer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, vol. 40, no. 13, pp. 1363–1370. <https://doi.org/10.1002/polb.10198>

15. Виноюкова Г. Н. *Dye chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 296 p. (in Russian).

16. Stepanov B. I. *Introduction to the chemistry and technology of organic dyes*. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 447 p. (in Russian).

17. Kiprianov A. I., Dyadyusha G. G., Mihajlenko F. A. The colour of dyes and steric hindrance in their molecules. *Russian chemical reviews*, 1966, vol. 35, no. 5, pp. 361–373. <https://doi.org/10.1070/rc1966v035n05abeh001477>

**Информация об авторах**

*Дикусар Евгений Анатольевич* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by

*Акишина Екатерина Александровна* – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

*Стёпин Святослав Генрихович* – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой. Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет (пр-т Фрунзе, 27, 210023, Витебск, Республика Беларусь). E-mail: stepins@tut.by

*Филиппович Людмила Николаевна* – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: luda1977@list.ru

*Богданова Наталия Валерьевна* – старший преподаватель. Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова БГУ (ул. Долгбродская, 23А, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tasha.bo@mail.ru

*Шахаб Сиямак Насер* – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: siyamakshahab@mail.ru

*Поткин Владимир Иванович* – доктор химических наук, профессор, академик, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

**Information about the authors**

*Dikusar Evgenij A.* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dikusar@ifoch.bas-net.by.

*Akishina Ekaterina A.* – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: che.semenovaea@mail.ru

*Stepin Svyatoslav G.* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department. Vitebsk State Order of Peoples' Friendship Medical University (17, Frunze Ave., 210023, Vitebsk, Republic of Belarus). E-mail: stepins@tut.by

*Filippovich Liudmila N.* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: luda1977@list.ru

*Bogdanova Natalia V.* – Senior Lecturer. International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University (23A, Dolgbrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tasha.bo@mail.ru

*Shahab Siyamak Nasser* – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: siyamakshahab@mail.ru

*Potkin Vladimir I.* – Dr. Sci. (Chemistry), Professor, Academician, Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

**БИОАРГАНИЧНАЯ ХИМИЯ**  
**BIOORGANIC CHEMISTRY**

УДК 577.11; 577.113.4; 547-305.1; 547.279.3  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-36-44>

Поступила в редакцию 09.03.2023  
Received 09.03.2023

**Ю. П. Ламекина, Т. П. Северинчик, Е. А. Улащик, Т. П. Ахламёнок,  
П. Ю. Борищук, Б. В. Ронишенко, В. В. Шманай**

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

**СИНТЕЗ ТИОЛСОДЕРЖАЩИХ ДНК-ОЛИГОНУКЛЕОТИДОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФОСФОРАМИДИТНОГО РЕАГЕНТА  
НА ОСНОВЕ *ТРАНС*-4-ГИДРОКСИ-*L*-ПРОЛИНОЛА**

**Аннотация.** Осуществлен синтез нового фосфорамидитного реагента на основе *транс*-4-гидрокси-*L*-пролинола для получения тиолсодержащих олигонуклеотидов. Реакционная способность введенных тиольных групп была продемонстрирована на примере реакций с тиол-специфичными реагентами. Конъюгаты после модификации были очищены гель-фильтрацией и охарактеризованы с помощью ВЭЖХ-МС.

**Ключевые слова:** автоматический олигонуклеотидный синтез, фосфорамидитный метод, тиольный фосфорамидит, тиолсодержащие олигонуклеотиды, постсинтетическая модификация, тиол-специфичные реагенты

**Для цитирования.** Синтез тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов с использованием фосфорамидитного реагента на основе *транс*-4-гидрокси-*L*-пролинола / Ю. П. Ламекина [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 36–44. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-36-44>

**Y. P. Lamekina<sup>1</sup>, T. P. Seviarynchik<sup>1</sup>, E. A. Ulashchik<sup>1</sup>, T. P. Akhlamionok<sup>1</sup>, P. Y. Baryshchuk<sup>1</sup>,  
B. V. Ranishenka<sup>1</sup>, V. V. Shmanai<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

**SYNTHESIS OF THIOL-CONTAINING DNA-OLIGONUCLEOTIDES USING A PHOSPHORAMIDITE  
REAGENT BASED ON *TRANS*-4-HYDROXY-*L*-PROLINOL**

**Annotation.** In this work, a new phosphoramidite reagent for the preparation of thiol-modified oligonucleotides was synthesized. Thiol-specific reagents have been used to demonstrate the reactivity of thiol groups. After modification, conjugates were purified via gel-filtration and characterized with HPLC-MS.

**Keywords:** automated oligonucleotide synthesis, phosphoramidite method, thiol phosphoramidite, thiol-containing oligonucleotides, post-synthetic modification, thiol-specific reagents

**For citation.** Lamekina Y. P., Seviarynchik T. P., Ulashchik E. A., Akhlamionok T. P., Baryshchuk P. Y., Ranishenka B. V., Shmanai V. V. Synthesis of thiol-containing DNA-oligonucleotides using a phosphoramidite reagent based on *trans*-4-hydroxy-*L*-prolinol. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 36–44 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-36-44>

**Введение.** Модификация заданных положений олигонуклеотидной цепи реакционноспособными тиольными группами открыла новые возможности для их биоконъюгации с различными лигандами, биомолекулами, наночастицами и поверхностями. Впервые тиолсодержащие олигонуклеотиды были синтезированы для введения флуоресцентных и других нерадиоактивных меток [1, 2]. Биоконъюгация тиолсодержащих олигонуклеотидов с такими ферментами, как щелочная фосфатаза или пероксидаза хрена, широко используется в дизайне молекулярных зондов для детекции ДНК-аналитов [3, 4]. Тиолсодержащие олигонуклеотиды нашли применение в иммобилизации ДНК на поверхности золота, а также для получения ДНК-функционализированных наночастиц золота [5, 6].

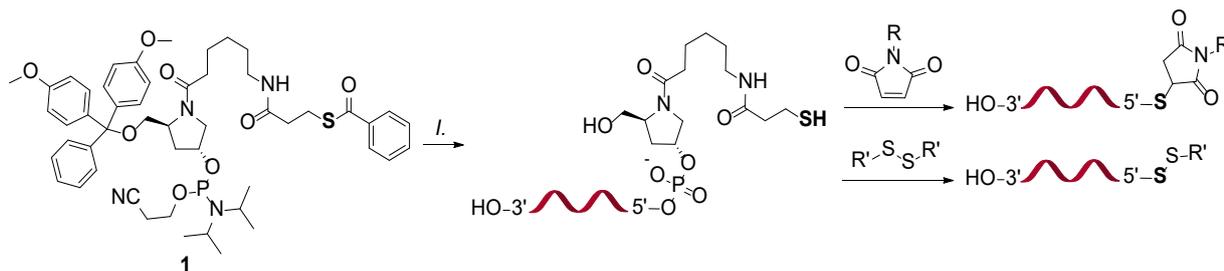


Рис. 1. Фосфорамидитный реагент **1** в синтезе тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов и последующая постсинтетическая модификация тиол-специфичными реагентами (*I.* – автоматический синтез с использованием реагента **1**, выделение и очистка ДНК-олигонуклеотидов)

Fig. 1. Phosphoramidite reagent **1** in the synthesis of thiol-containing DNA-oligonucleotides and subsequent post-synthetic modification with thiol-specific reagents (*I.* – automated synthesis using reagent **1**, isolation and purification of DNA-oligonucleotides)

Цели данной работы заключались в синтезе и очистке тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов, оценке реакционной способности введенных SH-групп посредством их биоконъюгации с тиол-специфичными реагентами (малеимид и дисульфид) (рис. 1). Для достижения поставленных целей была разработана схема и осуществлен синтез нового фосфорамидитного реагента **1** на основе *транс*-4-гидрокси-*L*-пролинола.

#### Экспериментальная часть.

**Материалы и оборудование.** Коммерчески доступные реагенты, необходимые для выполнения данной работы, использовались без дополнительной очистки. Высушивание и очистка растворителей проводились в соответствии с описанными в литературе методами [7]. (3*R*,5*S*)-1-(6-(2,2,2-трифторацетиламино)-1-оксогексил)-5-(4,4'-диметокситритилоксиметил)пирролидин-3-ол (**2**) и *N,N*-диизопропиламино-(2-цианоэтоксид)хлорофосфин (CEP-Cl) были синтезированы по описанным в литературе методикам [8–10]. Контроль за ходом реакций осуществляли методом аналитической тонкослойной хроматографии (ТСХ) на алюминиевых пластинках Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, 40–63 мкм (Merck); пятна визуализировали УФ-лампой (254 нм) и проявляли растворами перманганата калия и фосфорномолибденовой кислоты при нагревании. Колоночную хроматографию синтезированных соединений осуществляли на силикагеле Kieselgel 60, 40–63 мкм (Merck). Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали при 500 МГц (<sup>1</sup>H), 126 МГц (<sup>13</sup>C) и 202 МГц (<sup>31</sup>P) на спектрометре Bruker Avance 500 (Bruker) и калибровали относительно сигналов остаточного растворителя (CDCl<sub>3</sub>: 7,26 м. д. для <sup>1</sup>H; CD<sub>3</sub>CN: 1,94 м. д. для <sup>1</sup>H, 1,32 м. д. для <sup>13</sup>C) или триметилфосфата как внутреннего стандарта (3,7 м. д. для <sup>31</sup>P [11]). <sup>1</sup>H-константы спин-спинового взаимодействия (*J*) указаны в герцах (Гц) и относятся к наблюдаемой мультиплетности сигналов в спектрах. Температуру плавления (*T*<sub>пл</sub>) соединения **4** определяли капиллярным методом.

Синтез 5'-тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов был выполнен на автоматическом синтезаторе ASM-2000 (Biosset). Очистку олигонуклеотидов после синтеза выполняли высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) на обращенно-фазовой колонке Clarity 5 мкм Oligo-RP 250 × 10 мм (Phenomenex) на приборе (Agilent) с УФ-детекцией (260 нм). Для гель-фильтрационной хроматографии конъюгатов ДНК-олигонуклеотидов после реакции с тиол-специфичными реагентами использовали Sephadex G-25 (Pharmacia Fine Chemicals). Очищенные олигонуклеотиды характеризовали методом ВЭЖХ с масс-спектрометрической детекцией (ВЭЖХ-МС) (метод ионизации – электроспрей (ESI)) на обращенно-фазовой колонке Clarity 3 мкм Oligo-RP 50 × 2 мм (Phenomenex) на приборе Ultimate 3000 (Waters). Масс-спектры ДНК-олигонуклеотидов регистрировали в отрицательном моде.

**(3*R*,5*S*)-1-(6-амино-1-оксогексил)-5-(4,4'-диметокситритилоксиметил)пирролидин-3-ол (**3**).** В раствор соединения **2** (6,00 г, 9,55 ммоль) в метаноле (144 мл) добавили карбонат калия (6,87 г, 49,7 ммоль) и воду (36 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре, после чего досуха упарили, соупарили с изопропиловым спиртом (2 × 50 мл)

и ацетонитрилом ( $2 \times 50$  мл). Остаток растворили в дихлорметане (150 мл) и осушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , осушитель отфильтровали, фильтрат упарили. Остаток после упаривания очищали колоночной хроматографией в градиенте смеси растворителей дихлорметан/метанол/триэтиламин и получили 4,72 г (93 %) соединения **3** в виде гигроскопичной пены белого цвета.

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д. (смесь конформеров в соотношении  $\approx 0,7 : 0,3$ ): 7,42–7,35 (м, 2H), 7,32–7,24 (м, 6H), 7,23–7,16 (м, 1H), 6,88–6,78 (м, 4H), 4,49–4,42 (м, 0,7H), 4,38–4,32 (м, 0,3H), 4,24–4,16 (м, 0,7H), 4,16 (уш. с,  $\text{NH}_2 + \text{OH}$ ), 4,14–4,06 (м, 0,3H), 3,74 (с, 1,8H), 3,73 (с, 4,2H), 3,64–3,55 (м, 1H), 3,41 (дд,  $J = 10,5$  Гц, 2,5 Гц, 0,7H), 3,33–3,25 (м, 1H), 3,13–3,06 (м, 0,6H), 3,04 (дд,  $J = 9,0$  Гц, 3,0 Гц, 0,7H), 2,71–2,62 (м, 2H), 2,32–2,16 (м, 1,7H), 2,16–2,08 (м, 1H), 2,04–1,96 (м, 0,6H), 1,92–1,85 (м, 0,7H), 1,66–1,14 (м, 5,4H), 1,23–1,14 (м, 0,6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д.: 173,1, 172,8, 159,7, 159,6, 146,4, 146,1, 137,3, 137,2, 136,9 (2C), 131,0, 129,0, 128,9 (2C), 128,8, 127,9, 127,7, 114,1, 114,0, 87,3, 86,6, 70,4, 69,3, 66,4, 64,4, 57,2, 56,6, 56,4, 55,9 (2C), 54,6, 41,6, 39,0, 37,2, 35,3, 33,8, 31,6 (2C), 27,0 (2C), 25,5, 25,2.

**3-(меркаптобензоил)пропионовая кислота (4)**. Кислоту **4** синтезировали по описанной в литературе методике [12]. Получили 8,78 г (61 %) в виде белого порошка с характерным запахом, экспериментальная  $T_{\text{пл}}$  составила 49–51 °C.

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , м. д.: 7,96 (дд,  $J = 7,4$  Гц, 1,3 Гц, 2H), 7,58 (тт,  $J = 7,4$ , 1,3 Гц, 1H), 7,46 (т,  $J = 7,4$  Гц, 2H), 3,32 (т,  $J = 6,9$  Гц, 2H), 2,81 (т,  $J = 6,9$  Гц, 2H).

Физико-химические характеристики соединения **4** коррелируют с приведенными в литературе данными [11].

**(3R,5S)-1-(6-(3-(меркаптобензоил)пропанамидо)-1-оксогексил)-5-(4,4'-диметокситригилосиметил)пирролидин-3-ол (5)**. В раствор амина **3** (4,72 г, 8,87 ммоль) и DIPEA (6,2 мл, 35,5 ммоль) в дихлорметане (100 мл) последовательно добавили кислоту **4** (1,78 г, 8,45 ммоль),  $\text{EDC} \cdot \text{HCl}$  (1,94 г, 10,1 ммоль),  $\text{HOBT} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1,55 г, 10,1 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона. По окончании реакции (контроль ТСХ) реакционную смесь разбавили в 2 раза дихлорметаном и промыли водой ( $2 \times 100$  мл), насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  ( $2 \times 100$  мл) и насыщенным водным раствором  $\text{NaCl}$  ( $2 \times 100$  мл). Органический слой отделили и осушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , осушитель отфильтровали, фильтрат упарили. Остаток очищали колоночной хроматографией в градиенте смеси растворителей дихлорметан/ацетон/триэтиламин и получили 5,00 г (82 %) соединения **6** в виде хрупкой пены белого цвета.

$^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д. (смесь конформеров в соотношении  $\approx 0,7 : 0,3$ ): 7,97–7,89 (м, 2H), 7,64–7,58 (м, 1H), 7,51–7,43 (м, 2H), 7,40–7,34 (м, 2H), 7,31–7,18 (м, 7H), 6,88–6,79 (м, 4H), 6,60 (т,  $J = 5,0$  Гц, 0,7H, NH), 6,53 (т,  $J = 5,0$  Гц, 0,3H, NH), 4,50–4,43 (м, 0,7H), 4,40–4,32 (м, 0,3H), 4,24–4,16 (м, 0,7H), 4,11–4,05 (м, 0,3H), 3,77–3,72 (м, 6H), 3,63–3,53 (м, 1H), 3,43–3,22 (м, 4,6H), 3,18–2,99 (м, 3,3H), 2,51–2,42 (м, 1,7H), 2,24–2,08 (м, 3,7H), 2,04–1,96 (м, 0,3H), 1,92–1,84 (м, 0,7H), 1,60–1,27 (м, 5,7H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ),  $\delta$ , м. д.: 192,5, 172,7, 172,5, 171,3 (2C), 159,6, 159,5, 146,4, 146,1, 137,9, 137,3, 137,2, 136,9, 134,6, 130,9, 130,4, 129,9, 129,0, 128,9 (2C), 128,8, 127,9, 127,7, 126,7, 114,1, 114,0, 87,2, 86,6, 70,6, 69,4, 66,4, 64,4, 57,2, 56,5, 56,4, 55,9 (2C), 54,4, 39,7, 39,6, 39,0, 37,2, 36,4, 35,5, 33,9, 30,0, 29,9, 27,2 (2C), 25,7, 25,6, 25,2.

**(3R,5S)-1-(6-(3-(меркаптобензоил)пропанамидо)-1-оксогексил)-5-(4,4'-диметокситригилосиметил)пирролидин-3-ил N,N-диизопропил-О-(2-цианоэтил)фосфорамидит (1)**. Соединение **5** (2 г, 2,76 ммоль) предварительно соупарили со свежеперегнанным над гидридом кальция дихлорметаном ( $2 \times 25$  мл), растворили в 25 мл дихлорметана и добавили триэтиламин (960 мкл, 6,91 ммоль). Колбу с полученным раствором тщательно продули аргоном, плотно закупорили и охладили на ледяной бане, после чего в раствор по каплям вносили N,N-диизопропиламино-(2-цианоэтокси)хлорофосфин ( $\text{CEP-Cl}$ ) (784 мг, 3,31 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в инертной атмосфере при охлаждении еще 30 мин, затем в течение 2 ч при комнатной температуре. По окончании реакции (контроль ТСХ) в реакционную смесь добавили 25 мкл метанола, разбавили в 2 раза дихлорметаном и промыли насыщенным водным раствором  $\text{NaHCO}_3$ .

(2 × 25 мл), насыщенным водным раствором NaCl (2 × 25 мл). Органический слой отделили и осушили над безводным Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, осушитель отфильтровали, фильтрат упарили. Полученный остаток очищали колоночной хроматографией в градиенте смеси растворителей толуол/ацетон/триэтиламин и получили 2,20 г (86 %) фосфорамидита **1** в виде хрупкой пены белого цвета.

<sup>1</sup>H ЯМР (500 МГц, CD<sub>3</sub>CN), δ, м. д. (смесь конформеров в соотношении ≈ 0,7 : 0,3): 7,97–7,90 (м, 2H), 7,65–7,59 (м, 1H), 7,52–7,46 (м, 2H), 7,40–7,36 (м, 2H), 7,32–7,18 (м, 7H), 6,88–6,79 (м, 4H), 6,51 (уш. с, 0,7H), 6,44 (уш. с, 0,3H), 4,75–4,62 (м, 0,7H), 4,62–4,51 (м, 0,3H), 4,27–4,15 (м, 0,7H), 4,12–4,02 (м, 0,3H), 3,83–3,64 (м, 9H), 3,64–3,51 (м, 2,3H), 3,48 (дд, J = 10,8 Гц, 4,0 Гц, 0,3H), 3,44–3,36 (м, 0,3H), 3,36–3,21 (м, 2,7H), 3,18–3,06 (м, 2,6H), 3,05–2,99 (м, 0,7H), 2,67–2,57 (м, 2H), 2,52–2,41 (м, 2H), 2,30–2,15 (м, 3H), 2,11–1,90 (м, 0,7H), 1,64–1,25 (м, 5,7H), 1,26–1,06 (м, 12,7H).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ЯМР (202 МГц, CD<sub>3</sub>CN), δ, м. д.: 148,2, 148,6, 148,9.

**Синтез, выделение и очистка тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов.** Синтез модифицированных олигонуклеотидов был выполнен на автоматическом синтезаторе в масштабе 0,5 мкмоль с использованием универсального носителя с контролируемым размером пор (CPG с диаметром пор 500 Å). В качестве активатора для конденсации использовали 0,25 М раствор 5-бензилтио-1*H*-тетразола в ацетонитриле; окислитель – 0,04 М раствор йода в смеси ацетонитрил-вода-пиридин (соотношение 8 : 2 : 2). Для 5'-модификации олигонуклеотидов использовали 0,1 М раствор фосфорамидита **1** в ацетонитриле. Время конденсации – 5 мин, количество циклов конденсации – 3. После завершения синтеза колонки с олигонуклеотидами были промыты 20%-м раствором диэтиламина в ацетонитриле. Носитель с защищенными олигонуклеотидами переносили в пробирку типа эппендорф на 1,5 мл. Для снятия олигонуклеотидов со стекла использовали смесь метиламина и аммиака (соотношение 1 : 1) с добавлением ТСЕР (конечная концентрация в растворе 0,1 М) при температуре 37 °С в течение 7 ч. Затем раствор олигонуклеотида отделяли от носителя и упаривали в 2 раза с использованием вакуумного концентратора. Очистку тиолсодержащих олигонуклеотидов проводили с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ на колонке Clarity 5 мкм Oligo-RP 250 × 10 мм (Phenomenex) в градиенте ацетонитрила 10–45 % (буфер А: ацетонитрил, буфер Б: 0,2 М раствор триэтиламоний ацетата в воде с содержанием ацетонитрила 5 %, pH 7,0). Очищенные олигонуклеотиды характеризовали методом обращенно-фазовой ВЭЖХ-МС на колонке Clarity 3 мкм Oligo-RP 50 × 2 мм (Phenomenex) в градиенте ацетонитрила 0–25 % (буфер А: ацетонитрил, буфер Б: раствор 50 мМ гексафторизопропанола и 5 мМ N,N-диизопропилэтиламина в воде с содержанием ацетонитрила 5 %, pH 8,5).

**Общая методика модификации HS-олигонуклеотидов тиол-специфичными реагентами.** 0,2 ОЕ (2,96 нмоль) тиолсодержащего олигонуклеотида растворяли в 10 мкл 50 мМ фосфатного буфера с содержанием 1 мМ ЭДТА, pH 7,2. Добавляли 0,296 мкл раствора ТСЕР (14,78 нмоль, *c* = 50 мМ) в том же буфере. Перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч. Реакционную смесь пропускали через гель-фильтрационную колонку. К полученному раствору олигонуклеотида добавляли 1,774 мкл раствора реагента **6** (44,34 нмоль, *c* = 25 мМ) или 0,443 мкл раствора реагента **7** (44,34 нмоль, *c* = 0,1 М), выдерживали в течение 20 мин (для **6**) или 12 ч (для **7**) при комнатной температуре. Конечные продукты выделяли гель-фильтрацией и охарактеризовывали методом ВЭЖХ-МС.

**Результаты и их обсуждение.** Синтез целевого фосфорамидитного реагента **1** осуществляли из 4,4'-диметокситритилированного (DMTrO-) производного *транс*-4-гидрокси-*L*-пролинола **2** (рис. 2). Выбор соединения **2** в качестве структурного базиса для синтеза соединения **1** обусловлен его использованием в создании универсальных реагентов, позволяющих встраивать модификации как в терминальных, так и в любых других положениях олигонуклеотидной последовательности [10, 13]. Щелочной гидролиз 2,2,2-трифторацетамидной (TFA-) группы соединения **2** привел к амину **3**, который ввели в реакцию конденсации с 3-(меркаптобензоил)пропионовой кислотой (**4**) для получения амидного производного **5**. Выбор бензоильной защитной группы (Bz-) для тиольной группы был обусловлен ее совместимостью с условиями олигонуклеотидного синтеза и легкостью последующего удаления. Наконец, фосфорамидит **1** был синтезирован в реакции между соединением **5** и N,N-диизопропиламино-(2-цианоэтокси)хлорофосфином (СЕР-Cl) с выходом 86 %.

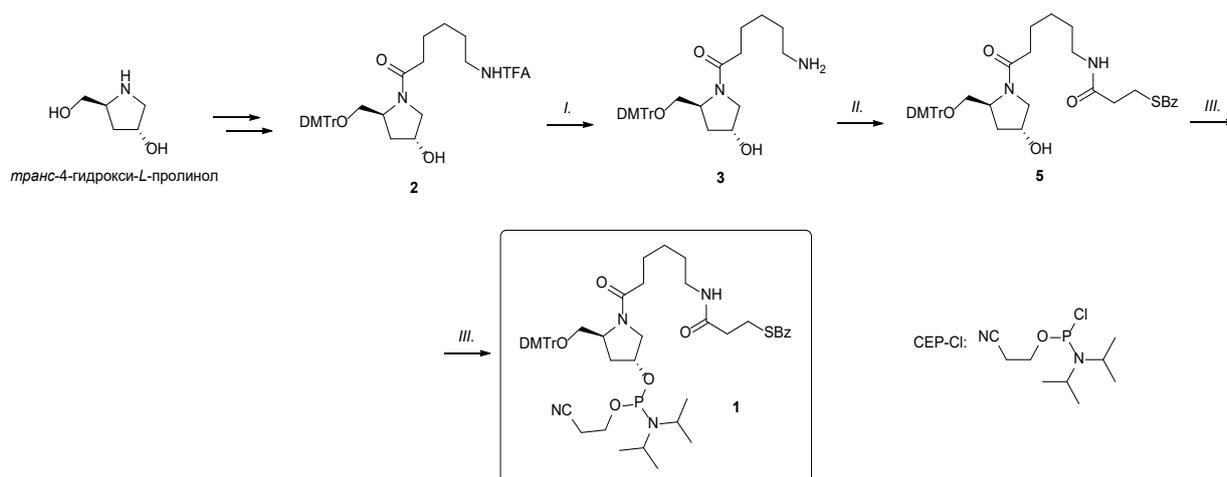


Рис. 2. Схема синтеза фосфорамидита **1** (условия реакций: *I.*:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ , к. т., 12 ч, 93 %; *II.*: **4**,  $\text{EDC}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{HOBT}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DIPEA}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , к. т., 3 ч, 82 %; *III.*:  $\text{CEP}\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$  – к. т., 2,5 ч, 86 %

Fig. 2. Synthetic route to phosphoramidite **1** (reaction conditions: *I.*:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ , r. t., 12 h, 93 %; *II.*: **4**,  $\text{EDC}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{HOBT}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DIPEA}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , r. t., 3 h, 82 %; *III.*:  $\text{CEP}\cdot\text{Cl}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$  – r. t., 2.5 h, 86 %

Все синтезированные соединения были охарактеризованы  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопией. Существование соединений **1**, **3** и **5** в виде конформеров привело к дублированию самых резонансных сигналов в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах. Фосфорамидит **1** также существует в виде пары диастереомеров, что проявилось в дублировании сигналов не только в  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , но и  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектрах и усложнило их расшифровку [13]. Чистота реагента **1** оценивалась по  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектру и составила свыше 99 %.

Синтез 5'-тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов был выполнен на автоматическом синтезаторе. Обнаружено, что в процессе хранения олигонуклеотидов, полученных с использованием реагента **1**, тиольные группы (вне зависимости от положения в олигонуклеотидной последовательности) образуют дисульфидные связи. Для восстановления реакционной способности введенных функциональных групп целевые олигонуклеотиды перед работой обрабатывали восстанавливающим реагентом ТСЕР (табл. 1, рис. 3).

Т а б л и ц а 1. Данные масс-спектрометрии тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов

T a b l e 1. Mass spectrometry data for thiol-containing DNA-oligonucleotides

Олигонуклеотид	$M_{\text{расч}}$ , Да	$M_{\text{набл}}$ , Да
Димер $\text{dA}_{11}\text{-SH}$	7 525,46	7 524,51
$\text{dA}_{11}\text{-SH}$	3 763,74	3 763,44

Далее олигонуклеотиды ( $\text{dA}_{11}$ ) очищали от остатков низкомолекулярных компонентов гель-фильтрацией и вводили в реакцию с реактивом Элмана (**6**) и 6-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пиррол-1-ил)гексановой кислотой (**7**). Выходы реакций оценивали согласно данным ВЭЖХ-МС (табл. 2, рис. 4, 5).

Т а б л и ц а 2. Данные масс-спектрометрии тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов после модификации тиол-специфичными реагентами

T a b l e 2. Mass spectrometry data for thiol-bearing DNA oligonucleotides after modification with thiol-specific reagents

Олигонуклеотид	$M_{\text{расч}}$ , Да	$M_{\text{набл}}$ , Да
$\text{dA}_{11}\text{-SH} + \mathbf{6}$	3 960,88	3 960,35
$\text{dA}_{11}\text{-SH} + \mathbf{7}$	3 974,96	3 974,22

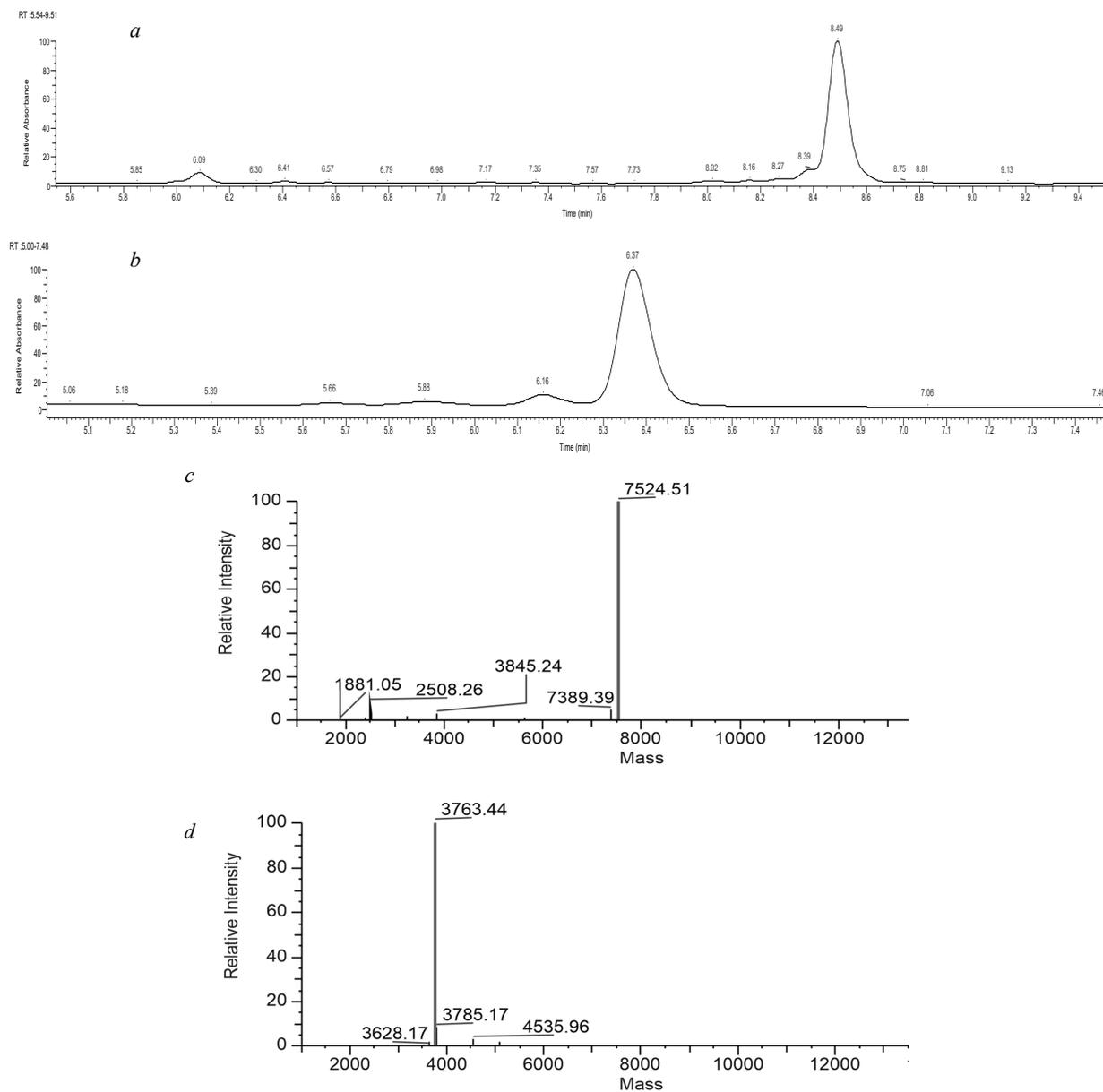


Рис. 3. Хроматограммы (*a, b*) и масс-спектры (*c, d*) тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов: (*a, c*) – после хранения; (*b, d*) – после обработки ТСЕП

Fig. 3. Chromatograms (*a, b*) and mass spectra (*c, d*) of thiol-bearing DNA-oligonucleotides: (*a, c*) – after aging; (*b, d*) – after treatment with TCEP

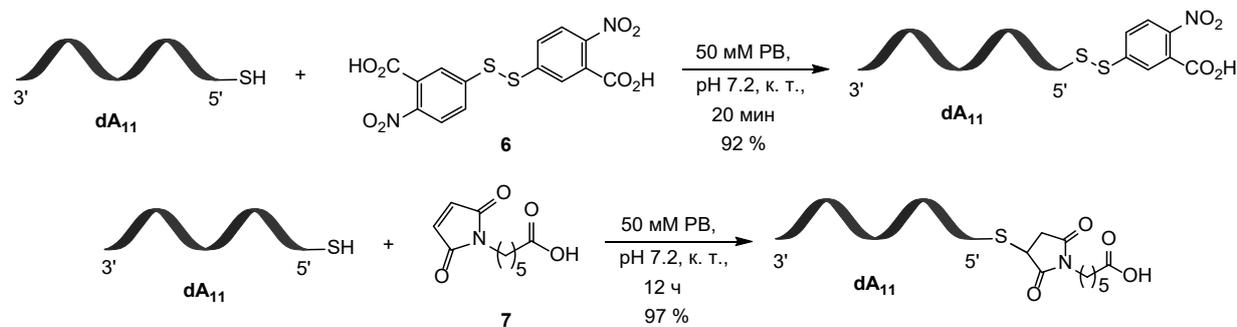


Рис. 4. Схемы реакций 5'-тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов с тиол-специфичными реагентами  
Fig. 4. Reaction schemes of 5'-thiol-containing DNA-oligonucleotides with thiol-specific reagents

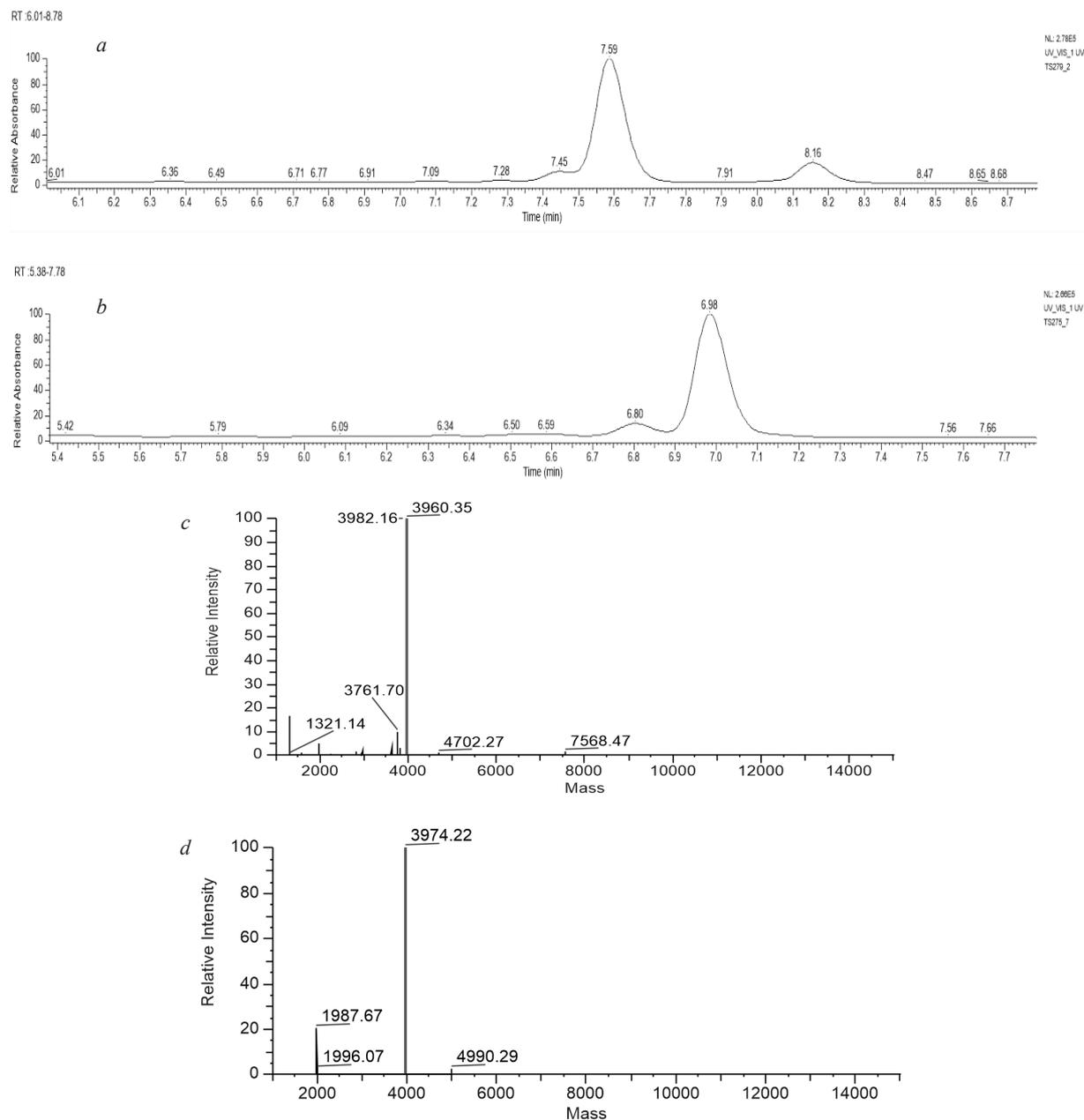


Рис. 5. Хроматограммы (a, b) и масс-спектры (c, d) тиолсодержащих ДНК-олигонуклеотидов после модификации: (a, c) реагентом 6; (b, d) реагентом 7

Fig. 5. Chromatograms (a, b) and mass spectra (c, d) of thiol-bearing DNA-oligonucleotides after modification: (a, c) – with reagent 6; (b, d) – with reagent 7

**Заключение.** Был синтезирован новый фосфорамидитный реагент для введения тиольной группы в олигонуклеотиды в условиях автоматического олигонуклеотидного синтеза. С использованием нового реагента успешно были получены ДНК-олигонуклеотиды, модифицированные тиольными группами по 5'-положению. Было показано, что в результате хранения тиольные группы в олигонуклеотидах способны к образованию дисульфидных связей. Продемонстрирована возможность модификации полученных олигонуклеотидов тиол-специфичными реагентами после восстановления дисульфидных групп до тиольных. Полученные конъюгаты были очищены гель-фильтрацией и охарактеризованы с помощью ВЭЖХ-МС.

**Благодарности.** Работа была выполнена при поддержке гранта БРФФИ-РФФИ (договор № X21PM-107).

**Acknowledgements.** The work was supported by BRFFR-RFFR (agreement № X21PM-107).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Connolly, B. A. Chemical synthesis of oligonucleotides containing a free sulphhydryl group and subsequent attachment of thiol specific probes / B. A. Connolly, P. Rider // *Nucleic Acids Res.* – 1985. – Vol. 13, № 12. – P. 4485–4502. <https://doi.org/10.1093/nar/13.12.4485>
2. Beaucage, S. L. The functionalization of oligonucleotides via phosphoramidite derivatives / S. L. Beaucage, R. P. Iyer // *Tetrahedron.* – 1993. – Vol. 49, № 10. – P. 1925–1963. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)86295-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)86295-5)
3. Preparation of enzyme-conjugated DNA probe and application to the universal probe system / S. Nakagami [et al.] // *Anal. Biochem.* – 1991. – Vol. 198, № 1. – P. 75–79. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(91\)90508-q](https://doi.org/10.1016/0003-2697(91)90508-q)
4. Use of maleimide-thiol coupling chemistry for efficient syntheses of oligonucleotide-enzyme conjugate hybridization probes / S. S. Ghosh [et al.] // *Bioconjugate Chem.* – 1990. – Vol. 1, № 1. – P. 71–76. <https://doi.org/10.1021/bc00001a009>
5. A fluorescence-based method for determining the surface coverage and hybridization efficiency of thiol-capped oligonucleotides bound to gold thin films and nanoparticles / L. M. Demers [et al.] // *Anal. Chem.* – 2000. – Vol. 72, № 22. – P. 5535–5541. <https://doi.org/10.1021/ac0006627>
6. Lee, J. S. Colorimetric detection of mercuric ion (Hg<sup>2+</sup>) in aqueous media using DNA-functionalized gold nanoparticles / J. S. Lee, M. S. Han, C. A. Mirkin // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46, № 22. – P. 4093–4096. <https://doi.org/10.1002/anie.200700269>
7. Armarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai. – 6<sup>th</sup> ed. – Burlington: Butterworth-Heinemann, Elsevier Inc., 2009. – 752 p.
8. Bannwarth, W. A simple and effective chemical phosphorylation procedure for biomolecules / W. Bannwarth, A. Trzeciak // *Helv. Chim. Acta.* – 1987. – Vol. 70, № 1. – P. 175–186. <https://doi.org/10.1002/hlca.19870700122>
9. Chemical synthesis of deoxyoligonucleotides by the phosphoramidite method / M. H. Caruthers [et al.] // *Methods Enzymol.* – 1987. – Vol. 154. – P. 287–313. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(87\)54081-2](https://doi.org/10.1016/0076-6879(87)54081-2)
10. Phosphoramidite reagents and solid-phase supports based on hydroxyprolinol for the synthesis of modified oligonucleotides / M. Yu. Tatulchenkov [et al.] // *Russ. J. Bioorg. Chem.* – 2017. – Vol. 43, № 4. – P. 386–396. <https://doi.org/10.1134/s1068162017040148>
11. Streck, R. Solvent effects on infrared, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spectra of trimethyl phosphate: Part I. Single solvent systems / R. Streck, A. J. Barnes // *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* – 1999. – Vol. 55, № 5. – P. 1049–1057. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00277-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00277-7)
12. Tecilla, P. Synthetic hydrogen bonding receptors as models of transacylase enzymes / P. Tecilla, V. Jubian, A. D. Hamilton // *Tetrahedron.* – 1995. – Vol. 51, № 2. – P. 435–448. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(94\)00907-C](https://doi.org/10.1016/0040-4020(94)00907-C)
13. Azide phosphoramidite in direct synthesis of azide-modified oligonucleotides / M. A. Fomich [et al.] // *Org. Lett.* – 2014. – Vol. 16, № 17. – P. 4590–4593. <https://doi.org/10.1021/ol502155g>

## References

1. Connolly B. A., Rider P. Chemical synthesis of oligonucleotides containing a free sulphhydryl group and subsequent attachment of thiol specific probes. *Nucleic Acids Research*, 1985, vol. 13, no. 12, pp. 4485–4502. <https://doi.org/10.1093/nar/13.12.4485>
2. Beaucage S. L., Iyer R. P. The functionalization of oligonucleotides via phosphoramidite derivatives. *Tetrahedron*, 1993, vol. 49, no. 10, pp. 1925–1963. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)86295-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)86295-5)
3. Nakagami S., Matsunaga H., Oka N., Yamane A. Preparation of enzyme-conjugated DNA probe and application to the universal probe system. *Analytical Biochemistry*, 1991, vol. 198, no. 1, pp. 75–79. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(91\)90508-q](https://doi.org/10.1016/0003-2697(91)90508-q)
4. Ghosh S. S., Kao P. M., McCue A. W., Chappelle H. L. Use of maleimide-thiol coupling chemistry for efficient syntheses of oligonucleotide-enzyme conjugate hybridization probes. *Bioconjugate Chemistry*, 1990, vol. 1, no. 1, pp. 71–76. <https://doi.org/10.1021/bc00001a009>
5. Demers L. M., Mirkin C. A., Mucic R. C., Reynolds R. A. 3<sup>rd</sup>, Letsinger R. L., Elghanian R., Viswanadham G. A fluorescence-based method for determining the surface coverage and hybridization efficiency of thiol-capped oligonucleotides bound to gold thin films and nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 2000, vol. 72, no. 22, pp. 5535–5541. <https://doi.org/10.1021/ac0006627>
6. Lee J. S., Han M. S., Mirkin C. A. Colorimetric detection of mercuric ion (Hg<sup>2+</sup>) in aqueous media using DNA-functionalized gold nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, no. 22, pp. 4093–4096. <https://doi.org/10.1002/anie.200700269>
7. Armarego W. L. F., Chai C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*. 6<sup>th</sup> ed. Burlington, Butterworth-Heinemann, Elsevier Inc., 2009. 752 p.
8. Bannwarth W., Trzeciak A. A simple and effective chemical phosphorylation procedure for biomolecules. *Helvetica Chimica Acta*, 1987, vol. 70, no. 1, pp. 175–186. <https://doi.org/10.1002/hlca.19870700122>
9. Caruthers M. H., Barone A. D., Beaucage S. L., Dodds D. R., Fisher E. F., McBride L. J., Matteucci M., Stabinsky Z., Tang J.-Y. Chemical synthesis of deoxyoligonucleotides by the phosphoramidite method. *Methods in Enzymology*, 1987, vol. 154, pp. 287–313. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(87\)54081-2](https://doi.org/10.1016/0076-6879(87)54081-2)
10. Tatulchenkov M. Yu., Prokhorenko I. A., Kvach M. V., Navakouski M. E., Stepanova I. A., Pilchenko N. V., Gontarev S. V., Sharko O. L., Korshun V. A., Shmanai V. V. Phosphoramidite reagents and solid-phase supports based

on hydroxyprolinol for the synthesis of modified oligonucleotides. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2017, vol. 43, no. 4, pp. 386–396. <https://doi.org/10.1134/s1068162017040148>

11. Streck R., Barnes A. J. Solvent effects on infrared,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of trimethyl phosphate: Part 1. Single solvent systems. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1999, vol. 55, no. 5, pp. 1049–1057. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00277-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00277-7)

12. Tecilla P., Jubian V., Hamilton A. D. Synthetic hydrogen bonding receptors as models of transacylase enzymes. *Tetrahedron*, 1995, vol. 51, no. 2, pp. 435–448. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(94\)00907-C](https://doi.org/10.1016/0040-4020(94)00907-C)

13. Fomich M. A., Kvach M. V., Navakouski M. J., Weise C., Baranovsky A. V., Korshun V. A., Shmanai V. V. Azide phosphoramidite in direct synthesis of azide-modified oligonucleotides. *Organic Letters*, 2014, vol. 16, no. 17, pp. 4590–4593. <https://doi.org/10.1021/ol502155g>

### Информация об авторах

*Ламекина Юлия Петровна* – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [yplamekina@gmail.com](mailto:yplamekina@gmail.com)

*Северинчик Татьяна Петровна* – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [tanyaseverinchik@gmail.com](mailto:tanyaseverinchik@gmail.com)

*Улащик Егор Александрович* – научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [ulaschick@gmail.com](mailto:ulaschick@gmail.com)

*Ахлამёнок Татьяна Петровна* – младший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [t.akhlamionak@gmail.com](mailto:t.akhlamionak@gmail.com)

*Борищук Полина Юрьевна* – младший научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [contact.polina@yandex.by](mailto:contact.polina@yandex.by)

*Ронищенко Богдан Вячеславович* – кандидат химических наук, научный сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [ranishenka@gmail.com](mailto:ranishenka@gmail.com)

*Шманай Вадим Владимирович* – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [shmanai@ifoch.bas-net.by](mailto:shmanai@ifoch.bas-net.by)

### Information about the authors

*Lamekina Yuliya P.* – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [yplamekina@gmail.com](mailto:yplamekina@gmail.com)

*Seviarynchik Tatsiana P.* – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [tanyaseverinchik@gmail.com](mailto:tanyaseverinchik@gmail.com)

*Ulashchik Egor A.* – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [ulaschick@gmail.com](mailto:ulaschick@gmail.com)

*Akhlamionok Tatsiana P.* – Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [t.akhlamionak@gmail.com](mailto:t.akhlamionak@gmail.com)

*Baryshchuk Palina Y.* – Junior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [contact.polina@yandex.by](mailto:contact.polina@yandex.by)

*Ranishenka Bahdan V.* – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [ranishenka@gmail.com](mailto:ranishenka@gmail.com)

*Shmanai Vadim V.* – 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: [shmanai@ifoch.bas-net.by](mailto:shmanai@ifoch.bas-net.by)

**ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ**  
**POLYMER CHEMISTRY**

УДК 543.544.152.544.147.2.547-31/-39.54.057.543.64  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-45-52>

Поступила в редакцию 31.01.2023  
Received 31.01.2023

**А. С. Боймирзаев<sup>1</sup>, Г. Е. Бердимбетова<sup>2</sup>, Б. П. Карлыбаева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Наманганский инженерно-технологический институт, Наманган, Узбекистан

<sup>2</sup>Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук,  
Каракалпакское отделение Академии наук Республики Узбекистан, Каракалпакстан, Узбекистан

**ЭКСКЛЮЗИОННАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ**  
**КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА И КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА**  
**ИЗ РАЧКОВ *ARTEMIA PARTHENOGENETICA* АРАЛЬСКОГО МОРЯ**

**Аннотация.** Разработаны методики получения водорастворимых производных хитина и хитозана из цист рачков рода *Artemia Parthenogenetica* Аральского моря путем карбоксиметилирования ОН- и NH<sub>2</sub>-групп их цепей. Изучены элюционные, вязкостные и полиэлектролитные свойства карбоксиметилхитина и карбоксиметилхитозана в эксклюзионной жидкостной хроматографии. Подавление электростатических эффектов и реализация эксклюзионного механизма разделения указанных полисахаридов достигнуто при использовании в качестве элюента водного раствора нитрата натрия с концентрацией 0,1 моль/л, который и был рекомендован для определения молекулярно-массовых характеристик.

**Ключевые слова:** эксклюзионная хроматография, карбоксиметилхитозан, карбоксиметилхитин, полиэлектролитное набухание, ионная эксклюзия, деацетилирование, сульфатирование

**Для цитирования.** Боймирзаев, А. С. Эксклюзионная жидкостная хроматография карбоксиметилхитина и карбоксиметилхитозана из рачков *Artemia Parthenogenetica* Аральского моря / А. С. Боймирзаев, Г. Е. Бердимбетова, Б. П. Карлыбаева // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 45–52. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-45-52>

**A. S. Boymirzaev<sup>1</sup>, G. E. Berdimbetova<sup>2</sup>, B. P. Karlybaeva<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Namangan Institute of Engineering and Technology, Uzbekistan

<sup>2</sup>Karakalpak Research Institute of Natural Sciences, Karakalpak Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Karakalpakstan.

**EXCLUSION LIQUID CHROMATOGRAPHY OF CARBOXYMETHYLCHITIN**  
**AND CARBOXYMETHYLCHITOSAN FROM CRUSTACEAN**  
***ARTEMIA PARTHENOGENETICA* OF THE ARAL SEA**

**Abstract.** The article deals with the synthesis of water-soluble derivatives of chitin and chitosan from cysts of crustaceans of the genus *Artemia Parthenogenetica* of the Aral Sea by carboxymethylation of OH and NH<sub>2</sub> groups of their chains. The elution, viscosity and polyelectrolyte properties in size exclusion liquid chromatography of carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan were studied. The suppression of electrostatic effects and the implementation of the exclusion mechanism for the separation of these polysaccharides were achieved by using an aqueous solution of sodium nitrate with a concentration of 0.1 mol/l as an eluent, which was recommended for determining molecular weight characteristics.

**Keywords:** size exclusion chromatography, carboxymethylchitosan, carboxymethylchitin, polyelectrolyte expansion, ionic exclusion, deacetylation, sulphation

**For citation.** Boymirzaev A. S., Berdimbetova G. E., Karlybaeva B. P. Exclusion liquid chromatography of carboxymethylchitin and carboxymethylchitosan from crustacean *Artemia Parthenogenetica* of the Aral sea. *Vesti Natsyonal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 45–52 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-45-52>



**Экспериментальная часть.** Для получения хитозана по схеме, представленной на рис. 1, на основе хитина из цисты артемии Аральского моря выбирали щелочное деацетилирование хитина, обработкой 50%-м концентрированным раствором NaOH 1 : 15 (вес/объем) при температуре 120–130 °С в течение нескольких часов. Затем полученную суспензию фильтровали и промывали горячей дистиллированной водой до нейтрального pH. Полученный образец хитозана сушили при комнатной температуре в течение 24 ч [11].

Синтез 6-О-КМХ проводили по ранее описанной методике [12]. Схема синтеза показана на рис. 2. Для синтеза КМХ к 1,8 г хитина добавляли 8 г NaOH и 4 г мочевины, заливали водой до 100 мл и перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Через 2 ч раствор замораживали при температуре –20 °С в течение 36 ч. Во время заморозки ледяную смесь дважды размалывали стальной палочкой и перемешивали. Через 36 ч смесь разморозили до комнатной температуры. К жидкой смеси прибавили 3,72 г монохлоруксусной кислоты и 2,08 г карбоната натрия. Затем смесь постоянно перемешивали в течение 84 ч при 15 °С и к этой смеси добавляли HCl до достижения pH 7.

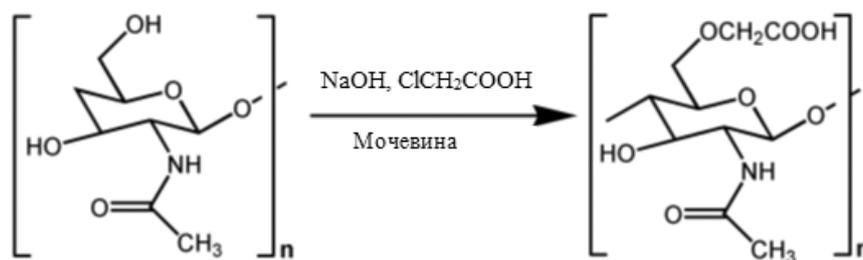


Рис. 2. Схема синтеза 6-О-карбоксиметилхитина в кислой форме

Fig. 2. Synthesis of 6-O-carboxymethylchitin in acid form

Синтез КМХТ проводили по известной методике [13] с небольшими изменениями в условиях модификации. На рис. 3 представлена схема синтеза N,O-КМХТ.

Для получения КМХТ 1,5 г хитозана растворяли в 32,5 мл изопропилового спирта (ИПС) в течение 10 мин при комнатной температуре. Затем к суспензии последовательно прибавляли 11 мл 40%-го NaOH и 35 мл ИПС (при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 30 мин). Далее в суспензию добавляли 7,5 г монохлоруксусной кислоты, повышали температуру раствора до 50 °С и перемешивали в течение 3 ч. После этого раствор охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали. Осадок промывали метанолом. Затем осадок с фильтровальной бумаги переносили в стакан вместимостью 200 мл, добавляли 100 мл метанола и 10 капель уксусной кислоты, стакан накрывали пленкой и перемешивали на магнитной мешалке в течение 14 ч при комнатной температуре. После 10-минутного отстаивания раствор фильтровали, остаток промывали этиловым спиртом 3 раза.

ЭЖХ проводили на высокоскоростном жидкостном хроматографе фирмы Agilent 1260 Infinity (США) с рефрактометрическим детектором. В качестве сорбента использовали TSK GM PW<sub>XL</sub> (Tosoh Bioscience, Германия) с линейной калибровочной зависимостью в диапазоне разделения

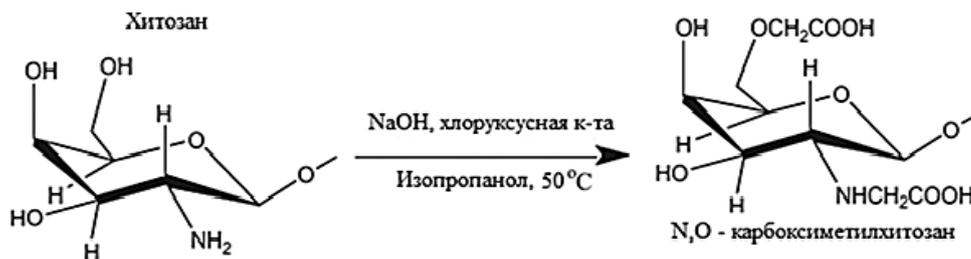


Рис. 3. Синтез N,O-карбоксиметилхитозана

Fig. 3. Synthesis of N,O-carboxymethylchitosan

макромолекул по ММ от  $1 \times 10^2$  до  $2 \times 10^6$ . Скорость потока элюента составляла 0,8 мл/мин. Объем вводимой пробы – 25 мкл. Обработку хроматографических данных осуществляли с помощью программы Windows Chemstation 7.

**Результаты и их обсуждение.** Наличие аминогрупп придает хитозану многие ценные свойства – растворимость в кислых водных средах, способность к комплексообразованию, ионному обмену и т. д. Однако неменьший интерес для практического применения представляют и другие водорастворимые производные хитина полиэлектролитной природы (например, поликислота КМХ), который по строению, свойствам и способу получения аналогичен широко известной и производимой в крупных масштабах карбоксиметилцеллюлозе. С экономической точки зрения немаловажным является и то, что выход КМХ на единицу массы хитина в 1,5–2 раза превышает выход хитозана. В отличие от карбоксиметилцеллюлозы и хитозана КМХ является малоизученным производным, что, очевидно, сдерживает развитие его производства и практическое использование. Интересными и перспективными в практическом плане гидрофильными производными хитина являются продукты их карбоксиметилирования и сульфатирования, обладающие выраженной биологической активностью.

В настоящее время среди физико-химических методов исследования полимеров ЭЖХ является экспрессным и наиболее информативным методом определения средних ММ полимеров. В литературе анализу и определению средних ММ гидрофильных производных хитина методом ЭЖХ посвящено ограниченное число работ, а исследованию электростатических эффектов уделено недостаточно внимания. Анализ полиэлектролитов в бессолевых растворах осложняется наличием полиэлектролитных эффектов, таких как полиэлектролитное набухание, ионная эксклюзия и молекулярная адсорбция, которые нарушают молекулярно-ситовой механизм разделения ЭЖХ [14]. Наличие карбоксиметильных групп в цепях КМХ придает ему полиэлектролитное свойство, в вискозиметрии эффект полиэлектролитного набухания проявляется в резком увеличении приведенной вязкости ( $\eta_{уд}/C$ ) с уменьшением концентрации раствора КМХ в воде [15]. На рис. 4 представлена зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/C$  от концентрации

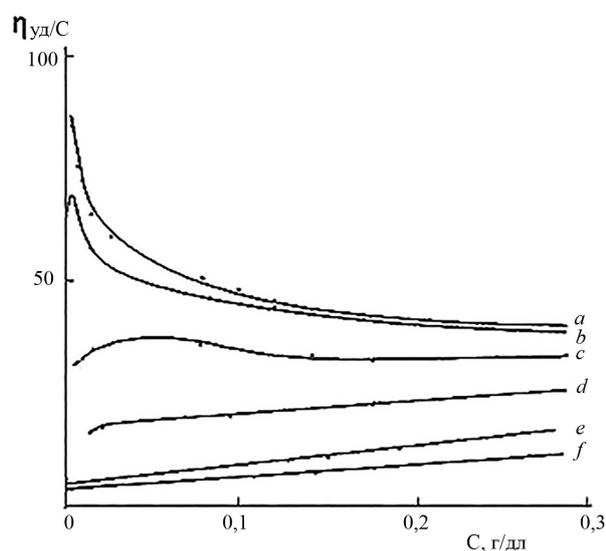


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости  $\eta_{уд}/C$  от концентрации раствора (С) КМХ в воде (а) и в водном растворе NaCl различной концентрации (b–f). Концентрации NaCl в воде у кривых (моль/л): а – 0; b – 0,0002, c – 0,0008, d – 0,004, e – 0,05, f – 0,1 [15]

Fig. 4. Dependence of reduced viscosity  $\eta_{rel}/C$  on the concentration of carboxymethylchitin (C) in water (a) and aqueous NaCl solutions at various concentrations (b–f).

Concentration of NaCl in water in lines (mol/l): a – 0; b – 0,0002, c – 0,0008, d – 0,004, e – 0,05, f – 0,1 [15]

(С) КМХ в воде (кривая а) и водно-солевом растворе (кривые b–f). Из нелинейной концентрационной зависимости в воде (кривая а) характеристическую вязкость КМХ можно вычислить, используя формулы Фуосса–Страуса для полиэлектролитов. Аномалия вязкости (нелинейные зависимости) постепенно исчезает с увеличением концентрации NaCl в растворе и в ее значениях от 0,05 до 0,1 моль/л наблюдаются линейные зависимости  $\eta_{уд}/C$  от концентрации (С) КМХ (кривые e, f), характерные для нейтральных полимеров. В ЭЖХ такое аномальное поведение макромолекул КМХ проявляется в уменьшении удерживаемых объемов (или времени элюции) при их хроматографировании. Если на поверхности сорбента имеется малое остаточное количество отрицательно заряженных групп, то при хроматографировании анионных полимеров может наблюдаться эффект ионной эксклюзии, который накладывается на полиэлектролитное набухание. В данном случае оба эффекта действуют в одну сторону, то есть в сторону уменьшения времени удерживания (элюции) образца. Как правило, для подавления указанных эффектов в элюент добавляют либо низкомолекулярные нейтральные соли (NaCl,

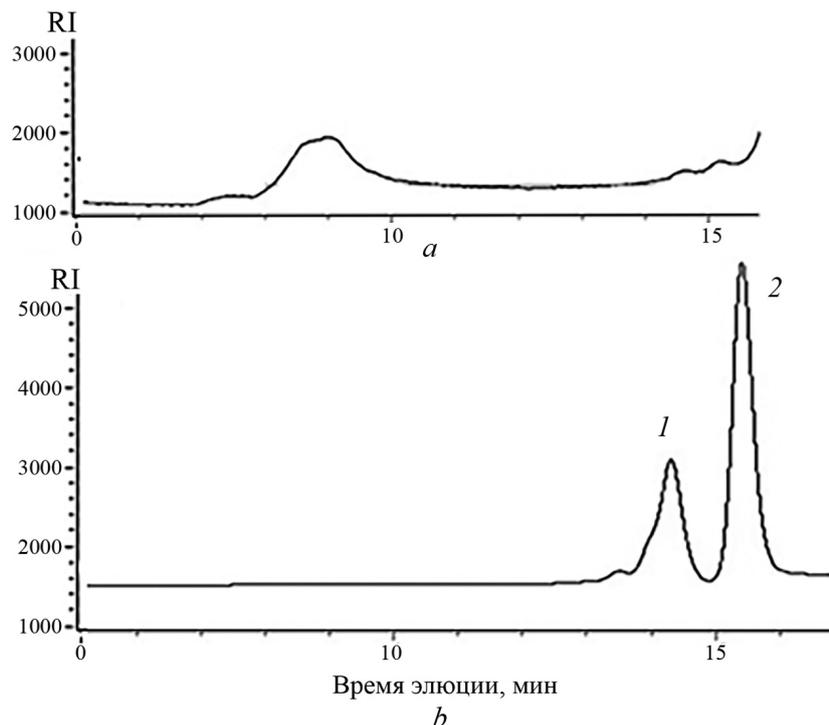


Рис. 5. Гель-хроматограммы карбоксиметилхитина в воде (а) и водном растворе 0,1 М  $\text{NaNO}_3$  (b).  
Кривые: 1– карбоксиметилхитин, 2– пик растворителя

Fig. 5. Chromatograms of carboxymethylchitin in water (a) and aqueous 0,1 M  $\text{NaNO}_3$  (b).  
Elution curves: 1– carboxymethylchitin, 2 – solvent peak

$\text{NaNO}_3$  и др.), либо изменяют рН элюента (растворитель, протекающий сквозь частиц сорбента) в сторону уменьшения диссоциации ионогенных групп как на поверхности сорбента, так и в цепях макромолекул. Для реализации эксклюзионного механизма разделения анионных полиэлектролитов, имеющих в цепях карбоксильные или сульфатные группы, в большинстве случаев достаточно использования элюента с ионной силой 0,1 моль/л. На рис. 5 представлены гель-хроматограммы КМХ при использовании в качестве элюента воды (а) и водного раствора  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 0,1 моль/л (b). Из гель-хроматограммы (рис. 5, а) видно, что в воде значение времени элюции образца ниже, чем в водно-солевом элюенте. Это говорит о том, что в воде происходит полиэлектролитное набухание макромолекул за счет кулоновских электростатических отталкивающих сил анионов в цепях молекул КМХ. Как видно из рис. 5, а, максимум хроматографического пика образца КМХ, полученного при использовании в качестве элюента воды, находится ближе к исключенному объему колонки, то есть он соответствует времени элюции 8 мл, что характерно для полиэлектролитного набухания. При добавлении в воду  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 0,1 моль/л ситуация меняется, хроматографический пик образца КМХ смещается в сторону больших значений времени удерживания, и оно становится равным 14,1 мин (рис. 5, b). Данный факт свидетельствует о подавлении полиэлектролитного эффекта за счет экранирования ионогенных (анионных) групп в цепях КМХ. Аналогичные гель-хроматограммы получены и при хроматографировании КМХТ (рис. 6, а). КМХТ также, как и КМХ, проявляет полиэлектролитное свойство в воде, так как имеет карбоксиметильные группы в цепях его макромолекул, способные вызывать набухание цепей за счет электростатических отталкиваний карбоксил анионов. Как видно из рис. 6, а, у образца КМХТ время элюции равно 7,8 мин вблизи исключенного объема колонки за счет полиэлектролитного эффекта. При использовании в качестве элюента водного раствора  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 0,1 моль/л (рис. 6, б) пик смещается в сторону больших удерживаемых объемов (времени элюции). Этот факт свидетельствует о подавлении эффекта полиэлектролитного набухания, как и в случае КМХ, и разделение макромолекул КМХТ про-

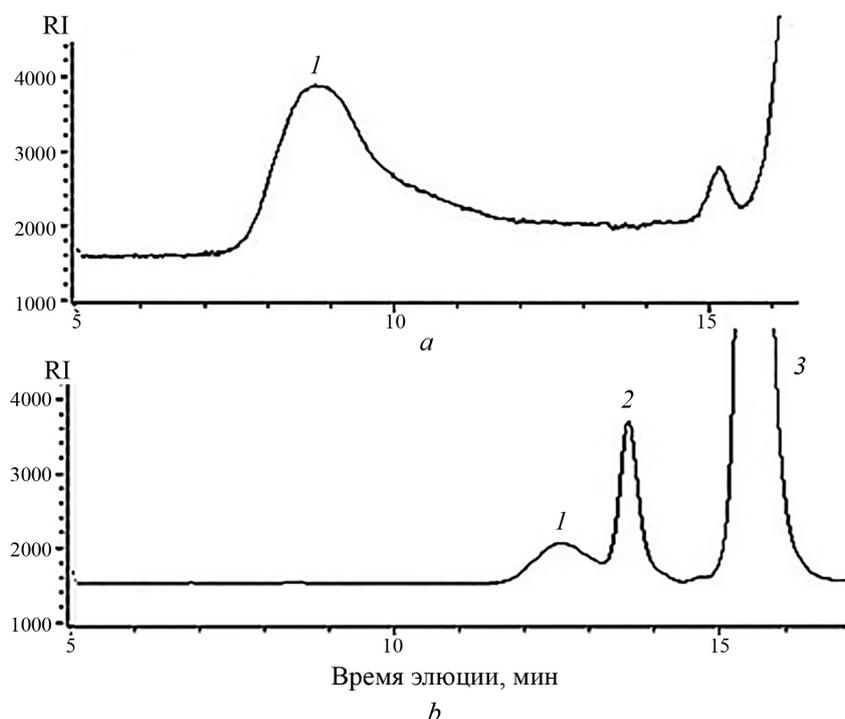


Рис. 6. Гель-хроматограммы карбоксиметилхитозана в воде (а) и водном растворе 0,1 М NaNO<sub>3</sub> (б).  
Кривые: 1 и 2 – фракции КМХТ, 3 – пик растворителя

Fig. 6. Chromatograms of carboxymethylchitosan in water (a) and aqueous 0,1 M NaNO<sub>3</sub> (b).  
Elution curves: 1 and 2 – fractions of carboxymethyl chitosan, 3 – solvent peak

исходит по эксклюзионному (молекулярно-ситовому) механизму разделения ЭЖХ. Из рис. 6, б также можно видеть, что образец состоит из двух фракций (кривые 1 и 2), отличающихся ММ, что объясняется гидролизом хитозана в процессе карбоксиметилирования.

После подавления полиэлектролитных эффектов и реализации молекулярно-ситового механизма разделения макромолекул ЭЖХ хроматографическая колонка была откалибрована узкодисперсными стандартами пуллуланов фирмы Showa Denko (Япония). Средние ММ исследованных полисахаридов были рассчитаны с использованием принципа универсальной калибровочной зависимости (УКЗ) Бенуа [16]. Ниже в таблице приведены значения констант  $K$  и  $a$  в уравнении Марка–Куна–Хаувинка ( $[\eta]=KM^a$ ) и значения моментов ММ молекулярно-массового распределения полисахаридов, где  $M_p$  – средняя ММ, соответствующая максимуму хроматографического пика,  $M_w$  – средневесовая ММ,  $M_n$  – среднечисленная ММ для пуллулана, хитозана, КМХ и КМХЗ.

Значения констант  $K$  и  $a$ ,  $M_p$  и полидисперсности ( $M_w/M_n$ ) для исследованных полисахаридов  
Values of constants  $K$  and  $a$ ,  $M_p$  and polydispersity ( $M_w/M_n$ ) for analysed polysaccharides

Полимер	$K \times 10^4$ , дл/г	$a$	$M_p$ , кДа	$M_w/M_n$	Элюент
Пуллулан	1,91	0,67	(1–1 000)*	(1,02–1,1)	0,1 М NaNO <sub>3</sub> в воде
Хитозан	1,38	0,85	10	1,20	0,2 М ацетат буфер
КМХ	0,87	0,9	1	1,06	0,1 М NaNO <sub>3</sub> в воде
КМХЗ	0,87	0,9	3; 0,8	1,1; 1,01	0,1 М NaNO <sub>3</sub> в воде

\* Диапазон ММ стандартов пуллулана, использованный для калибровки хроматографической колонки.

Из полученных гель-хроматограмм (рис. 6, б) можно увидеть, что образец КМХЗ состоит из двух фракций с разной ММ и их рассчитанные средние значения ММ с помощью УКЗ составляют для 1-й фракции – 3 кДа, 2-й фракции – 800 Да.

**Заклучение.** На основании экспериментальных исследований установлено, что КМХТ и КМХ в ЭЖХ при использовании в качестве элюента воды проявляют полиэлектролитные свойства. В водно-солевом элюенте указанные эффекты подавляются и реализуется молекулярно-ситовой механизм разделения макромолекул в ЭЖХ. Определение молекулярно-массовых характеристик КМХ и КМХТ методом ЭЖХ можно рекомендовать проводить в водном растворе 0,1 М NaNO<sub>3</sub>.

### Список использованных источников

1. Shariatinia, Z. Carboxymethyl chitosan: Properties and biomedical applications / Z. Shariatinia // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2018. – Vol. 120. – P. 1406–1419.
2. Yang, L. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources / L. Yang, L.-M. Zhang // *Carbohydr. Polym.* – 2009. – Vol. 76. – P. 349–361.
3. A sulfated polysaccharide, fucans, isolated from brown algae *Sargassum vulgare* with anticoagulant, antithrombotic, antioxidant and anti-inflammatory effects / C. M. P. G. Dore [et al.] // *Carbohydr. Polym.* – 2012. – Vol. 91. – P. 467–475.
4. Effect of sulfated derivatives of chitosan some blood coagulant factors / S. Hirano [et al.] // *Carbohydr. Res.* – 1985. – Vol. 137. – P. 205–215.
5. Nanobiocomposites of Pharmacophoric Iron and Bismuth Oxides with Arabinogalactan Matrix / G. P. Aleksandrova [et al.] // *Rus. J. Gen. Chem.* – 2020. – Vol. 90, № 4. – P. 672–679.
6. Gaikwad, B. V. Isolation and characterization of chitosan from crab (*Scylla serrata*) shell waste / B. V. Gaikwad, J. M. Koli, A. S. Desai // *Int. J. Scientific and Appl. Res.* – 2015. – Vol. 2, iss. 8. – P. 78–84.
7. Berdimbetova, G. E. Influence of the chemical sequence of processing of *Artemia Parthenogenetica* cysts of the Aral sea on the yield and physicochemical characteristics of chitin / G. E. Berdimbetova, B. P. Karlybaeva, A. S. Boymirzaev // *Actual Problems of Chemistry, Biology and Technology of Natural Compounds: XIV Int. Symp.* – Tashkent, 2021. – P. 237.
8. Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources / S. Hajji [et al.] // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2014. – Vol. 65. – P. 298–306.
9. Шикера, В. В. Исследование биологической активности хитозановых препаратов из цист *Artemia Salina* / В. В. Шикера. – Barnaul, 2004. – 136 p.
10. Баташов, Е. С. Получение хитозаносодержащих препаратов из некондиционных цист *Artemia* sp. и изучение их влияния на растения: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / Е. С. Баташов. – Бийск, 2006. – 217 с.
11. Abdou, E. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. / E. Abdou, K. Nagy, M. Elsabee // *Bioresour. Technol.* – 2008. – Vol. 99, iss. 5. – P. 1359–1367.
12. Synthesis of carboxymethyl chitin in aqueous solution and its thermo- and pH-sensitive behaviors / Q. Yang [et al.] // *Carbohydr. Polym.* – 2016. – Vol. 137. – P. 600–607. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.11.025
13. Synthesis of Carboxymethyl Chitosan and its Rheological Behaviour in Pharmaceutical and Cosmetic Emulsions / H. Liu [et al.] // *J. Appl. Pharm. Sci.* – 2017. – Vol. 7, iss. 10. – P. 070–078.
14. Modification of the arabinogalactan matrix in the formation of metal-polymer nanobiocomposites / G. P. Aleksandrova [et al.] // *Nanotechnologies in Russia.* 2019. – Vol. 14, № 1–2. – P. 41–47.
15. Studies on Chitin VIII. Some properties of Water Soluble Chitin Derivatives / S. Tokura [et al.] // *Polym. J.* – 1983. – Vol. 15, № 6. – P. 485–489.
16. Боймирзаев, А. С. Об универсальной калибровке в эксклюзионной хроматографии поливинилпирролидона и полистирола в диметилформамиде / А. С. Боймирзаев, В. В. Нестеров, Б. Г. Беленький // *Высокомолекулярные соединения.* – 1986. – Т. 28, № 12. – С. 2623–2626.

### References

1. Shariatinia Z. Carboxymethyl chitosan: Properties and biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, vol. 120, pp. 1406–1419.
2. Yang L., Zhang L.-M. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources. *Carbohydrate Polymers*, 2009, vol. 76, pp. 349–361.
3. Dorea C. M. P. G., Alvesa M. G. C. F., Willa L. S. E. P., Costa T. G., Sabryb D. A. A sulfated polysaccharide, fucans, isolated from brown algae *Sargassum vulgare* with anticoagulant, antithrombotic, antioxidant and anti-inflammatory effects. *Carbohydrate. Polymers*, 2012, vol. 91, pp. 467–475.
4. Hirano S., Tanaka Y., Hasegawa M., Tobetto, K., Nishioka, A. Effect of sulfated derivatives of chitosan some blood coagulant factors. *Carbohydrate Research*, 1985, vol. 137, pp. 205–215.
5. Aleksandrova G. P., Sapozhnikov A. N., Boymirzaev A. S., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Nanobiocomposites of Pharmacophoric Iron and Bismuth Oxides with Arabinogalactan Matrix. *Russian Journal of General Chemistry*, 2020, vol. 90, no. 4, pp. 672–679.
6. Gaikwad B. V., Koli J. M., Desai A. S. Isolation and characterization of chitosan from crab (*Scylla serrata*) shell waste. *International Journal of Scientific and Applied Research*, 2015, vol. 2, no. 8, pp. 78–84.
7. Berdimbetova G. E., Karlybaeva B. P., Boymirzaev A. S. Influence of the chemical sequence of processing of *Artemia Parthenogenetica* cysts of the Aral sea on the yield and physicochemical characteristics of chitin. *XIV International Symposium "Actual Problems of Chemistry, Biology and Technology of Natural Compounds"*, Tashkent, 2021, p. 237.

8. Hajji S., Younes I., Ghorbel-Bellaaj O., Hajji R., Rinaudo M., Nasri M., Jellouli K. Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, vol. 65, pp. 298–306.
9. Shikera V. V. *Study of the biological activity of chitosan preparations from Artemia salina cysts*. Barnaul, 2004. 136 p. (in Russian).
10. Batashov E. S. *Obtaining chitosan-containing preparations from substandard cyst Artemia sp. and study of their effect on plants*. Bijsk, 2006. 217 p. (in Russian).
11. Abdou E., Nagy K., Elsabee M. Extraction and characterization of chitin and chitosan from local sources. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 1359–1367.
12. Liu H., Yang Q., Zhang L., Zhuo R., Jiang X. Synthesis of carboxymethyl chitin in aqueous solution and its thermo- and pH-sensitive behaviors. *Carbohydrate. Polymers*, 2016, vol. 137, pp. 600–607. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.11.025
13. Tzaneva D., Simitchiev A., Petkova N., Nenov V., Stoyanova A., Denev P. Synthesis of Carboxymethyl Chitosan and its Rheological Behaviour in Pharmaceutical and Cosmetic Emulsions. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 2017, vol. 7, iss. 10, pp. 070–078.
14. Aleksandrova G. P., Boymirzaev A. S., Klimenkov I. V., Sukhov B. G., Trofimov B. A. Modification of the arabinogalactan matrix in the formation of metal-polymer nanobiocomposites. *Nanotechnologies in Russia*, 2019, vol. 14, no. 1–2, pp. 41–47.
15. Tokura S., Nishi N., Tsutsumi A., Somorin O. Studies on Chitin VIII. Some properties of Water Soluble Chitin Derivatives. *Polymer Journal*, 1983, vol. 15, no. 6, pp. 485–489.
16. Boymirzaev A. S., Nesterov V. V., Belenkii B. G. On universal calibration in size exclusion chromatography of polyvinylpyrrolidone and polystyrene in dimethylformamide. *Vysokomolekuljarnye soedinenija = High molecular compounds*, 1986, vol. 28, no. 12, pp. 2623–2626 (in Russian).

### Информация об авторах

*Боймирзаев Азамат Солиевич* – доктор химических наук, профессор. Наманганский инженерно-технологический институт (ул. Касансай, 7, 160115, Наманган, Республика Узбекистан). E-mail: a.boymirzayev@nammti.uz

*Бердимбетова Гулсара Есеновна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук (ул. Бердак, 41, Нукус, Республика Каракалпакстан). E-mail: gulsara2@rambler.ru

*Карлыбаева Бахтыгул Пердебаевна* – докторант. Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук (ул. Бердак, 41, Нукус, Республика Каракалпакстан). E-mail: bqarlibaeva@inbox.ru

### Information about the authors

*Boymirzaev Azamat S.* – D. Sc. (Chemistry), Professor. Namangan Institute of Engineering and Technology (7, Kasantay Str., Namangan, Uzbekistan). E-mail: a.boymirzayev@nammti.uz

*Berdimbetova Gulsara Y.* – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Karakalpak Scientific Research Institute of Natural Sciences (41, Berdak Str., Nukus, Republic of Karakalpakstan). E-mail: gulsara2@rambler.ru

*Karlybaeva Bakhtygul P.* – Doctoral Student. Karakalpak Scientific Research Institute of Natural Sciences (41, Berdak Str., Nukus, Republic of Karakalpakstan). E-mail: bqarlibaeva@inbox.ru

**ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ**  
**TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**УДК 661.152.3  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-53-62>Поступила в редакцию 09.02.2023  
Received 09.02.2023**О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, М. С. Мохорт, А. А. Бышик***Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
АММОНИЗИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ В СИСТЕМЕ  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$** 

**Аннотация.** Приведены результаты исследований реологических свойств аммонизированных суспензий в системе  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 80–95 °С и мольного соотношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  от 0,6 до 1,6. Результаты исследований позволили установить, что различия в содержании сульфат- и фосфат-ионов в системе  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  приводит к существенному изменению растворимости и положению полей кристаллизации и, как следствие, к изменению вязкости. Для обеспечения необходимой подвижности суспензии после первой стадии нейтрализации для каждой марки удобрений должен поддерживаться оптимальный интервал мольного соотношения  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ . Максимальное значение вязкости характерно для удобрений, для которых это соотношение близко к эквимольному и снижается по мере его возрастания. Установлено, что каждой марке и мольному соотношению  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  соответствует определенный интервал значений избыточной влаги, которую можно удалить при сохранении достаточной подвижности системы. Наибольшими показателями по возможному количеству удаляемой влаги обладают марки с меньшим отношением  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ . С увеличением степени аммонизации наблюдается возрастание вязкости и резкое снижение избыточной влаги, которая может быть удалена для всех исследуемых марок. Результаты будут использованы при разработке новой технологии получения комплексных удобрений типа сульфаммофоса и НРК-удобрений на основе стадийной аммонизации кислот.

**Ключевые слова:** комплексные минеральные удобрения, фосфаты аммония, нейтрализация, гранулирование и сушка, влагосъем, реологические свойства, вязкость

**Для цитирования.** Исследование реологических свойств аммонизированных суспензий в системе  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  / О. Б. Дормешкин [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 53–62. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-53-62>

**O. B. Dormeshkin, A. N. Hauryliuk, M. S. Mokhart, A. A. Byshyk***Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***INVESTIGATION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AMMONIZED  
SUSPENSIONS IN THE  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  SYSTEM**

**Abstract.** The results of studies of rheological properties of ammonized suspensions in the  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  system in the temperature range of 80–95 °C and the  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  mole ratio from 0.6 to 1.6 are presented. The results of the studies made it possible to establish that differences in the content of sulfate and phosphate ions in the  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  system lead to a significant change in the solubility and position of the crystallization fields and, as a result, to a change in viscosity. To ensure the necessary mobility of the suspension after the first neutralization step, an optimal  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$  mole ratio interval must be maintained for each fertilizer grade. Maximum viscosity values are characteristic of fertilizers, for which this ratio is close to the equimolar and decreases as it increases. It has been found that each grades and molar ratio of  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  correspond to a certain range of excess moisture values, which can be removed while maintaining sufficient mobility of the system. The highest rates in terms of the possible amount of moisture removed are brands with a lower ratio of  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ . With an increase in the degree of ammonization, there is an increase in viscosity and a sharp decrease in excess moisture, which can be removed for all tested brands. The obtained results will be used in the development of new technology for obtaining complex fertilizers such as sulfoammophos and NPK fertilizers based on staged ammonization of acids.

**Keywords:** complex mineral fertilizers, ammonium phosphates, neutralization, granulation and drying, moisture removal, rheological properties, viscosity

**For citation.** Dormeshkin O. B., Hauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Investigation of rheological properties of ammonized suspensions in the  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  system. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 53–62 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-53-62>

**Введение.** Производство фосфатов аммония начало развиваться по историческим меркам совсем недавно. Первый завод по производству фосфатов аммония на основе экстракционной фосфорной кислоты в Канаде был введен в 1937 г. [1]. В настоящее время фосфаты аммония и комплексные удобрения на их основе прочно заняли лидирующие позиции среди всех видов фосфорсодержащих удобрений. Так, мировые мощности по производству удобрений на основе фосфатов аммония в 2019 г. составили 14,81 млн т действующего вещества (д. в.) по моноаммонийфосфату (МАР) и 29,19 млн т д. в. по диаммонийфосфату (DAP) [2]. В 2021 г. Россией было поставлено на экспорт 4,05 млн т фосфатов аммония (МАР и DAP) и 5,93 млн т NPK-удобрений [3]. Такой интерес к удобрениям на основе фосфатов аммония среди производителей и потребителей обусловлен следующими причинами: высокое содержание основных питательных веществ и эффективность на всех основных видах почв под большинство сельскохозяйственных культур, использование в качестве полупродукта для организации производства комплексных удобрений с любым заданным потребителями соотношением питательных веществ, простота технологии и возможность переработки низкоконцентрированных видов фосфатных руд, минимальная среди всех видов фосфорсодержащих удобрений стоимость транспортировки в расчете на единицу д. в., хорошие физико-механические свойства.

Как показал анализ основных мировых тенденций развития производства фосфорсодержащих минеральных удобрений, важнейшим направлением является дальнейшее наращивание мощностей как по производству фосфатов аммония, так и NPK-удобрений на их основе. Так, мощности цеха сложно-смешанных удобрений ОАО «Гомельский химический завод» (ГХЗ) – крупнейшего производителя удобрений на основе фосфатов аммония Беларуси возросли с 80 тыс. т в 2010 г. до 180 тыс. т в 2022 г. Однако дальнейшее увеличение мощностей требует существенного изменения технологического процесса. Это обусловлено тем, что, как показал анализ, лимитирующей стадией технологического процесса является процесс сушки на этапе гранулирования и сушки, характеризующийся величиной удельного влагосъема. Как видно из рис. 1, при существующей одностадийной схеме аммонизации все количество воды, поступающее в систему, после нейтрализации подается на стадию гранулирования и сушки. Таким образом, увеличение мощности потребует значительных инвестиций для установки дополнительной линии гранулирования и сушки либо замены данного оборудования и строительства нового отделения.

В целях снижения количества поступающей на стадию грануляции и сушки воды и, соответственно, снижения величины требуемого влагосъема, возможна организация стадийной аммонизации, предусматривающей возможность промежуточного удаления значительного количества влаги и снижение нагрузки на сушку (рис. 2). Процессы стадийной нейтрализации достаточно подробно описаны в литературе [4] и широко используются применительно для получения

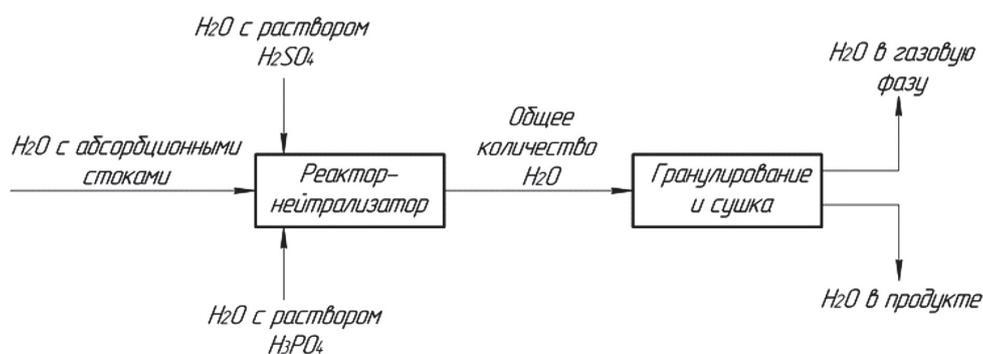


Рис. 1. Распределение воды при одностадийной (существующей) схеме аммонизации

Fig. 1. Water distribution in a one-stage (existing) ammonization scheme

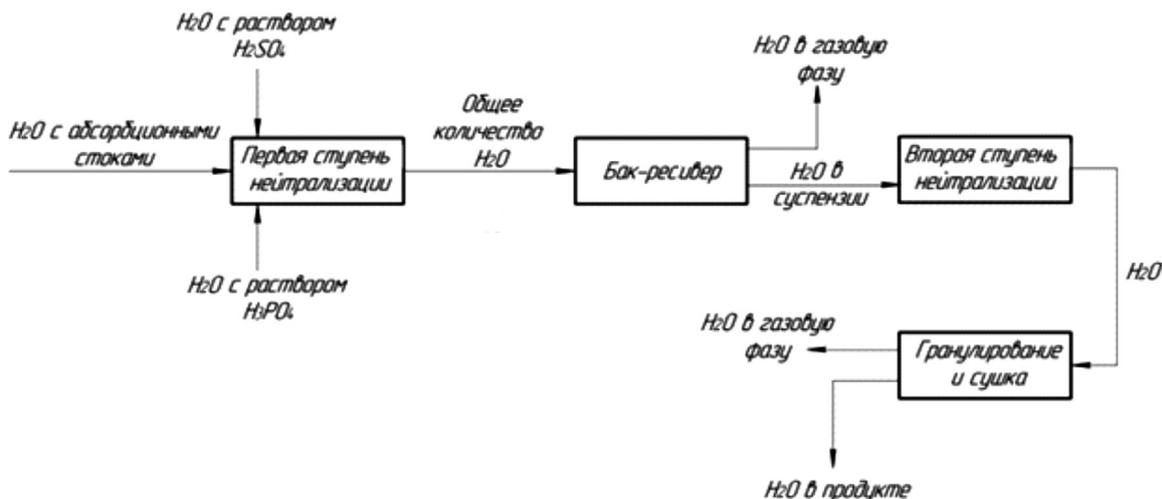


Рис. 2. Распределение воды при стадийной (предлагаемой) схеме аммонизации  
 Fig. 2. Water distribution in staged (proposed) ammonization scheme

аммофоса на основе аммонизации экстракционной фосфорной кислоты. В то же время имеются отдельные сведения о возможности стадийной нейтрализации смеси фосфорной и серной кислот [5], причем предлагается введение серной кислоты на второй ступени нейтрализации после аммонизации фосфорной кислоты (пат. 2126374 РФ).

При одностадийной схеме аммонизированная суспензия вводится непосредственно в гранулятор, тогда как стадийная схема требует поддержания подвижности и хорошей текучести суспензии после первой стадии аммонизации. Если данные о реологических свойствах суспензий на основе фосфатов аммония в широком интервале мольных соотношений и величин рН хорошо изучены и представлены в литературе [6–8], то сведения о реологических свойствах аммонизированных суспензий на основе использования смеси фосфорной и серной кислот отсутствуют.

Имеются отрывочные данные о вязкости аммонизированных суспензий на основе экстракционной фосфорной кислоты, содержащей малое количество серной кислоты (до 3 %) за счет неполного разложения фосфатного сырья, а также результаты исследований реологических свойств реакционных пульп, образующихся при нейтрализации смеси фосфорной и серной кислот конверсионным мелом [9], которые отмечают значительный взаимный высаливающий эффект образующихся при аммонизации фосфатов и сульфата аммония и существенное отличие в реологических свойствах аммонизированных суспензий.

Таблица 1. Тепловые эффекты реакции аммонизации кислот и количество испаряемой воды  
 Table 1. Thermal effects of acid ammonization and evaporated water amount

Реакция	Тепловой эффект, МДж/кмоль	Испаряется воды, кг/кмоль
$H_2SO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4$	275,60	122,49
$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$	98,76	43,89
$NH_4H_2PO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$	80,90	35,96

Как видно из табл. 1, рассчитанные тепловые эффекты и количество испаряемой воды при аммонизации серной кислоты значительно выше по сравнению с фосфорной кислотой, что позволяет удалять значительную часть воды в газовую фазу после первой ступени аммонизации, а также варьировать состав получаемых марок удобрений.

В связи с изложенным целью исследований, результаты которых представлены в настоящей статье, является изучение реологических свойств суспензий, образующихся при стадийной аммонизации смеси минеральных кислот в системе  $NH_4^+ - PO_4^{3-} - SO_4^{2-} - H_2O$  для различных марок NP- и NPK-удобрений, обоснование оптимальных технологических параметров аммонизации

и способов ввода компонентов, обеспечивающих подвижность образующейся на первой стадии аммонизированной суспензии, а также промежуточное удаление в газовую фазу основного количества воды.

**Методика эксперимента и методы исследования.** Объектами исследования являлись аммонизированные суспензии, полученные при нейтрализации смеси серной и экстракционной фосфорной кислот водным раствором аммиака с их последующей упаркой (упариванием) до расчетного содержания воды.

При проведении исследований использовали следующие технические продукты и полупродукты промышленного производства, химические реактивы: серная кислота техническая первого сорта (ГОСТ 2184-77) производства ГХЗ с массовой долей  $H_2SO_4$  93,7 %; упаренная экстракционная фосфорная кислота (УЭФК) производства ГХЗ с массовой долей  $P_2O_5$  48,02 %; аммиак водный квалификации «ч. д. а.» (ГОСТ 3760-79) с массовой долей  $NH_3$  25 %.

Данные по расходу исходных реагентов, составу и содержанию влаги промежуточных продуктов, позволяющие моделировать процессы аммонизации фосфорных кислот на первой и второй стадиях, а также в промежуточном баке-ресивере (рис. 2), получены на основе рассчитанных материальных балансов процесса двухстадийной аммонизации смеси экстракционной фосфорной и серной кислот с учетом регламентируемых в цехе сложно-смешанных удобрений ГХЗ норм технологического режима для исследуемых марок NPK-удобрений (16 : 16 : 16; 14 : 28; 10 : 20 : 20; 8 : 24 : 24).

Получение суспензии проводили в химическом реакторе путем аммонизации смеси серной и экстракционной фосфорной кислот водным раствором аммиака. Поскольку серная кислота является значительно более сильной (константа диссоциации  $K_D$  для  $H_2SO_4$  равна  $0,97 \cdot 10^{-2}$ , для  $H_3PO_4$  –  $6,58 \cdot 10^{-8}$  [10]), то в процессе нейтрализации смеси кислот аммиак в первую очередь будет взаимодействовать с серной кислотой и далее с фосфорной с образованием фосфатов аммония различной степени замещенности в зависимости от мольного соотношения реагентов и величины pH. Именно поэтому основным варьируемым параметром при проведении аммонизации смеси кислот являлось мольное соотношение  $NH_3 : H_3PO_4$ .

Полученная суспензия упаривалась до содержания воды, количество которой соответствует результатам расчета технологических балансов по содержанию влаги. Количество введенного аммиака и воды определялось по изменению массы системы.

Для определения вязкости фосфатных суспензий использовался ротационный вискозиметр Brookfield DV-II+ (США). Исследуемые суспензии являются псевдопластичными неньютоновскими жидкостями [11], поэтому эксперименты проводили при постоянной скорости вращения шпинделя. Точность измерения вязкости:  $\pm 1,0$  %. Измерения вязкости осуществляли при температурах 80, 90 и 95 °С. Для достоверности полученных результатов проводилась серия параллельных измерений с заданным доверительным интервалом, за истинное значение принималось среднее арифметическое значение.

Рентгенографическое исследование проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (США).

**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе исследований изучена зависимость вязкости образующихся при нейтрализации суспензий от мольного соотношения  $NH_3 : H_3PO_4$  для отдельных марок удобрений при различном соотношении вводимых серной и фосфорной кислот. Задачей второго этапа явилось установление оптимального количества влаги, которое может быть удалено после первой ступени нейтрализации без потери текучести аммонизированных суспензий.

Анализ данных зависимости вязкости суспензий от мольного соотношения  $NH_3 : H_3PO_4$  (рис. 3) позволяет сделать вывод, что количественные показатели вязкости аммонизированных суспензий для отдельных марок удобрений при использовании аналогичных исходных реагентов и режиме аммонизации существенно варьируются. Так, если при увеличении мольного отношения  $NH_3 : H_3PO_4$  с 0,6 до 0,9 для марки 14 : 28 значение вязкости возросло с 65,7–61,7 до 314,8–141,7 мПа · с (для 80 и 95 °С соответственно), то для марки 10 : 20 : 20 увеличение вязкости составило от 112,2–90,6 до 915,8–589 мПа · с.

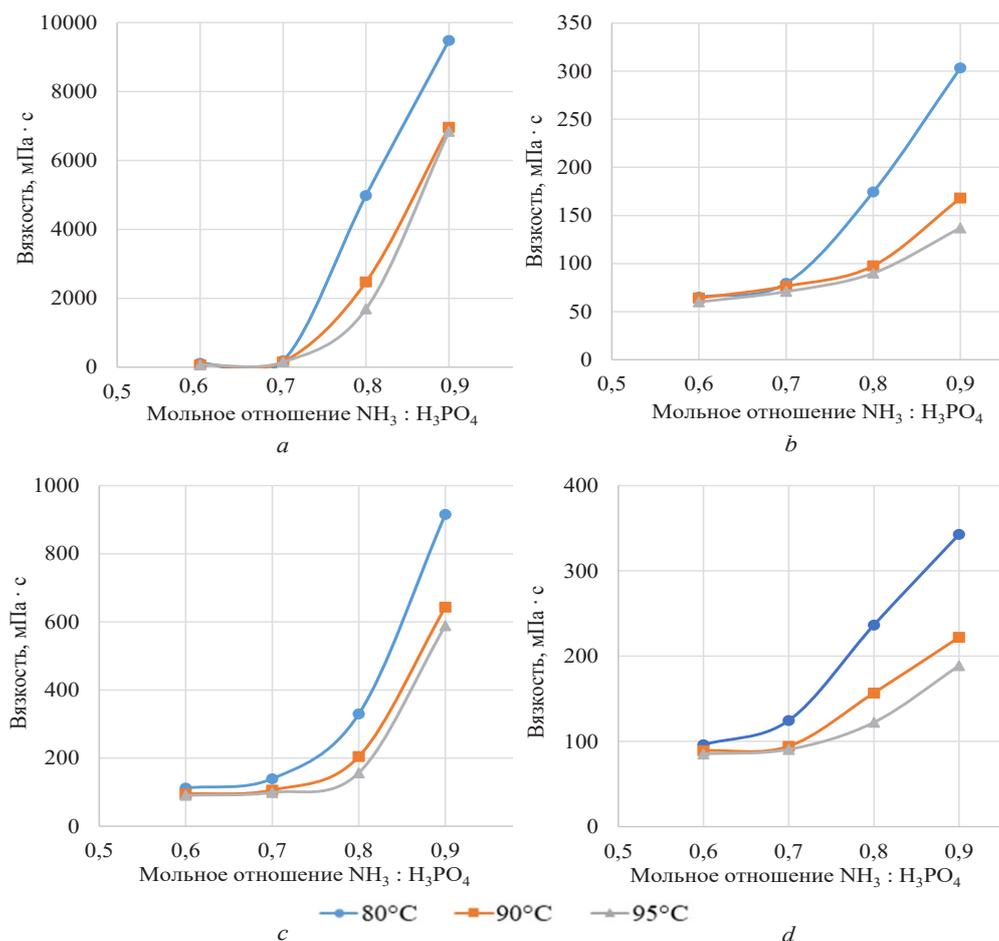
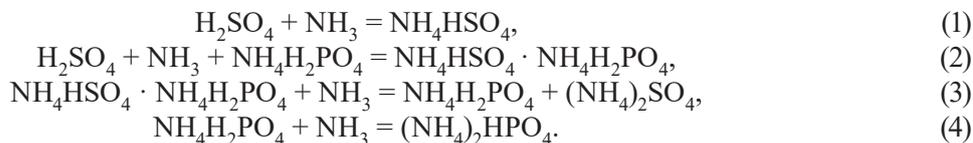


Рис. 3. Зависимость вязкости суспензии от мольного отношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  от температуры для различных марок удобрений: *a* – марка 16 : 16 : 16; *b* – марка 14 : 28, *c* – марка 10 : 20 : 20, *d* – марка 8 : 24 : 24

Fig. 3. Dependence of the viscosity of the suspension on the molar ratio of  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  on the temperature for different fertilizer grades: *a* – grade 16 : 16 : 16; *b* – grade 14 : 28, *c* – grade 10 : 20 : 20, *d* – grade 8 : 24 : 24

Наибольшее возрастание вязкости до 6 910–9 870 мПа · с при мольном соотношении 0,9 отмечено для марки 16 : 16 : 16. Для всех исследуемых марок удобрений резкий скачок значений вязкости отмечается при значении мольного отношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  выше 0,7. Столь существенные различия реологических свойств для отдельных марок удобрений в интервале 0,7–0,9, вероятно, обусловлены различием в растворимости образующихся в системе  $\text{NH}_3\text{--PO}_4\text{--SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  соединений при изменении количественного соотношения поступающих на аммонизацию кислот. Как видно из данных табл. 2, наиболее близкое к эквимольному соотношение кислот отмечается для марки 16 : 16 : 16. Значения вязкости для этой марки удобрений максимальны, тогда как для марки 8 : 24 : 24, характеризующейся минимальными значениями вязкости во всем интервале изменения мольного соотношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ , массовое соотношение  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$  максимально и составляет 3,62.

Основные реакции, протекающие в процессе аммонизации при получении фосфатов аммония и аммофоса, приведены в табл. 1. Однако, как установлено в работах А. В. Кононова и Л. И. Евдокимовой [8], в процессе аммонизации указанных кислот при низких значениях рН дополнительно протекают следующие реакции:



Т а б л и ц а 2. Соотношения кислот на первой стадии аммонизации

Table 2. Acid ratios at the first stage of ammonization

Марка удобрения	Соотношение $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ , мас. ч.
16 : 16 : 16	1,106
10 : 20 : 20	1,350
14 : 28	1,329
8 : 24 : 24	3,620

Данные по взаимной растворимости солей MAP, DAP и сульфата аммония, полученные на основе изученной Ю. С. Мищенко пятикомпонентной системы  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  [1], указывают, что для получения наиболее подвижной суспензии на первой ступени процесс аммонизации необходимо вести с таким расчетом, чтобы степень нейтрализации второго водородного иона фосфорной кислоты составляла 50–60 %, при которой суммарная растворимость указанных солей максимальна. Кроме того, по мере роста концентрации сульфата аммония содержание DAP в насыщенных растворах снижается, что указывает на селективное высаливающее действие сульфата аммония, а также MAP в присутствии сульфата аммония по отношению к DAP [1].

Результаты рентгенофазового анализа образцов удобрений марки 16 : 16 : 16 в интервале изменения мольного соотношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  от 0,6 до 1,6 подтверждают представленные выше выводы о характере протекающих процессов и их влиянии на реологические свойства суспензий. В частности, при мольном соотношении, равном 0,6, соответствующем величине pH суспензии 1,25, основной фазой является двойная соль  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . При мольном соотношении 0,9 и величине pH суспензии в интервале 3,5–3,6 в качестве основных фаз присутствуют сульфат аммония и MAP наряду с двойной солью, а при мольном соотношении 1,0 интенсивность пиков, соответствующих  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , значительно снижена и близка к фону. Основными фазами при мольном соотношении 1,6 являются сульфат аммония, MAP и DAP (рис. 4). Полученные данные доказывают, что причиной слеживаемости сульфоаммофоса не может являться наличие в конечном продукте гигроскопичных солей  $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , как указывают авторы (пат. 2407727 РФ), поскольку конечными фазами продукта после второй стадии нейтрализации согласно реакциям 3 и 4 являются  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

Таким образом, различия в содержании сульфат- и фосфат-ионов в системе  $\text{NH}_3 - \text{PO}_4 - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  для исследуемых марок удобрений приводят к существенному изменению растворимости и положению полей кристаллизации и, как следствие, к изменению вязкости. Следовательно, для обеспечения необходимой подвижности суспензии после первой стадии нейтрализации для каждой марки удобрений должен поддерживаться оптимальный интервал мольного соотношения  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ .

Важной задачей исследования являлось определение количества воды, которую можно удалить в газовую фазу после первой стадии аммонизации при сохранении подвижности суспензии. Исследование зависимости вязкости от количества остаточной воды в системе проводилось при температуре 95 °С. Полученные данные (табл. 3) показывают, что каждой марке и мольному соотношению  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  соответствует определенный интервал значений избыточной влаги, которую можно удалить при сохранении достаточной подвижности системы. Наибольшими показателями по возможному количеству удаляемой влаги обладают марки с меньшим отношением  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ . С увеличением степени аммонизации наблюдается возрастание вязкости и резкое снижение избыточной влаги, которая может быть удалена для всех исследуемых марок.

Так, для марки 16 : 16 : 16 сохранение подвижности суспензии возможно только для мольных отношений 0,6 и 0,7 при удалении не более 10 % влаги (от массы суспензии), а в случае поддержания на первой стадии нейтрализации мольных отношений 0,8 и 0,9 требуется дополнительное введение жидкой фазы, тогда как для марок 14 : 28 и 8 : 24 : 24 при мольном соотношении, равном 0,6, количество удаляемой влаги без потери текучести может достигать 35 %. Представленные выше результаты получены при введении всей нормы серной кислоты на первой ступени

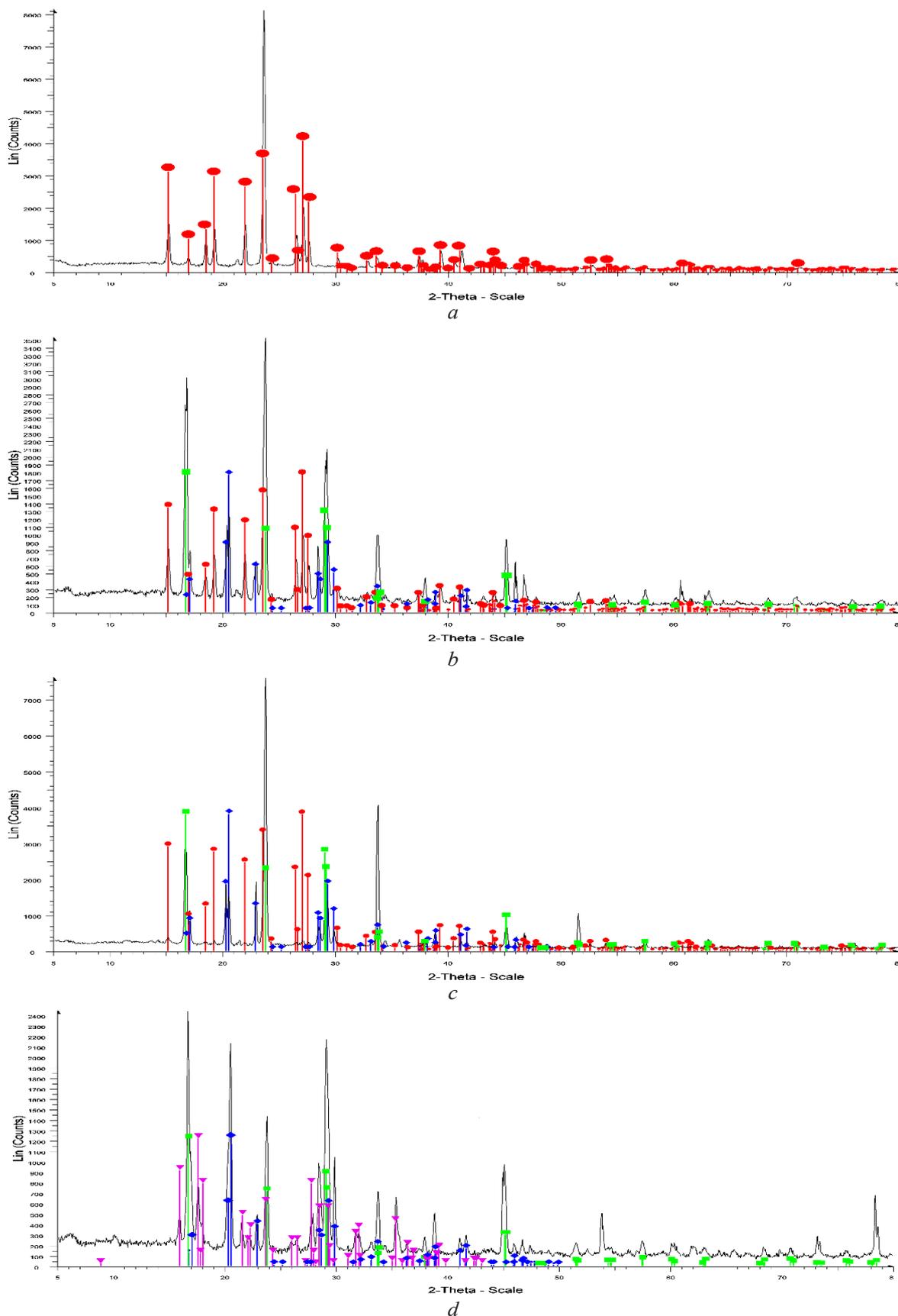


Рис. 4. Рентгенограммы образцов при различном мольном соотношении  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ ; *a* – 0,6; *b* – 0,9; *c* – 1,0; *d* – 1,6

Fig. 4. X-ray diffractograms of the samples at different  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  molar ratio: *a* – 0,6; *b* – 0,9; *c* – 1,0; *d* – 1,6

нейтрализации. В то же время для марок удобрений, характеризующихся высокой вязкостью суспензий после первой ступени нейтрализации, возможна организация дробного введения серной кислоты на первой и второй стадиях, что позволит удалить большее количество воды из системы при сохранении необходимой текучести и избегания нарушения технологического процесса.

Т а б л и ц а 3. Зависимость вязкости аммонизированной суспензии от количества удаленной влаги для различных марок удобрений

Table 3. Dependence of the viscosity of the ammonized suspension on the amount of moisture removed for different grades of fertilizers

Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$	Количество удаленной влаги, %												
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70
марка 16 : 16 : 16													
0,6	64,0	73,0	357	1 324	3 219	7 856	кристаллизация (к)						
0,7	148,6	179,2	736	3 321	6 791	к							
0,8	1 690	2 861	5 940	к									
0,9	6 840	к											
марка 14 : 28													
0,6	60,0	73	78,2	86	120	146,2	240	316,5	654	1 200	2 002	3 865	7 600
0,7	70,8	81,2	90,1	105,4	140	216,8	448	956	2 258	5 800	8 690	к	
0,8	90,0	156	205	450	2 780	5 870	9 560	к					
0,9	137	196,2	617	2 770	7 532	к							
марка 10 : 20 : 20													
0,6	90,6	115,2	154,2	198	218,3	473	566,9	1 083	3 411	7 846	к		
0,7	99,1	145,2	253,3	389,9	784,4	1 387	2 401	3 801	8 947	к			
0,8	156,9	309,9	523,6	885,5	1 546	3 349	6 842	к					
0,9	589	901,2	1 644	5 016	8 766	к							
марка 8 : 24 : 24													
0,6	85,3	95,6	117,7	154,1	173,3	185,1	190,6	240,2	978,2	2 489	4 721	9 894	к
0,7	90,6	134,8	189,1	385,1	526,9	800,2	1 376	3 210	7 994	к			
0,8	122,3	337,8	646,2	1 894	3 214	5 886	к						
0,9	188,8	355	788,8	3 214	8 901	к							

По результатам проведенных экспериментов был рассчитан баланс по воде для одностадийной (табл. 4) и стадийной (табл. 5) аммонизации для марки 16 : 16 : 16, который подтвердил преимущество стадийной организации процесса. В частности, количество влаги, которое может быть удалено после первой стадии, составляет 79,73 % от общего количества введенной в систему влаги, что позволяет повысить производительность процесса на базе существующего оборудования.

Т а б л и ц а 4. Распределение воды при одностадийной аммонизации

Table 4. Water distribution during with one-stage ammonization

Статья прихода	Доля воды от общего количества, %	Статья расхода	Доля воды от общего количества, %
Аммонизация смеси кислот			
1. С фосфорной кислотой 2. С серной кислотой 3. Абсорбционные стоки	25,35 3,66 70,99	1. В составе суспензии на грануляцию	100
Гранулирование продукта			
1. В составе суспензии на грануляцию	100	1. В составе гранулята 2. В газовую фазу	13,04 <b>86,96</b>
Сушка гранулята			
1. В составе гранулята	13,04	1. В составе продукта 2. В газовую фазу	1,49 <b>11,55</b>

Таблица 5. Распределение воды при стадийной аммонизации

Table 5. Water distribution during staged ammonization

Статья прихода	Доля воды от общего количества, %	Статья расхода	Доля воды от общего количества, %
Первая стадия аммонизации			
1. С фосфорной кислотой	27,52	1. В составе суспензии в бак-ресивер	100
2. С серной кислотой	3,97		
3. Абсорбционные стоки	68,51		
Ресивер			
1. В составе суспензии в ресивер	100	1. В составе суспензии на вторую стадию аммонизации	20,27
		2. В газовую фазу	79,73
Вторая стадия аммонизации			
1. В составе суспензии на вторую стадию аммонизации	20,27	1. В составе суспензии на грануляцию	20,27
Гранулирование продукта			
1. В составе суспензии на грануляцию	20,27	1. В составе гранулята	11,03
		2. В газовую фазу	9,24
Сушка гранулята			
1. В составе гранулята	11,03	1. В составе продукта	1,62
		2. В газовую фазу	9,41

**Заключение.** Результаты исследований, полученные при выполнении работы в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», позволили установить, что различия в содержании сульфат- и фосфат-ионов в системе  $\text{NH}_4^+ - \text{PO}_4^{3-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  приводят к существенному изменению растворимости и положению полей кристаллизации и, как следствие, к изменению вязкости. Для обеспечения необходимой подвижности суспензии после первой стадии нейтрализации для каждой марки удобрений должен поддерживаться оптимальный интервал мольного соотношения  $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4$ . Максимальные значения вязкости характерны для удобрений, для которых это соотношение близко к эквимольному и снижается по мере его возрастания. Установлено, что каждой марке и мольному соотношению  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  соответствует определенный интервал значений избыточной влаги, которую можно удалить при сохранении достаточной подвижности системы. Наибольшими показателями по возможному количеству удаляемой влаги обладают марки с меньшим отношением  $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ . С увеличением степени аммонизации наблюдается возрастание вязкости и резкое снижение избыточной влаги, которая может быть удалена для всех исследуемых марок.

Полученные результаты будут использованы при разработке новой технологии получения комплексных удобрений типа сульфоаммофоса и NPK-удобрений на основе стадийной аммонизации кислот.

#### Список использованных источников

1. Дохолова, А. Н. Производство и применение фосфатов аммония / А. Н. Дохолова, В. Ф. Кармышов, Л. В. Сидорина. – М.: Химия, 1986. – 255 с.
2. Волкова, А. В. Рынок минеральных удобрений-2019 / А. В. Волкова. – М.: Выс. шк. экономики, 2019. – 52 с.
3. Рынок минеральных удобрений в 2022 году: государственное регулирование и санкции [Электронный ресурс] // Delovoy Profil. – Режим доступа: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/rynok-mineralnykh-udobreniy-v-2022-godu-gosudarstvennoe-regulirovanie-i-sanktsii/>. – Дата доступа: 11.01.2023.
4. Кононов, А. В. Основы технологии комплексных удобрений / А. В. Кононов, В. Н. Стерлин, Л. И. Евдокимова. М.: Химия, 1988. – 320 с.
5. Пагалешкин, Д. А. Пути реализации принципов наилучших доступных технологий применительно к производству сложных сульфатсодержащих NPK/NPKS-удобрений / Д. А. Пагалешкин // Тр. НИУИФ: к 100-летию основания ин-та: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 277–284.
6. Кочетков, В. Н. Фосфорсодержащие удобрения: справочник / В. Н. Кочетков. – М.: Химия, 1982. – 400 с.

7. Akiyama, T. Constituents and Properties of Ammoniated Slurry From Wet-process Phosphoric Acid / T. Akiyama, J. Ando // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1972. – Vol. 45, № 9. – P. 2915–2920. <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.2915>
8. Технология фосфорных и комплексных удобрений / под ред. С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского. – М.: Химия, 1997. – 463 с.
9. Реологические свойства реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрения марки 0-20-20-5(S) / П. С. Федотов [и др.] // Тр. НИУИФ: к 100-летию основания ин-та: в 2 т. – Вологда: Древности севера, 2019. – Т. 2. – С. 65–71.
10. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.
11. Дормешкин, О. Б. Реологические свойства карбамидсодержащих суспензий при получении комплексных NPK и NPKS удобрений / О. Б. Дормешкин // Хим. технология. – 2016. – № 12. – С. 538–543.

## References

1. Dokholova A. N., Karmyshov V. F., Sidorina L. V. *Production and application of ammonium phosphates*. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 255 p. 2 (in Russian).
2. Volkova A. V. *Market of mineral fertilizers-2019*. Moscow, High School of Economics, 2019. 52 p. (in Russian).
3. *The mineral fertilizer market in 2022: government regulation and sanctions*. Delovoy Profil. Available at: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/rynok-mineralnykh-udobreniy-v-2022-godu-gosudarstvennoe-regulirovanie-i-sanktsii/> (accessed 11.01.2023) (in Russian).
4. Kononov A. V., Sterlin V. N., Evdokimova L. I. *Fundamentals of complex fertilizer technology*. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 320 p. (in Russian).
5. Pagareshkin D. A. Ways to implement the principles of best available technologies for the production of complex sulfate-containing NPK/NPKS fertilizers. *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta. T. 2 [Proceedings of the NIUIF: to the 100th anniversary of the Institute's Foundation. Vol. 2]*. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 277–284 (in Russian).
6. Kochetkov V. N. *Phosphorus-containing fertilizers. Directory*. Moscow, Khimiya Publ., 1982, 400 p. (in Russian).
7. Akiyama T., Ando J. Constituents and Properties of Ammoniated Slurry From Wet-process Phosphoric Acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1972, vol. 45, no. 9, pp. 2915–2920. <https://doi.org/10.1246/bcsj.45.2915>
8. Evenchik S. D., Brodskiy A. A. (eds.). *Technology of phosphorus and complex fertilizers*. Moscow, Khimiya Publ., 1997. 463 p. (in Russian).
9. Fedotov P. S., Norov A. M., Pagareshkin D. A., Ovchinnikov K. N. Rheological properties of reaction pulps formed in the process of obtaining PKS-fertilizer grade 0-20-20-5(S). *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta. T. 2 [Proceedings of the NIUIF: to the 100th anniversary of the Institute's Foundation. Vol. 2]*. Vologda, Drevnosti severa Publ., 2019, pp. 65–71 (in Russian).
10. *New handbook of chemist and technologist. Chemical balance. Solution properties*. St. Petersburg, Professional Publ., 2004. 998 p. (in Russian).
11. Dormeshkin O. B. Rheological properties of urea-containing suspensions in the preparation of complex NPK and NPKS fertilizers. *Khimicheskaya tekhnologiya = Chemical Technology*, 2016, no. 12, pp. 538–543 (in Russian).

## Информация об авторах

*Дормешкин Олег Борисович* – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [dormeshkin@yandex.ru](mailto:dormeshkin@yandex.ru)

*Гаврилюк Андрей Николаевич* – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [gavriluk\\_andrew@mail.ru](mailto:gavriluk_andrew@mail.ru)

*Мохорт Марк Сергеевич* – магистрант. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [markmohort@gmail.com](mailto:markmohort@gmail.com)

*Бышик Александр Александрович* – инженер. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: [fxguru29@gmail.com](mailto:fxguru29@gmail.com)

## Information about the authors

*Dormeshkin Oleg B.* – D. Sc. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [dormeshkin@yandex.ru](mailto:dormeshkin@yandex.ru)

*Hauryliuk Andrei N.* – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [gavriluk\\_andrew@mail.ru](mailto:gavriluk_andrew@mail.ru)

*Mokhart Mark S.* – Graduate Student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [markmohort@gmail.com](mailto:markmohort@gmail.com)

*Byshyk Alexander A.* – Engineer. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: [fxguru29@gmail.com](mailto:fxguru29@gmail.com)

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 541.183, 544.576; 543.54

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-63-72>

Поступила в редакцию 24.01.2023

Received 24.01.2023

**О. В. Лукша, Н. Х. Белоус, С. П. Родцевич, В. М. Чернецкая***Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***ГИДРОФОБИЗАЦИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ  
ОТРАБОТАННЫМИ ФИЛЬТРУЮЩИМИ И ОТБЕЛЬНЫМИ ПОРОШКАМИ**

**Аннотация.** Представлены результаты изучения химического и фазового состава отходов масложирового производства – отработанных фильтрующих и отбельных порошков. Установлено, что кристаллическая фаза порошков представлена преимущественно диоксидом кремния, а также оксидами алюминия, железа и титана, алюмосиликатами натрия и калия. Органическая часть отработанных фильтрующих порошков состоит из восков, а в фазе отбельного порошка присутствуют жиры и свободные жирные кислоты с непредельными связями. Концентрация водорастворимых органических соединений в фильтрующих порошках не превышает 30 мг/дм<sup>3</sup>, а в отработанном отбельном порошке достигает 700–900 мг/дм<sup>3</sup>, что объясняет снижение поверхностного натяжения на границе раствор–воздух в его присутствии и способствует повышению эффективности его гидрофобизирующего действия в портландцементных системах. Анализ результатов исследования процесса твердения, прочностных, гидрофизических и коррозионных свойств мелкозернистых портландцементных бетонов подтвердил максимальный эффект увеличения осадки конуса и подвижности, обусловленный воздухововлечением портландцементных растворов и их насыщением микропузырьками воздуха при введении отбельного порошка. При этом в присутствии отработанных фильтрующих порошков дополнительного воздухововлечения, а следовательно, и пластификации не отмечается. В результате формирования защитного слоя в портландцементных бетонах наблюдается затруднение доступа молекул воды к твердой фазе, что приводит к существенному улучшению гидрофизических свойств. Наблюдается снижение водопоглощения на 45–54 %, солепоглощения – в среднем на 55 %, как следствие, фиксируется рост коэффициента солестойкости материалов. Максимальный эффект снижения солевой коррозии и повышения коэффициента солестойкости материалов обусловлен особенностями капиллярно-пористой структуры бетонов в присутствии отбельного порошка, кинетикой диффузии в них солевых растворов, снижением капиллярного всасывания и кристаллизационного давления солей в порах материала.

**Ключевые слова:** мелкозернистые портландцементные бетоны, масложировые отходы, отбельные и фильтрующие порошки, гидрофобизирующие добавки, прочность при сжатии, водопоглощение, коэффициент размягчения, солепоглощение, коэффициент солестойкости

**Для цитирования.** Гидрофобизация мелкозернистых портландцементных бетонов отработанными фильтрующими и отбельными порошками / О. В. Лукша [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 63–72. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-63-72>

**O. V. Luksha, N. Ch. Belous, S. P. Rodtsevich, V. M. Chernetskaya***Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus», Minsk, Belarus***HYDROPHOBIZATION OF FINE-GRAINED PORTLAND CEMENT  
CONCRETE WITH SPENT FILTERING AND BLEACHING POWDERS**

**Abstract.** The results of studying the chemical and phase composition of oil and fat production wastes - used filtering and bleaching powders are presented. It has been established that the crystalline phase of the powders is represented mainly by silicon dioxide, as well as aluminum, iron and titanium oxides, sodium and potassium aluminosilicates. The organic part of the spent filtering powders consists of waxes, while the bleaching powder phase contains fats and free fatty acids with unsaturated bonds. The concentration of water-soluble organic compounds in filtering powders does not exceed 30 mg/dm<sup>3</sup>, and in spent bleaching powder reaches 700–900 mg/dm<sup>3</sup>, which explains the decrease in surface tension at the solution-air interface in its presence and contributes to an increase in the effectiveness of its hydrophobic action in Portland cement systems. Analysis of the results of the study of the hardening process, strength, hydrophysical and corrosion properties of fine-grained Portland cement concretes confirmed the maximum effect of increasing the draft of the cone and mobility, due to the air entrainment of Portland cement mortars and their saturation with air microbubbles when bleaching powder is introduced. At the same time, in the presence of spent filtering powders, additional air entrainment, and, consequently, plasticization, is not observed. As a result of the formation of a protective layer in Portland cement concrete, there is difficulty in the access of water molecules to the solid phase, which leads to a significant improvement in hydrophysical properties. There is a decrease in water absorption by 45–54 %, salt absorption – by an average of 55 %, as a result, an increase in the coefficient of salt resistance of materials is recorded. The maximum effect of reducing salt corrosion and increasing the salt resistance coefficient of materials is due to the peculiarities of the capillary-porous structure of concrete in the presence of bleaching powder, the kinetics of diffusion of salt solutions in them, and the decrease in capillary suction and crystallization pressure of salts in the pores of the material.

**Key words:** Portland cement fine-grained concrete, fat-and-oil waste, bleaching and filtering powders, hydrophobic additives, compressive strength, water absorption, softening coefficient, salt absorption, salt resistance coefficient

**For citation.** Luksha O. V., Belous N. Ch., Rodtsevich S. P., Chernetskaya V. M. Hydro-phobization of fine-grained portland cement concrete with spent filtering and bleaching powders. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 63–72 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-63-72>

**Введение.** Мелкозернистые портландцементные бетоны (МПЦБ) являются капиллярно-пористыми гидрофильными материалами, способными к абсорбции большого количества воды. В условиях циклического попеременного замораживания и оттаивания это приводит к нарушению структурных связей, увеличению пористости и, как следствие, снижению долговечности материала. Регулирование межфазных процессов на границе раздела минеральный материал–вода (материал–водносолевой раствор) и формирование портландцементных структур пониженной водопроницаемости и повышенной коррозионной стойкости [1, 2] осуществляют путем их модификации гидрофобизирующими добавками, применяя поверхностный либо объемный способ гидрофобизации. В результате поверхностной обработки блокируется проникновение влаги внутрь МПЦБ, при этом их пористая структура почти не модифицируется вследствие невысокой степени проникновения. В процессе объемного модифицирования добавки вводят непосредственно в растворные смеси, что в значительной степени повышает эффект гидрофобизации и представляет особый интерес для сооружений, эксплуатирующихся в жестких условиях: в морской воде или агрессивных солевых средах [1–3]. Недостатком применения объемной гидрофобизации является существенный рост расхода реагентов-гидрофобизаторов и удорожание материала в целом. В связи с вышеизложенным актуальным и перспективным направлением можно назвать поиск доступных и дешевых гидрофобизаторов для портландцементных бетонов.

Рафинация и винтеризация растительных масел сопровождается образованием многотоннажных отходов – отработанных отбельных глин и фильтровальных порошков. Спецификой их применения в портландцементных системах может являться присутствие активных гидрофобизирующих компонентов (молекул ассиметрично-полярного строения – соединений с гидрофильными полярными группами и гидрофобной углеводородной алифатической цепью) в водорастворимом состоянии, что позволит исключить необходимость их эмульгирования перед введением в воду затворения.

Цель работы – оценка эффективности гидрофобизирующего действия отработанных фильтрующих и отбельных порошков для мелкозернистых портландцементных бетонов, оптимизация компонентного состава цементного теста и технологических режимов введения порошков.

**Объекты и методы исследования.** В качестве гидрофобизирующих добавок использовали отработанный отбельный порошок после адсорбционной очистки масла (образец 1), отработанные фильтрующие порошки: кизельгур (образец 2) и фильтроперлит после винтеризации масла (образец 3), предоставленные ОАО «Минский маргариновый завод».

Суммарное содержание органической фазы в отходах определяли гравиметрическим методом после экстракционного отделения с использованием хлороформа, соотношение масложировой отход / экстрагент составляло 1 : 10.

Поверхностное натяжение водных экстрактов отработанных материалов определено полу-статическим методом отрыва кольца (метод Дю Нуи). Измерения проводили с использованием прибора «Процессор-тензиометр К100 МК2» фирмы Krüss (Германия) в автоматическом режиме с точностью  $\pm 0,3$  мН/м. Расчет осуществлялся с использованием программного обеспечения LabDesk™ (Krüss, Германия). В качестве инструмента измерения применяли стандартное платиновое кольцо. Суть метода заключалась в определении максимальной силы  $F_{max}$  при отрыве кольца от поверхности смачивающей его жидкости. Величина поверхностного натяжения рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \sigma^* K = \frac{F_{max}}{2\pi(R+r)} K,$$

где  $\sigma$  – величина поверхностного натяжения жидкости, мН/м;  $\sigma^*$  – измеренная величина поверхностного натяжения жидкости, мН/м;  $F_{max}$  – максимальная сила, мН;  $R$  – радиус кольца, м;  $r$  – радиус сечения проволоки, м;  $K$  – коэффициент коррекции Харкинса – Джордана. При расчетах использовали программное обеспечение LabDesk™ (Krüss, Германия).

ИК-спектры образцов получены на спектрометре с Фурье-преобразованием TENZOR 27 фирмы Bruker в диапазоне частот  $350\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . Образцы запрессовывали в таблетку с KBr.

Потерю массы образцов после прогрева определяли методом дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) с использованием синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 PC/PG. Нагрев осуществляли до температуры  $500\text{ °C}$  со скоростью  $2,5\text{ град/мин}$ .

Методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker (Германия) и базы данных рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2 установлено, что неорганическая составляющая порошков представлена преимущественно диоксидом кремния ( $92\text{--}94\%$ ) в виде кварца (образец 1) и кристобалита (образцы 2 и 3). Идентифицированы также кристаллические фазы оксида алюминия ( $2,7\text{--}3,2\%$ ), алюмосиликатов натрия ( $1,1\text{--}1,2\%$ ) и калия ( $0,8\text{--}1,2\%$ ), оксидов железа (III) ( $1,0\text{--}1,4\%$ ) и титана (до  $1,4\%$ ) (рис. 1).

Образцы МПЦБ получены смешением портландцемента М 400 Д0 (ОАО «Красносельскстройматериалы», г. Красносельск, Республика Беларусь; начало схватывания – 120 мин, конец схватывания – 225 мин, нормальная плотность цементного теста –  $25,5\%$ , плотность зерен –  $3\,200\text{ кг/м}^3$ , удельная поверхность –  $300\text{ м}^2/\text{кг}$ ) и песка 1-го класса фракции  $0,16\text{--}3\text{ мм}$ , высушенного до постоянной массы (карьер «Крапужино», Логойский район, Минская область; модуль крупности –  $2,2$ , средняя плотность –  $2\,650\text{ кг/м}^3$ , плотность в виброуплотненном состоянии –  $1\,746\text{ кг/м}^3$ , удельная поверхность –  $8,9\text{ м}^2/\text{кг}$ , водопоглощение –  $0,66\%$ ). Массовое соотношение компонентов составляло  $1 : 1,5$ , водоцементное отношение (В/Ц) варьировали от  $0,38$  до  $0,6$ , время перемешивания – от  $5$  до  $15$  мин. Цементно-песчаные смеси (ЦПС) затворяли водой, в которую вводили отработанные порошки. Допустимая дозировка порошков в ЦПС предварительно определена по признакам отсутствия водоотделения. Параллельно были получены ЦПС контрольного состава

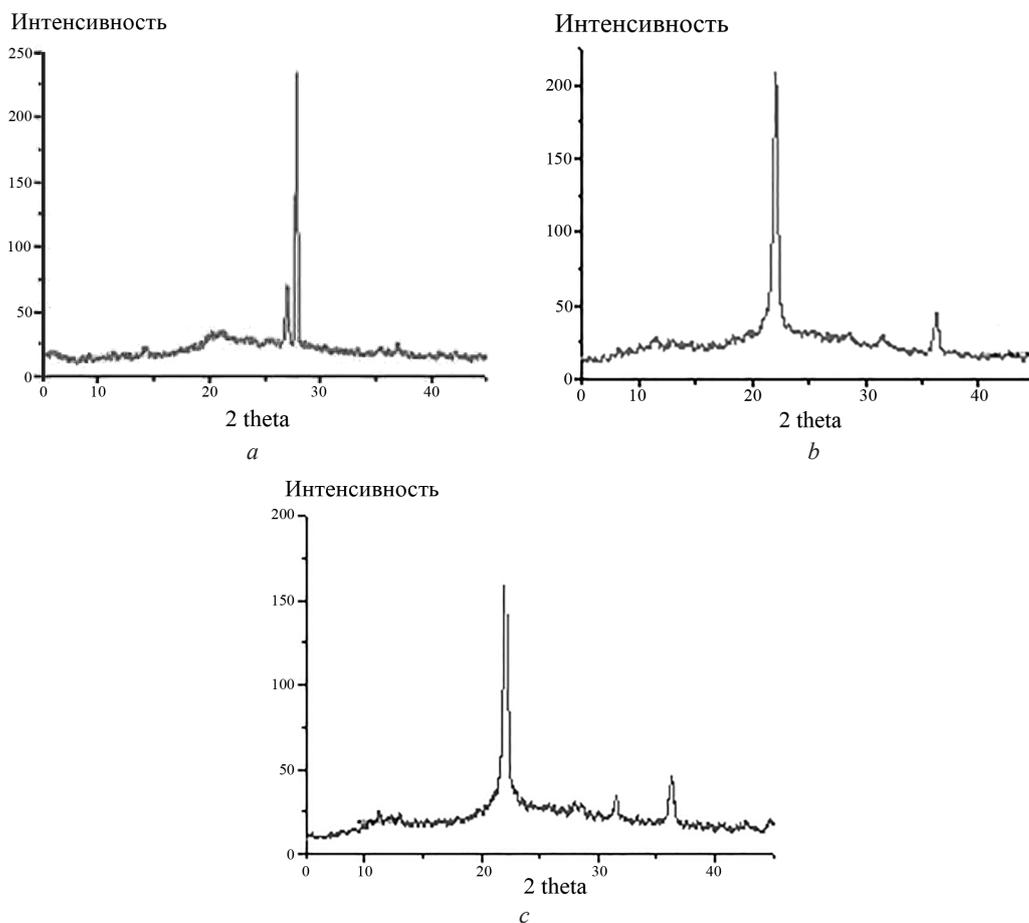


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1 (a), 2 (b), 3 (c)

Fig.1. Diffractograms of samples 1 (a), 2 (b), 3 (c)

(без добавок). Образцы МПЦБ размером  $2 \times 2 \times 2$  см отверждены при нормальных температурно-влажностных условиях ( $T = 20 \pm 2$  °С, относительная влажность воздуха – 80–90 %).

Подвижность по осадке (ОК) и расплыву (Р) мини-конуса с диаметрами  $d = 5,5$  см,  $D = 7,5$  см и высотой  $H = 11$  см определяли по СТБ 1545-2005 (СТБ 1545-2005. Смеси бетонные. Методы испытаний) сразу после затворения и перемешивания ЦПС, погрешность определения составляла  $\pm 2,5$  %.

Плотность ( $\rho$ ) ЦПС и степень воздухововлечения (В) вычисляли по сопоставлению их массы и объема, а также расчетной и фактической объемной массы с учетом удельной массы составляющих [4].

Кинетику набора прочности при сжатии бетонов ( $\sigma_{сж}$ ) по ГОСТ 10180-2012 (ГОСТ 10180-2012 Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам) изучали в процессе их твердения в течение 3, 7, 28, 180 суток. Плотность (D) МПЦБ определена по ГОСТ 12730.1-78 (ГОСТ 12730.1-78 Бетоны. Методы определения плотности).

Исследования гидрофизических и коррозионных свойств проводили по оценке водопоглощения по массе ( $V_m$ , %) МПЦБ по ГОСТ 12730.3 (ГОСТ 12730.3-78. Бетоны. Методы определения водопоглощения), солепоглощения ( $C_m$ , %), водо- и солестойкости по коэффициентам размягчения ( $K_p$ ) и солестойкости ( $K_c$ ) [5].

Показатель  $V_m$  рассчитывали по формуле:

$$V_m = \frac{G_1 - G}{G},$$

где  $G$  – масса высушенных при  $(105 \pm 5)$  °С образцов, г,  $G_1$  – масса образцов после водонасыщения до постоянной массы, г (погрешность определения  $\pm 2,5$  %).

Определение солепоглощения ( $C_m$ , %) проводили по методике [6].

Коэффициент размягчения ( $K_p$ ) МПЦБ высчитывали по формуле:

$$K_p = \frac{\sigma_{сж.в}}{\sigma_{сж}},$$

где  $\sigma_{сж.в}$ , МПа – прочность при сжатии водонасыщенного образца в течение 3, 7, 28 суток,  $\sigma_{сж}$ , МПа – прочность при сжатии сухого образца.

Коэффициент солестойкости ( $K_c$ ) рассчитывали по формуле:

$$K_c = \frac{\sigma_{сж.с}}{\sigma_{сж.в}},$$

где  $\sigma_{сж.с}$ , МПа – прочность при сжатии соленасыщенного образца (в 10%-м растворе сульфата натрия);  $\sigma_{сж.в}$ , МПа – прочность при сжатии водонасыщенного образца (погрешность определения коэффициентов размягчения и солестойкости составляла  $\pm 3,5$  %) [7].

**Результаты и их обсуждение.** Проведен химический анализ водорастворимой и экстрагированной хлороформом органической составляющей исследуемых масложировых отходов (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов масложировых отходов

Table 1. Physicochemical properties of original oil

Наименование показателя	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Суммарное содержание органической фазы, %	30,9	47,4	57,3
Содержание водорастворимых соединений, %	15,81	2,94	–
Поверхностное натяжение водного экстракта, мН/м	27,82	45,95	45,46
Содержание в водном экстракте натриевой соли олеиновой кислоты, мг/дм <sup>3</sup>	700–950	20–30	20–30

Установлено, что отработанная отбельная земля после адсорбционной очистки масла (образец 1) характеризуется наименьшим содержанием органической фазы (30,9 %), при этом она содержит до 15,81 % водорастворимых соединений. Отработанный кизельгур после винтериза-

ции масла (образец 2) занимает промежуточное положение по содержанию органической фазы, а количество водорастворимых соединений в нем составляет лишь 2,94 %. Максимальное количество органической фазы (57,3 %) содержится в отработанном фильтроперлите после винтеризации масла (образец 3), при этом водорастворимые соединения в нем отсутствуют. Наличие водорастворимых соединений в составе органической фазы образца 1 в значительной степени может облегчить процесс его введения в МПЦБ на стадии затворения ЦПС.

По способности снижать поверхностное натяжение на границе раздела водный экстракт–воздух исследуемые образцы располагаются в ряду: образец 1 (27,8 мН/м) > образец 3 (45,46 мН/м) > образец 2 (45,95 мН/м). Высокая поверхностная активность водного экстракта образца 1 обусловлена присутствием натриевых солей карбоновых кислот, которые, являясь поверхностно-активными веществами, концентрируются на поверхности раздела термодинамических фаз, тем самым снижая поверхностное натяжение. Принимая во внимание, что основным компонентом растительного масла является олеиновая кислота [8, 9], для определения содержания ее солей в водных экстрактах была использована изотерма поверхностного натяжения водного раствора натриевой соли олеиновой кислоты. Сопоставление значений поверхностного натяжения водных экстрактов образцов 1–3 с экспериментальной кривой  $\sigma = f(C)$  (рис. 2) позволило установить, что содержание натриевых солей олеиновой кислоты в образце 1 достигает 700–900 мг/дм<sup>3</sup>, а в образцах 2 и 3 не превышает 30 мг/дм<sup>3</sup>.

Поверхностная активность водных экстрактов и реакционная способность молекул натриевых солей при хемосорбции позволяет обеспечивать пластификацию бетонных смесей, облегчая равномерность распределения водорастворимого компонента на клинкерных минералах МПЦБ и продуктах их гидратации.

Полученные данные согласуются с результатами ИК-спектроскопических исследований водорастворимой составляющей образца 1. В области 1 590–1 510 см<sup>-1</sup> наблюдается пик антисимметричных колебаний карбоксильной группы (1 561,97 см<sup>-1</sup>) (рис. 3).

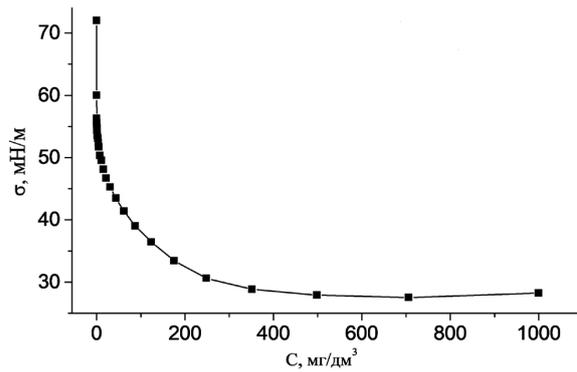


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения водного раствора натриевой соли олеиновой кислоты

Fig. 2. Surface tension isotherm of an aqueous solution of the sodium salt of oleic acid

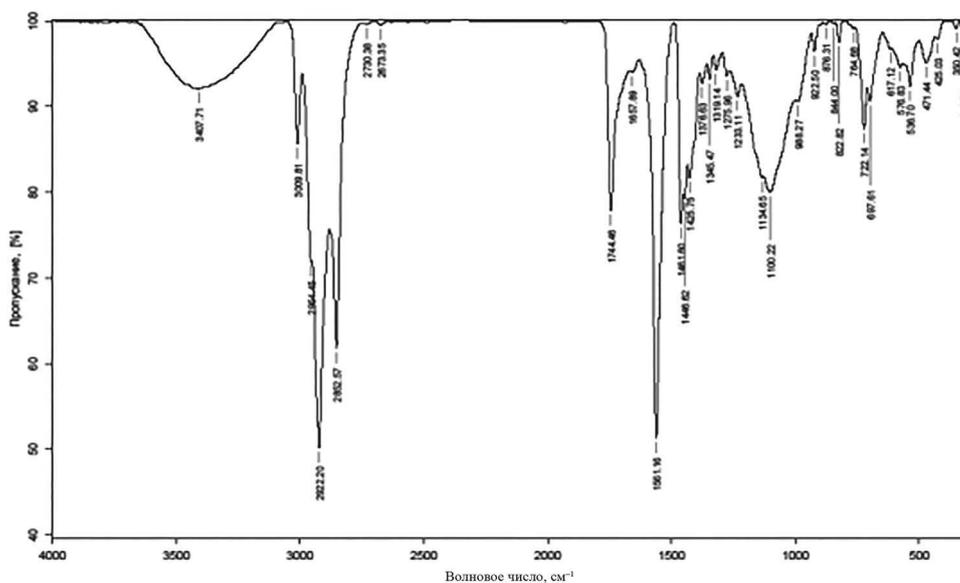


Рис. 3. ИК-спектр поглощения водного экстракта образца 1

Fig. 3. IR-spectrum of aqueous extract of sample 1

С использованием метода ДТГ проведен анализ тепловых эффектов, сопровождающих поведение органической части масложировых отходов при нагреве.

Установлено, что первый экзотермический максимум разложения органической составляющей образца 1 регистрировался при температуре 169,8 °С (рис. 4, *a*), в то время как эффекты разложения образцов 2 и 3 смещены в область более высоких температур – 229,1 и 323,2 °С соответственно (рис. 4, *b*, *c*). Этот факт свидетельствует о присутствии в образцах 2 и 3 устойчивых к термоокислительной деструкции органических соединений, преимущественно восков, а в фазе образца 1 – жиров и свободных жирных кислот с непередельными связями, характеризующихся невысокой стабильностью к термоокислительной деструкции [10].

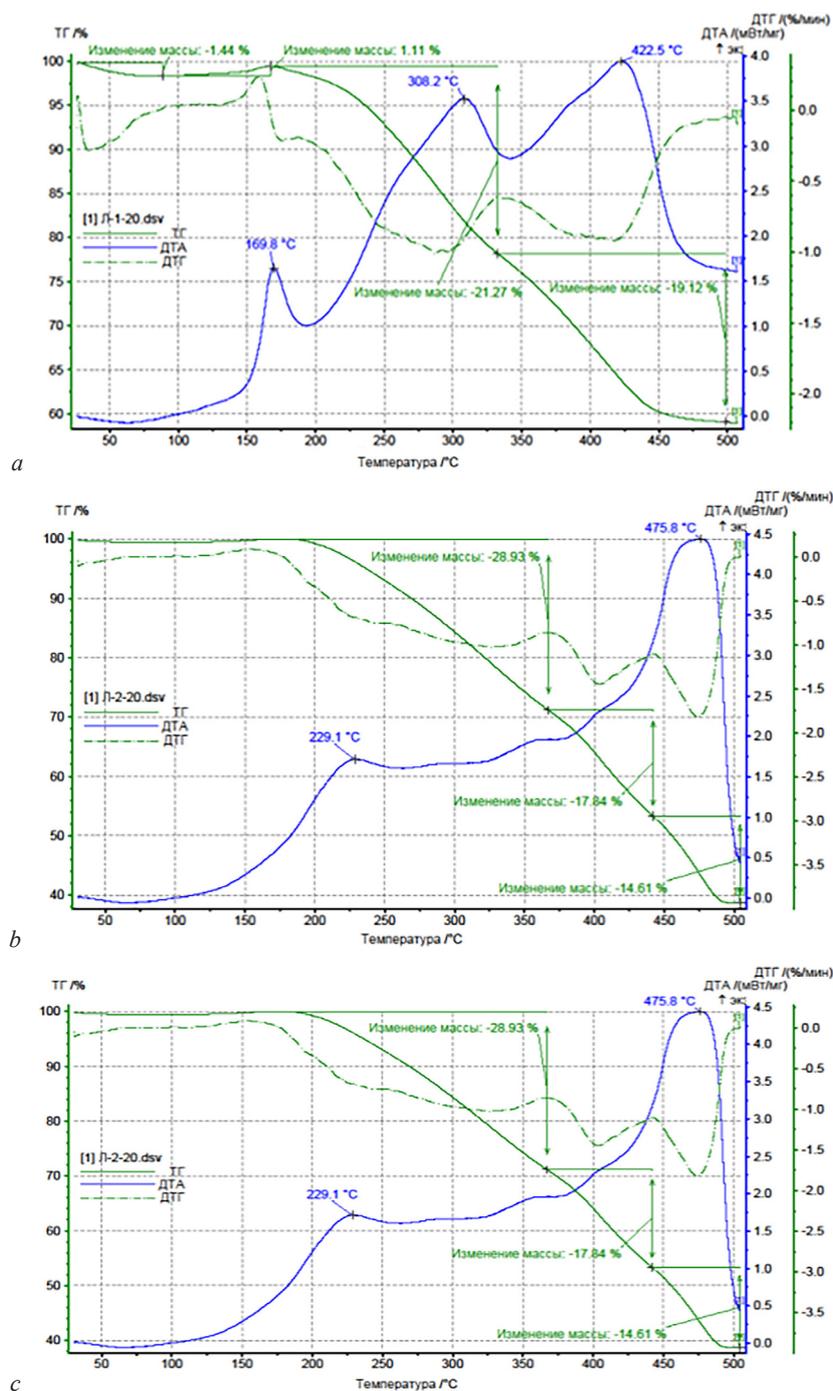


Рис. 4. Кривые ТГ, ДТА и ДТГ образцов 1 (*a*), 2 (*b*), 3 (*c*)  
 Fig. 4. TG, DTA and DTG curves of samples 1 (*a*), 2 (*b*), 3 (*c*)

Принимая во внимание способность водорастворимых натриевых солей непредельных жирных кислот формировать в пересыщенных гидроксидом кальция портландцементных системах гидрофобные защитные оболочки с водоотталкивающими свойствами [1, 2], можно предположить, что наиболее перспективным гидрофобизатором МПЦБ может являться образец 1.

На основании проведенных ранее исследований [11] было установлено, что последствием применения гидрофобизаторов в цементно-песчаных системах является дополнительное воздухововлечение в процессе их приготовления и, как следствие, возможное образование дефектных пористых структур с низкими прочностными показателями. В связи с этим при анализе эффективности гидрофобизирующего действия фильтрующих и отбельных порошков основной акцент в работе сделан на оценку воздухововлечения систем и их свойств. В табл. 2 приведены результаты исследования свойств образцов МПЦБ, модифицированных фильтрующими и отбельными порошками, и немодифицированных, бездобавочных (К).

Показано, что по своим характеристикам составы, не содержащие фильтрующие и отбельные порошки, полученные при В/Ц 0,38–0,39, являются почти идентичными, а их свойства почти не зависят от времени перемешивания. Так, ОК при 5 и 15 мин перемешивания составляет 0,4 и 0,5 см, Р – 8,7 и 8,6 см, В – 7,2 и 7,0 % соответственно.  $\rho$  растворов составляет 2,2 г/см<sup>3</sup>, D отвержденного материала – 2,1 г/см<sup>3</sup>. Для МПЦБ основной рост значения  $\sigma_{сж.}$  при твердении фиксируется до 28 суток и незначительно изменяется через 180 суток ( $\sigma_{сж.} = 12,6–15,3$  МПа). Показатели  $V_m$  и  $C_m$  составляют 7,4–8,8 и 8,7–11 % соответственно, а  $K_p$  и  $K_c$  образцов не превышают 0,9–1,1.

Введение фильтрующих и отбельных порошков на стадии затворения приводит к росту подвижности ЦПС, представленной величинами ОК и Р, причем максимальный эффект наблюдается при введении отбельной земли (образец 1) в количестве 6,7 %. Об этом свидетельствует увеличение ОК с 0,5 до 5,5 см и Р – с 8,7 до 15 см, что является последствием повышения воздухововлечения ЦПС до 8,5–10 % и насыщения раствора микропузырьками воздуха, образующими смазочный слой воздушной эмульсии и раздвигающими контакты между зернами заполнителя. Однако важно отметить, что негативных последствий получения составов в виде расслоения и водоотделения в растворных смесях при этом не наблюдалось. При введении в строительные растворы отработанных фильтрующих порошков дополнительного воздухововлечения и пластификации не отмечено.

Повышенная удельная поверхность отбельного порошка (50–75 м<sup>2</sup>/г) является причиной существенного увеличения В/Ц составов до 0,5–0,6, в то время как фильтрующие порошки, характеризующиеся в 2 раза меньшей удельной поверхностью по сравнению с отбельным порошком, даже при содержании 6,7 % не требуют повышения В/Ц выше 0,42–0,44. Это является одной из причин снижения  $\rho$  и D в МПЦБ с образцом 1 до 1,7–1,8 г/см<sup>3</sup>, в то время как в МПЦБ с образцами 2 и 3  $\rho$  не опускается ниже 1,97 г/см<sup>3</sup>, а D – 1,90–1,95 г/см<sup>3</sup>. Следует заметить, что для гидрофобизированных систем менее применима жесткая зависимость их плотности и прочности от содержания воды затворения, при этом гидрофобизаторы чаще проявляют большую эффективность в ЦПС высокой степени укладываемости [8].

Установлено, что варьирование продолжительности перемешивания систем, модифицированных 6,7 % отбельного порошка, оказывает влияние на конечные свойства МПЦБ: при уменьшении времени перемешивания растворов до 5 мин и их высоком В/Ц (0,5–0,6) происходит снижение воздухововлечения на ~10 %, что сопровождается уменьшением ОК и Р на ~27 % и повышением плотности на 3–5 %. Интересно, что применение более длительного перемешивания смесей при содержании 3,4 % добавки и низком В/Ц (0,41–0,42) приводит к формированию более однородной структуры и выравниванию размеров пор, что находит отражение в большей плотности и более высоких прочностных характеристиках отвержденных МПЦБ.

Согласно результатам ИК-спектроскопических исследований водорастворимой составляющей образца 1 (см. рис. 3) идентифицированы натриевые соли олеиновой кислоты, которые, являясь поверхностно-активными веществами, способны адсорбироваться на гидратных новообразованиях, повышая термодинамическую устойчивость пузырьков воздуха на частицах гидратированного цемента и уменьшая их тенденцию к слипанию. Изменение удельной поверхности твердой фазы вследствие модифицирования масложировыми отходами, в особенности содержащими поверхностно-активные компоненты, вносит дополнительный вклад в снижение плотности растворных смесей и МПЦБ.

Таблица 2. Свойства МПЦБ, модифицированных фильтрующими и отбеливающими порошками

Table 2. Properties of MPCB modified with filtering and bleaching powders

Состав	Время перемешивания ЦПС, мин	Содержание масложирового отхода, %	В/Ц	ОК, см	Р, см	В, %	ρ, г/см <sup>3</sup>	D <sub>50</sub> , г/см <sup>3</sup>	σ <sub>сж</sub> , МПа, сут			В <sub>нр</sub> , %			σ <sub>сж,нр</sub> , МПа/К <sub>р</sub> , сут			С <sub>нр</sub> , %		σ <sub>сж,с</sub> (МПа)/К <sub>с</sub> , сут			
									3	7	28	180	3	7	28	3	7	28	3	7	28	3	7
К	15	–	0,39	0,5	8,7	7,2	2,2	2,1	12,6	12,8	14,5	15,3	7,4	8,0	8,7	12,3/0,98	12,9/1,00	15/1,00	9,1	10	12,3/1,00	15/1,00	15/1,00
К	5	–	0,38	0,4	8,6	7,0	2,2	2,1	14,5	14,8	15,0	15,2	7,5	7,8	8,8	12,4/0,9	14,7/1,00	15,0/1,00	8,7	11	13,6/1,1	16,6/1,1	16,6/1,1
МПЦБ с образцом 1	15	6,7	0,5	5,5	15	10,0	1,8	1,7	8,0	10	11,0	11,0	6,0	6,5	6,9	7,5/0,9	9/0,9	11/1,00	6,5	7,2	9,8/1,3	14/1,3	14/1,3
	5	6,7	0,6	4,0	11	8,5	1,85	1,8	8,5	11,6	12,0	13,2	5,0	5,4	5,9	7,8/0,9	10,4/0,9	12,6/1,05	5,7	6,7	10/1,3	16,4/1,3	16,4/1,3
	15	3,4	0,41	3,0	10,5	7,6	2,05	1,95	11,2	14,0	17,2	17,5	3,4	4,2	4,6	11,4/1,00	15,2/1,10	18,2/1,1	6,1	6,2	12,5/1,2	19/1,3	19/1,3
МПЦБ с образцом 2	5	3,4	0,42	1,0	9,5	7,4	1,9	1,86	10,0	14,0	15,3	16,4	4,0	4,6	5,2	9,0/0,9	12,7/0,9	13,8/0,9	4,8	6,3	11/1,2	17,9/1,3	17,9/1,3
	15	6,7	0,44	0,7	8,0	7,3	2,0	1,90	10,5	12,0	14,5	15,0	5,6	6,0	6,5	10,5/1,00	12,4/1,03	15,3/1,1	6,8	8,1	11,6/1,1	16,8/1,1	16,8/1,1
	5	3,4	0,41	1,0	7,5	7,6	1,97	1,94	9,5	12,0	13,0	14,7	5,2	5,5	5,7	8,6/0,9	12/1,00	12/0,9	5,6	6,5	11/1,3	15,0/1,3	15,0/1,3
МПЦБ с образцом 3	15	6,7	0,42	1,0	7,8	7,3	2,0	1,95	10,1	10,5	13,0	14,3	5,6	5,9	6,3	10,3/1,00	10,3/0,98	12,9/0,99	5,7	6,6	11,1/1,1	12,5/1,0	12,5/1,0
	5	3,4	0,41	1,0	7,8	7,2	2,05	1,97	9,1	11,0	13,5	14,0	6,3	6,5	6,9	10,3/1,1	11,5/1,00	13,7/1,00	6,7	7,4	11,3/1,1	14,5/1,1	14,5/1,1

При анализе значений  $\sigma_{сж}$  (см. табл. 2) установлено, что общей тенденцией при введении фильтрующих и отбельных порошков является замедление процесса твердения песчано-цементных систем по сравнению с контрольными образцами. Рост интенсивности набора прочности для всех модифицированных добавками МПЦБ фиксируется после 28 суток твердения в воздушно-влажных условиях. Так, для образцов 1 и 3 максимальное увеличение  $\Delta\sigma_{сж}$  бетонов, содержащих 3,4 % порошков, достигает 53 и 38 % соответственно, для образца 2 оно не зависит от концентрации кизельгура и составляет  $\sim 37\%$ . Уменьшение величины  $\Delta\sigma_{сж}$  при повышении концентрации образцов 1 и 3 до 6,7 %, по всей видимости, может быть обусловлено адсорбционным насыщением, ростом толщины и степени покрытия поверхности цемента и новообразований защитными гидрофобными пленками «сетчатого строения» с очагами гидрофильного характера [1, 2]. По способности повышать показатель  $\sigma_{сж}$  в течение 180 суток твердения образцы могут быть расположены в следующий ряд: образец 1 (3,4 %) ( $\Delta\sigma_{сж} = 64,71\%$ ) > образец 1 (6,7 %) ( $\Delta\sigma_{сж} = 55,29\%$ ) > образец 2 (3,4 %) ( $\Delta\sigma_{сж} = 54,73\%$ ) > образец 3 (3,4 %) ( $\Delta\sigma_{сж} = 53,85\%$ ) > образец 2 (6,7 %) ( $\Delta\sigma_{сж} = 42,85\%$ ) > образец 3 (6,7 %) ( $\Delta\sigma_{сж} = 41,58\%$ ).

В модифицированных бетонах с формируемым защитным слоем затруднен доступ молекул воды к твердой фазе, для них характерно существенное улучшение гидрофизических свойств. Для таких материалов в результате снижения объема открытой пористости наблюдается уменьшение  $V_m$  на 45–54 %,  $S_m$  – в среднем на 55 %, как следствие, фиксируется значительный рост  $K_c$ , который равен 1,3. Как для бездобавочных, так и для гидрофобизированных составов при экспозиции в воде наблюдается продолжение гидратационного процесса, а после хранения последних в растворах солей к нему добавляется эффект коагуляции крупных капиллярных пор кристаллами соли, способствующий росту прочности бетонов. Особенности капиллярно-пористой структуры модифицированных бетонов, кинетика диффузии в них солевых растворов, а также снижение капиллярного всасывания обеспечивают уменьшение интенсивности их солевой коррозии. Максимальный эффект повышения устойчивости к солевой коррозии наблюдается для бетона, содержащего образец 1. Существенную роль в повышении его устойчивости к солям выполняет небольшое кристаллизационное давление солей в его порах, в то время как при отсутствии гидрофобизаторов давление ведет к быстрому разрушению МПЦБ [8, 12]. МПЦБ с фильтрующими порошками по технологическим свойствам незначительно отличаются от контрольных, в них также наблюдается продолжение гидратационного процесса в воде и эффект коагуляционного упрочнения пористой структуры после хранения в солевом растворе.

**Заключение.** Исследованы химический и фазовый составы отработанных фильтрующих и отбельных порошков (отбельная земля, кизельгур, фильтроперлит). Тензиометрическим методом, который подтвержден ИК-спектроскопией, установлено, что водные экстракты отбельного порошка характеризуются более высоким, чем вытяжки кизельгура и фильтроперлита, содержанием натриевых солей олеиновой кислоты, обеспечивающих снижение поверхностного натяжения на границе воздух–жидкость и их эффективное использование в качестве гидрофобной добавки в бетоны.

Изучено влияние дозировки порошков, водоцементного соотношения и времени перемешивания ЦПС на процесс твердения и некоторые технологические свойства МПЦБ. Показано, что введение 3,4–6,7 % отбельного порошка повышает их подвижность, осадку и распыл конуса, снижает водо- и солепоглощение отвержденных бетонов. Особенности капиллярно-пористой структуры бетонов, гидрофобизированных отбельным порошком – отходом адсорбционной рафинации масел, кинетика диффузии в них солевых растворов, снижение капиллярного всасывания и кристаллизационного давления солей в порах материала уменьшают их солевую коррозию и способствуют повышению коэффициента солестойкости материалов.

### Список использованной литературы

1. Хигерович, М. И. Гидрофобно-пластифицирующие добавки для цементов, растворов и бетонов / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. – М.: Стройиздат, 1979. – 125 с.
2. Соловьев, В. И. Бетоны с гидрофобизирующими добавками / В. И. Соловьев. – Алма-Ата: Наука, 1990. – 112 с.
3. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны / В. Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1998. – 748 с.
4. Блэнкс, Р. Технология цемента и бетона / Р. Блэнкс, Г. Кеннеди. – М.: Стройиздат, 1982. – 201 с.

5. Корчагина, О. А. Определение гидрофизических свойств бетона / О. А. Корчагина, А. А. Мамонтов, С. А. Мамонтов. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2013. – 20 с.
6. Влияние комплексных парафиносодержащих добавок на свойства портландцементных мелкозернистых бетонов / Н. Х. Белоус [и др.] // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2014. – № 4. – С. 99–104.
7. Батыновский, Э. И. Морозо- и солестойкость бетона, подверженного механическим нагрузкам / Э. И. Батыновский, А. И. Бондарович // Вестн. БНТУ. – 2008. – № 4. – С. 5–16.
8. Ткач, Е. В. Модификаторы в строительной технологии / Е. В. Ткач. – Караганда: Изд-во КарГТУ, 2006. – 156 с.
9. Почерников, В. И. К вопросу использования отработанных жиросодержащих адсорбентов и фильтровальных порошков в производстве твердого мыла / В. И. Почерников // Вестн. ВНИИЖ. – 2005. – № 2. – С. 9–13.
10. Бурункова, Ю. Э. Растительные масла: свойства, технологии получения и хранения, окислительная стабильность / Ю. Э. Бурункова, М. В. Успенская, Е. О. Самуйлова. – СПб.: Ун-т ИТМО, 2020. – 82 с.
11. Белоус, Н. Х. Комплексные пластифицирующие добавки для цементных растворов / Н. Х. Белоус, В. Д. Кошевар, Т. Е. Креер // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 11. – С. 1779–1783.
12. Калашников, В. И. Исследование эффективности в портландцементных растворах гидрофобизаторов на основе солей олеиновой и стеариновой кислот / В. И. Калашников, М. О. Коровкин // Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов: материалы Междунар. науч.-практ. конф., 18–21 мая 2004 г.: в 2 ч. – Йошкар-Ола, 2004. – Ч. 1. – С. 250–254.

## References

1. Higerovich M. I., Baier V. E. *Hydrophobic-plasticizing additives for cements, mortars and concretes*. Moscow, Stroizdat Publ., 1979. 125 p. (in Russian).
2. Solov'ev V. I. *Concrete with water-repellent additives*. Alma-Ata, Nauka Publ., 1990. 112 p. (in Russian).
3. Batrakov V. G. *Modified concrete*. Moscow, Stroizdat Publ., 1998. 748 p. (in Russian).
4. Blenks R., Kennedy G. *Technology of cement and concret*. Moscow, Stroizdat Publ., 1982. 201 p. (in Russian).
5. Korchagina O. A., Mamontov A. A., Mamontov S. A. *Determination of hydrophysical properties of concrete*. Tambov, TSTU Publishing House, 2013. 20 p. (in Russian).
6. Belous N. H., Rodsevich S. P., Opanasenko O. N., Krut'ko N. P., Luksha O. V., Zhigalova O. L. Influence of complex paraffin-containing additives on the properties of Portland-cement fine-grained concrete. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 4, pp. 99–104 (in Russian).
7. Batorynovskii E. I., Bondarovich A. I. Frost and salt resistance of concrete subjected to mechanical loads. *Vestnik BNTU = Science & Technique*, 2008, no. 4, pp. 5–16 (in Russian).
8. Tkach E. V. *Modifiers in building technology*. Karaganda, Publishing house of Kar GTU, 2006. 156 p. (in Russian).
9. Pochernikov V. I. On the issue of using waste fat-containing adsorbents and filter powders in the production of solid soap. *Vestnik VNIIZH = The Russian Railway Science Journal*, 2005, no. 2, pp. 9–13 (in Russian).
10. Burunkova U. E., Uspenskaya M. V., Samuilova E. O. *Vegetable oils: properties, production and storage technologies, oxidative stability*. St. Petersburg, ITMO University, 2020. 82 p. (in Russian).
11. Belous N. H., Koshevar V. D., Kreer T. E. Complex plasticizing additives for cement mortars. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, pp. 1804–1808. <https://doi.org/10.1134/s1070427207110043>
12. Kalashnikov V. I., Mahambetova K. N., Korovkin M. O. Study of the effectiveness of water repellents based on salts of oleic and stearic acids in Portland cement mortars. *Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya "Aktual'nye problemy stroitel'nogo i dorozhnogo kompleksov" [Proceedings International scientific-practical conference "Actual problems of building and road complexes"]*. Yoshkar-Ola, 2004, Part 1, pp. 250–254 (in Russian).

## Информация об авторах

Лукша Ольга Валерьевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Белоус Наталья Хасеньевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: belous2788247@yandex.ru

Родцевич София Павловна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Чернецкая Виктория Мечеславовна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: maverick119@tut.by

## Information about the authors

Luksha Olga V. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: olga.l-75@mail.ru

Belous Natalia Ch. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: belous2788247@yandex.ru

Rodtsevich Sofia P. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rodtsevich@igic.bas-net.by

Chernetskaya Viktoria M. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maverick119@tut.by

ISSN 1561-8331 (Print)  
ISSN 2524-2342 (Online)  
УДК 666.63+666.3.017  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-73-80>

Поступила в редакцию 20.02.2023  
Received 20.02.2023

Р. Ю. Попов, Е. О. Богдан, О. А. Сергиевич, Е. М. Дятлова

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

## ВЛИЯНИЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

**Аннотация.** Приведены результаты исследования влияния замещения оксида магния оксидом цинка в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , введения предварительно синтезированного ганита  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  на процессы спекания, фазообразования и термическое расширение синтезированных материалов. Установлено, что при замещении 4 %  $\text{MgO}$  на  $\text{ZnO}$  синтезированный при температуре 1 150 °С керамический материал характеризовался более высокими значениями кажущейся плотности (не менее 1 835 кг/м<sup>3</sup>), механической прочности при сжатии (300 МПа) и термостойкости (более 80 термоциклов), а также низким значением температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) ( $-0,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), что обусловлено формированием кристаллических фаз сподумена, шпинели, форстерита, корунда, ганита и кварца.

**Ключевые слова:** термостойкая керамика, система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , оксид цинка, ганит, синтез, фазовый состав, температурный коэффициент линейного расширения, термостойкость, механическая прочность

**Для цитирования.** Влияние цинксодержащих соединений на свойства керамических материалов, полученных на основе системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  / Р. Ю. Попов [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 73–80. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-73-80>

R. Yu. Popov, E. O. Bogdan, O. A. Sergievich, E. M. Dyatlova

*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

## INFLUENCE OF ZINC-CONTAINING COMPOUNDS ON THE PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS BASED ON THE $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ SYSTEM

**Abstract.** The results of a study the influence of magnesium oxide substitution with zinc oxide in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system, as well as the introduction of pre-synthesized ganite  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , on sintering, phase formation and thermal expansion of synthesized materials are presented. It was found that after substitution of 4 % magnesium oxide  $\text{MgO}$  with zinc oxide  $\text{ZnO}$ , the ceramic material synthesized at a temperature of 1 150 °C was characterized by higher values of apparent density (not less than 1 835 kg/m<sup>3</sup>), mechanical compressive strength (300 MPa), and heat resistance (more than 80 thermal cycles), as well as low values of LTEC ( $-0,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), which is due to the formation of crystalline phases of spodumene, spinel, forsterite, corundum, ganite and quartz.

**Keywords:** heat-resistant ceramics,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system, zinc oxide, ganite, synthesis, phase composition, linear thermal expansion coefficient, heat resistance, mechanical strength

**For citation.** Popov R. Yu., Bogdan E. O., Sergievich O. A., Dyatlova E. M. Influence of zinc-containing compounds on the properties of ceramic materials based on the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system. *Vesti Natsyyanal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 73–80 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-73-80>

**Введение.** Интенсивное развитие новых отраслей высокотемпературной техники сопряжено с применением большого количества разнообразных конструкционных материалов, способных работать в современных установках (индукторы, печи сопротивления, лазеры, плазмотроны и т. п.) в условиях резких температурных перепадов, не разрушаясь при этом и сохраняя высокие показатели механических, электро- и теплофизических свойств. Такие материалы должны обладать одновременно не только требуемыми показателями механической прочности, стойкости к воздействию высоких температур, но и быть термостойкими [1–4].

Термостойкость является важнейшим показателем свойств керамических изделий, предназначенных для эксплуатации в условиях частой смены температуры. Это комплексный критерий, который в первую очередь определяется такими свойствами материала, как механическая прочность, теплопроводность и ТКЛР. Причем одним из основных факторов, определяющих стойкость материалов к термоудару, является низкое значение его ТКЛР.

Литературные данные свидетельствуют о том, что для получения керамических материалов с низким ТКЛР (менее  $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) выбор проектируемых кристаллических фаз весьма ограничен [5]. Наибольший интерес для этих целей представляют керамические материалы, полученные на основе кордиерита ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), алюмосиликатов лития (сподумен  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ , петалит  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ , эвкрипит  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), титаната алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ ). Указанные соединения характеризуются сильно выраженной анизотропией термического расширения кристаллической решетки, что обуславливает чрезвычайно низкие значения ТКЛР материалов на их основе [5].

Однако данные материалы обладают существенными недостатками. Например, кордиеритовая и тиалитовая керамика характеризуется низкими значениями плотности и механической прочности; литийсодержащие материалы обладают недостаточно высокими электроизоляционными и огнеупорными свойствами; титанаты алюминия – нестабильны по ТКЛР, величина которого может колебаться от  $-0,44 \cdot 10^{-6}$  до  $19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в зависимости от условий синтеза и наличия примесей. При этом все указанные выше материалы характеризуются узким интервалом спекания [3–4].

Исходя из анализа обзора литературы в настоящей работе для проектирования составов керамических материалов с близким к нулю ТКЛР выбрана четырехкомпонентная система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , на основе которой будут синтезированы материалы, лежащие в полях кристаллизации малорасширяющихся фаз. Перспективным направлением также является модифицирование выбранной четырехкомпонентной системы оксидами двухвалентных металлов путем эвмолярной замены  $\text{MgO}$  или синтезированными кристаллическими соединениями, характеризующимися низкими значениями ТКЛР [6–7].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния замещения оксида магния, вводимого тальком, оксидом цинка в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , а также введения предварительно синтезированного ганита  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  на процессы спекания, фазообразования и термическое расширение синтезированных материалов.

**Материалы и методы.** В качестве исходных сырьевых материалов использовались тальк онотского месторождения (ГОСТ 19729–74), технический глинозем марки ГК-1 (ГОСТ 30559–98), глина «Гранитик-Веско» Веселовского месторождения. Для модифицирования исследуемой системы применяли следующие химические соединения: карбонат литий  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (марка «ч.», ТУ 6-09-3728-83) и оксид цинка  $\text{ZnO}$  (марка «ч.», ГОСТ 10262-73).

Образцы керамических материалов получали методом полусухого прессования. Массу готовили путем тщательного перемешивания в сухом виде исходных компонентов, предварительно измельченных до остатка 1–2 % на сите № 008 с последующим увлажнением до 8–10 % и гранулированием с помощью сита с размерами отверстий 1,0 мм. Полученный порошок подвергли вылеживанию в течение суток в закрытой таре для усреднения по влажности. Образцы формовали в виде дисков, цилиндров и балочек с помощью гидравлического пресса при давлении прессования 20 МПа. Изготовленный полуфабрикат высушивали в лабораторной электрической сушилке SNOL (Литва) при температуре  $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Затем образцы обжигали в лабораторной электрической печи фирмы SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 (Литва) при температурах 1 150 и 1 200  $^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре 1 ч, скорость подъема температуры составляла 250  $^\circ\text{C}/\text{ч}$ .

ТКЛР в диапазоне температур 20–400  $^\circ\text{C}$  определяли с помощью электронного dilatометра DIL 402 PC (NETSCH, Германия) по ГОСТ 10978.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Bruker (Германия) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ . Для идентификации кристаллических фаз применялась международная картотека Joint Comitee on Powder Diffraction Standarts и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы Bruker.

Определение кажущейся пористости, плотности, водопоглощения синтезированных материалов выполняли в соответствии с ГОСТ 2409 методом насыщения и гидростатического взвешивания.

Определение механической прочности при сжатии проводилось при помощи универсальной электромеханической испытательной машины Galdabini Quasar 100 (Италия). Нагружали образцы до полного разрушения со скоростью 2 МПа/мин.

**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе исследований были спроектированы составы и синтезированы керамические материалы на основе четырехкомпонентной системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в сечении, ограниченном содержанием компонентов, %<sup>1</sup>:  $\text{SiO}_2 - 25-65$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 10-70$ ,  $\text{MgO} - 0-10$  при постоянном содержании  $\text{Li}_2\text{O}$  в количестве 5,0 %. Изучение особенностей фазообразования в исследуемой системе во взаимосвязи с термическим расширением полученных материалов позволило установить, что оптимальными по свойствам являются материалы, полученные на основе состава, содержащего, %:  $\text{SiO}_2 - 45$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40$ ,  $\text{MgO} - 10$ ,  $\text{Li}_2\text{O} - 5$ . Синтезированные при температуре 1 200 °С образцы оптимального состава характеризовались наименьшим значением ТКЛР, равным  $1,84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , который обеспечивался преимущественно коэффициентом линейного расширения основной кристаллической фазы – сподумена и сопутствующих фаз – форстерита и шпинели.

На втором этапе исследований изучалась возможность получения керамического материала на основе оптимального состава с еще более низким ТКЛР (то есть ниже, чем  $1,84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) путем введения различных минерализаторов: оксида цинка  $\text{ZnO}$  и предварительно синтезированного ганита  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

В оптимальном составе проведена замена оксида магния на оксид цинка до полного его замещения (табл. 1).

Таблица 1. Составы цинксодержащих масс на основе оптимального состава

Table 1. Compositions of zinc-containing masses based on optimal composition

Наименование сырьевых материалов	Номера составов и содержание сырьевого материала, %					
	1 (оптимальный)	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5
Тальк онотский	31,15	24,90	18,69	12,46	6,23	–
Глина «Гранитик-Веско»	47,50	54,78	62,00	69,20	76,50	83,70
Глинозем	25,53	23,23	21,22	19,07	16,69	14,76
Карбонат лития $\text{Li}_2\text{CO}_3$	12,65	12,65	12,65	12,65	12,65	12,65
Оксид цинка $\text{ZnO}$	–	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00

Визуальная оценка образцов, синтезированных по приведенной выше методике, позволила установить, что оптимальная температура обжига – 1 150 °С. Увеличение содержания  $\text{ZnO}$  в составах масс приводит к вспучиванию образцов при температуре синтеза 1 200 °С, что связано, вероятно, с формированием большого количества расплава, обогащенного оксидом цинка.

Рентгенофазовый анализ полученных материалов позволил установить, что фазовый состав всех синтезированных образцов представлен кристаллическими фазами сподумена, форстерита, кварца и корунда, содержание которых почти не зависит от количества вводимого оксида цинка. Несколько иные закономерности наблюдаются при формировании фаз шпинели и ганита. Установлено, что при введении в состав массы  $\text{ZnO}$  в количестве 2 % на дифрактограммах появляются дифракционные максимумы, характерные для кристаллической фазы ганита  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , причем их интенсивность повышается по мере увеличения количества вводимого оксида цинка вплоть до 10 %. При этом интенсивность дифракционных максимумов, характерных для шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , уменьшается вплоть до ее полного исчезновения при полном замещении оксида магния на оксид цинка в синтезированных материалах.

В связи с тем что основной задачей настоящей работы являлся синтез малорасширяющейся керамики, нами детально изучена зависимость ТКЛР образцов от содержания оксида цинка.

Зависимость температурного коэффициента линейного расширения образцов, синтезированных при 1 150 °С, от содержания оксида цинка представлена на рис. 1.

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, мас. %.

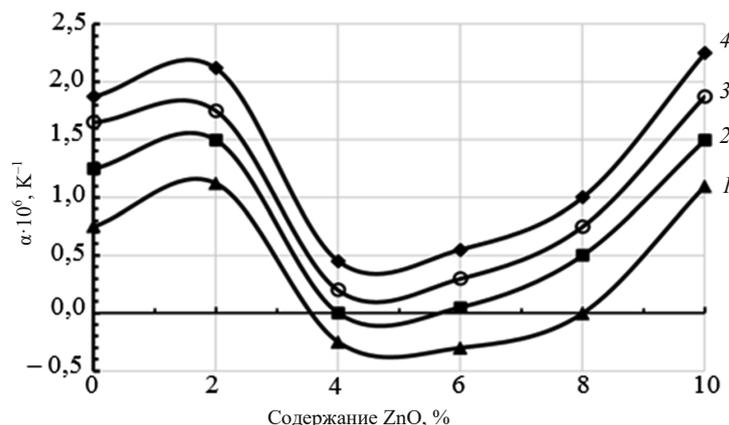


Рис. 1. Зависимость ТКЛР образцов от содержания ZnO при различных температурах измерения: 1 – 100 °С; 2 – 200 °С; 3 – 300 °С; 4 – 400 °С

Fig. 1. Dependence of the linear thermal expansion coefficient of samples on the content of ZnO at various measurement temperatures: 1 – 100 °C; 2 – 200 °C; 3 – 300 °C; 4 – 400 °C

Анализ приведенных графических зависимостей показывает, что при увеличении содержания ZnO в образцах до 2 % наблюдается рост ТКЛР при каждой температурной экспозиции. При дальнейшем увеличении содержания ZnO до 4 % наблюдается резкое уменьшение ТКЛР до значений от  $(+0,5 \cdot 10^{-6})$  до  $(-0,25 \cdot 10^{-6})$   $\text{K}^{-1}$ . Повышение содержания ZnO от 4 до 6 % не приводит к существенному росту ТКЛР образцов. Сопоставляя эти данные с результатами рентгенофазового анализа, можно предположить, что при введении в составы масс оксида цинка в количестве 4–6 % формируется кристаллическая фаза ганита  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , которая образует твердый раствор со шпинелью  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , что, в свою очередь, обуславливает снижение способности керамики к термическому расширению и обеспечивает материалам ТКЛР в диапазоне от  $(+0,6 \cdot 10^{-6})$  до  $(-0,25 \cdot 10^{-6})$   $\text{K}^{-1}$ .

При увеличении содержания в составах масс оксида цинка от 6 до 10 % наблюдается резкое увеличение ТКЛР синтезированных образцов до значений  $(1,1-2,25) \cdot 10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$  в зависимости от температуры экспозиции. Это объясняется, скорее всего, увеличением количества стекловидной фазы и частичным растворением малорасширяющихся фаз ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), что подтверждено результатами изучения показателей спекания, а также рентгенофазовым анализом.

Далее проводилось исследование влияние ганита  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  на термическое расширение синтезированных материалов. Для синтеза ганита использовали оксиды ZnO и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в соотношении, соответствующем теоретическому составу  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , с последующим их спеканием при температуре 1 200 °С в течение 2 ч. На рентгеновской дифрактограмме синтезированного ганита отмечаются только дифракционные максимумы, соответствующие кристаллической фазе  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (рис. 2).

Полученный спек измельчали до частиц размером менее 0,063 мм и вводили в оптимальный состав массы (состав 1 в табл. 1) в количестве 5, 10 и 15 % сверх 100 %. Керамические образцы получали по описанной выше методике при температуре обжига 1 150 и 1 200 °С. Синтезированные образцы характеризовались плотноспеченной структурой и окраской белого цвета.

Результаты исследования температурного коэффициента линейного расширения синтезированных образцов представлены на рис. 3. Установлено, что значения ТКЛР образцов, синтезированных при 1 150 °С, выше и составляют от  $(0,75-1,5) \cdot 10^{-6}$  до  $(1,7-2,5) \cdot 10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$  по сравнению с образцами, обожженными при 1 200 °С, для которых ТКЛР находится в диапазоне от  $(-0,4-0,15) \cdot 10^{-6}$  до  $(0,4-0,83) \cdot 10^{-6}$   $\text{K}^{-1}$ . Это свидетельствует о более полном протекании процессов спекания и фазообразования при температуре 1 200 °С.

На рис. 4 приведена зависимость ТКЛР (при температуре экспозиции 400 °С) полученных образцов от количества введенного ганита. Установлено, что при содержании ганита в количестве

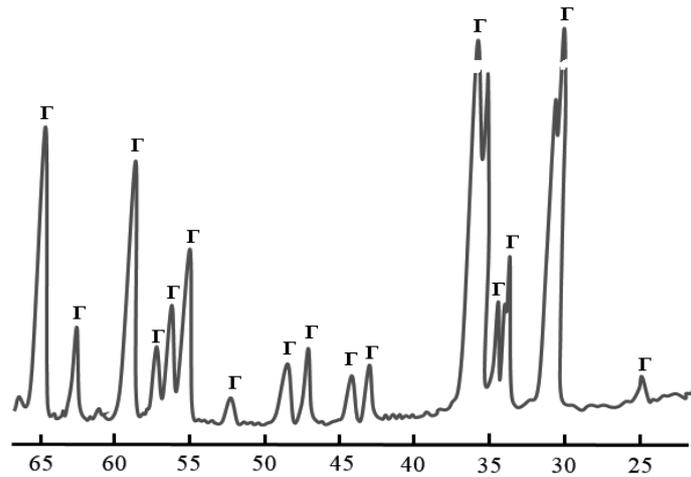


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного ганита ( $\Gamma$ )  $ZnAl_2O_4$   
 Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the synthesized ganite  $ZnAl_2O_4$

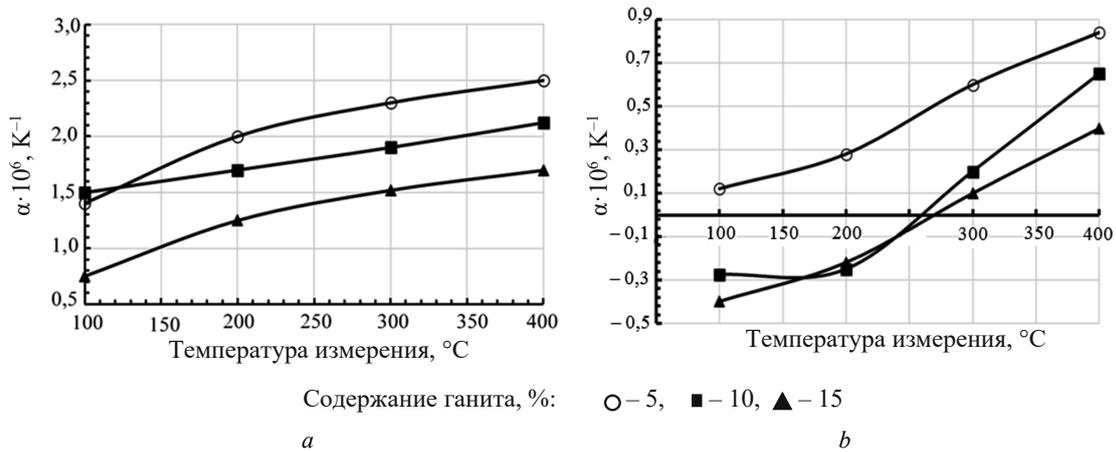


Рис. 3. Температурная зависимость ТКЛР образцов, обожженных при температурах 1 150 °C (a) и 1 200 °C (b)  
 Fig. 3. Temperature dependence of LTEC of samples synthesized at 1 150 °C (a) and 1 200 °C (b) temperatures

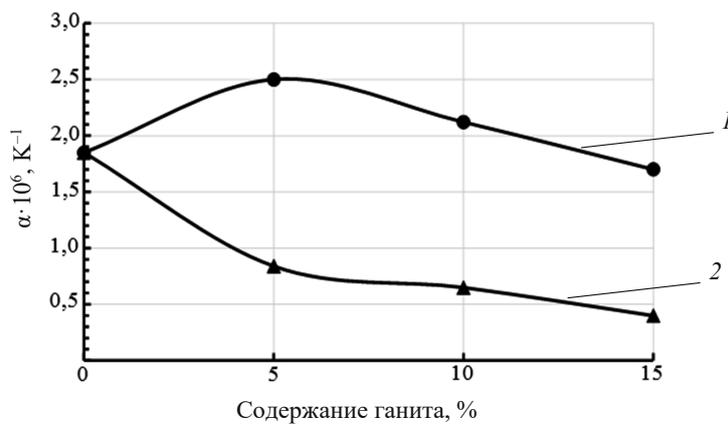


Рис. 4. Зависимость ТКЛР образцов, обожженных при температурах 1 150 °C (1) и 1 200 °C (2), от содержания ганита  $ZnAl_2O_4$   
 Fig. 4. Dependence of the LTEC of samples burned at 1 150 °C (1) and 1 200 °C (2) temperatures on the content of ganite  $ZnAl_2O_4$

5 % в образцах, синтезированных при 1 200 °С, наблюдается снижение ТКЛР до  $0,85 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  по сравнению с исходным образцом, не содержащим ганит и характеризующимся ТКЛР  $1,84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение содержания ганита в образцах приводит к более плавному понижению ТКЛР. Образец керамики, содержащий 15 %  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , характеризуется значением ТКЛР, равным  $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , и может быть рекомендован в качестве оптимального.

Сравнительный анализ результатов исследования влияния оксида цинка и предварительно синтезированного  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  на термическое расширение синтезированных материалов позволил установить, что минерализирующее действие оксида цинка более эффективно по сравнению с ганитом. Образцы, полученные при температуре 1 150 °С на основе состава  $1/4$  и содержащие 4 %  $\text{ZnO}$ , характеризуются отрицательным значением ТКЛР ( $-0,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Можно предположить, что при использовании оксида цинка происходит более легкое встраивание катиона цинка вместо  $\text{Mg}^{2+}$  в решетку высокорасширяющегося форстерита, снижая его ТКЛР, а при введении  $\text{ZnO}$  ганитом этот процесс затрудняется, поскольку цинк уже связан в кристаллической решетке  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Согласно данным рентгенофазового анализа при температуре 1 200 °С в образцах, содержащих 15 %  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , формируются следующие кристаллические фазы: шпинель типа  $(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$ , сподумен  $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , сапфирин  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$ , форстерит  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$  и корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5).

При сравнении фазового состава керамики, модифицированной  $\text{ZnO}$ , с фазовым составом керамики, синтезированной с использованием ганита, установлено, что во втором случае образуется новая кристаллическая фаза – сапфирин. По данным А. С. Поваренных, сапфирин структурно близок к шпинелидам. Центры атомов кислорода располагаются по закону плотнейшей кубической упаковки, Si и Al находятся в четверной, а атомы Mg – в шестерной координации. Нормальный сапфирин имеет неупорядоченную структуру. К разновидностям относятся Fe-сапфирин, где ион  $\text{Fe}^{2+}$  замещает ион  $\text{Mg}^{2+}$  в соотношении  $\text{Mg} : \text{Fe} = 3 : 1$ , а ион  $\text{Fe}^{3+}$  в небольшом количестве замещает  $\text{Al}^{3+}$ . Плотность сапфирина составляет 3 400 кг/м<sup>3</sup>, твердость по Моосу – 7,5, ТКЛР –  $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [8].

По-видимому, сочетание вышеприведенных кристаллических фаз обуславливает полученные показатели ТКЛР.

Сравнительный анализ результатов исследований, приведенных в табл. 2, показал, что из технологических приемов получения термостойкой керамики наиболее целесообразен прямой при замене 4 % оксида магния, вводимого тальком, эквивалентным количеством оксида цинка.

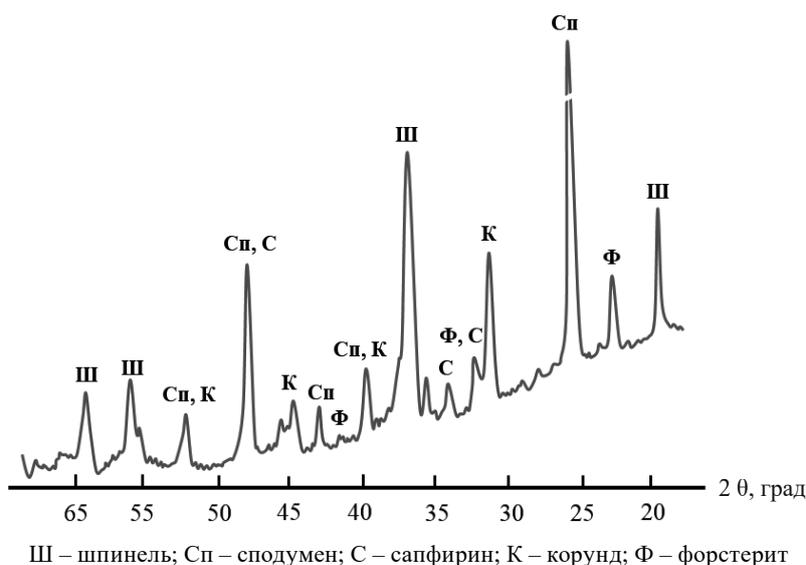


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма образцов, содержащих 15 % ганита ( $T_{\text{обж.}} = 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ )

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of samples containing 15% ganite ( $T_{\text{burn.}} = 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ )

Таблица 2. Основные характеристики и свойства керамики оптимального состава

Table 2. Main characteristics and properties of ceramics of optimal composition

Основные характеристики и свойства	Технологический прием синтеза	
	Прямой с использованием оксида цинка в количестве 4 %	С использованием предварительно синтезированного ганита в количестве 15 %
Температура спекания, °С	1 150	1 200
Фазовый состав	Сподумен, шпинель, форстерит, корунд, ганит, кварц	Сподумен, шпинель, форстерит, корунд, сапфирин
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	-0,25	0,4
Водопоглощение, %	15,0	20,7
Пористость открытая, %	32,3	34,6
Плотность кажущаяся, кг/м <sup>3</sup>	1 835	1 810
Термостойкость, циклов	Более 80	Более 80
Механическая прочность при сжатии, МПа	300	265

**Заклучение.** В результате проведенных исследований изучено влияние замещения оксида магния на оксид цинка в системе  $Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ , а также введения предварительно синтезированного ганита  $ZnAl_2O_4$  на процессы спекания, фазообразования и термическое расширение синтезированных материалов.

Показано, что из технологических приемов получения термостойких материалов наиболее целесообразен синтез, при котором в состав керамической массы вводилось 4 % оксида ZnO взамен MgO. При этом подходе отсутствуют энергозатраты, связанные с предварительным синтезом и диспергированием ганита, формируется более плотный материал (открытая пористость до 32,3 %, кажущаяся плотность – не менее 1 835 кг/м<sup>3</sup>) с низкими значениями ТКЛР ( $-0,25 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), фазовый состав которого представлен сочетанием кристаллических фаз сподумена, шпинели, форстерита, корунда, ганита и кварца, что в совокупности обуславливает необходимые механические и термические характеристики изделий.

### Список использованных источников

1. Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide / E. P. De Almeida [et al.] // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44, № 2. – P. 1719–1725. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.102>
2. Prospects for using clayey raw materials of the Krupenskii Sad deposit for producing heat-resistant ceramic products / R. Y. Popov [et al.] // *Glass Ceram.* – 2022. – Vol. 78, № 9. – P. 362–368. <https://doi.org/10.1007/s10717-022-00412-5>
3. The influence of different additives on microstructure and mechanical properties of aluminum titanate ceramics / W. Chen [et al.] // *Ceram. Int.* – 2021. – Vol. 47, № 1. – P. 1169–1176. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.234>
4. Crystallization and sintering studies on an anomalous  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  glass for making tunable thermal expansion ceramic / C. Venkateswaran [et al.] // *Int. J. Appl. Glass Sci.* – 2022. – Vol. 13, № 1. – P. 41–53. <https://doi.org/10.1111/ijag.15917>
5. Бобкова, Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов / Н. М. Бобкова. – Минск: Выс. шк., 2007. – 301 с.
6. Ultrahigh hardness  $Li_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  glass-ceramics containing multiphase nanocrystals / L. Chen [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2022. – Vol. 105, № 12. – P. 7614–7624. <https://doi.org/10.1111/jace.18689>
7. Zhang, Y. MgO-doping in the  $Li_2O-ZnO-Al_2O_3-SiO_2$  glass-ceramics for better sealing with steel / Y. Zhang [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2014. – Vol. 405. – P. 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.022>
8. Исследование влияния оксидных добавок на свойства жаростойкого стеклокристаллического покрытия / Г. А. Малинина [и др.] // *Тр. ВИАМ.* – 2021. – № 5 (99). – С. 87–95.

### References

1. De Almeida E. P., de Brito I. P., Ferreira H. C., de Lucena Lira H., de Lima Santana L. N., de Araújo Neves G. Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 2, pp. 1719–1725. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.102>
2. Popov R. Y., Gula I. R., Dyatlova E. M., Shimanskaya A. N., Bogdan E. O., Kulish I. A. Prospects for using clayey raw materials of the Krupenskii Sad deposit for producing heat-resistant ceramic products. *Glass and Ceramics*, 2022, vol. 78, no. 9, pp. 362–368. <https://doi.org/10.1007/s10717-022-00412-5>
3. Chen W., Anze Shui, Qingliang Shan, Jiawei Lian, Cong Wang, Jianqiao Li. The influence of different additives on microstructure and mechanical properties of aluminum titanate ceramics. *Ceramics International*, 2021, vol. 47, no. 1, pp. 1169–1176. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.234>

4. Venkateswaran C., Sreemoolanadhan H. I., Pant B., Sharma S. C., Chauhan V. S., Vaish R. Crystallization and sintering studies on an anomalous  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass for making tunable thermal expansion ceramic. *International Journal of Applied Glass Science*, 2022, vol. 13, no.1, pp. 41–53. <https://doi.org/10.1111/ijag.15917>

5. Bobkova N. M. *Physical chemistry of refractory non-metallic and silicate materials*. Minsk, Vyshaya shkola Publ., 2007. 301 p. (in Russian).

6. Chen L., Sun T., Hao Z., Xie J., Zhang J., Han J., Wang M., Cui X., Liang, X. Ultrahigh hardness  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass–ceramics containing multiphase nanocrystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, vol. 105, no. 12, pp. 7614–7624. <https://doi.org/10.1111/jace.18689>

7. Zhang Y., Luo Z., Liu T., Hao X., Li Z., Lu A. MgO-doping in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass-ceramics for better sealing with steel. *Journal of non-crystalline solids*, 2014, vol. 405, pp. 170–175. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.09.022>

8. Investigation of the effect of oxide additives on the properties of heat-resistant glass-crystal coating. *Trudy VIAM (Vserossiiskogo instituta aviatsionnykh materialov )= Proceedings of VIAM (All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials)*, 2021, vol. 5, no. 99, pp. 87–95 (in Russian).

### Информация об авторах

*Попов Ростислав Юрьевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: rospopov@mail.ru

*Богдан Екатерина Олеговна* – кандидат технических наук, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Bohdan\_Ekaterina@mail.ru

*Сергиевич Ольга Александровна* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: topochka.83@mail.ru

*Дятлова Евгения Михайловна* – кандидат технических наук, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dyatlova@belstu.by

### Information about the authors

*Popov Rostislav Yu.* – Ph. D. (Engineering), Associate Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: rospopov@mail.ru

*Bogdan Ekaterina O.* – Ph. D. (Engineering), Associate Professor of the Department. Belarusian State Technological University. (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Bohdan\_Ekaterina@mail.ru

*Sergievich Olga A.* – Ph. D. (Engineering). Senior Lecturer of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: topochka.83@mail.ru

*Dyatlova Evgeniya M.* – PhD (Engineering), Associate Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dyatlova@belstu.by

ISSN 1561-8331 (Print)  
 ISSN 2524-2342 (Online)  
 УДК 539.23+681.586.7  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-81-88>

Поступила в редакцию 07.04.2023  
 Received 07.04.2023

Д. В. Сапсалёв<sup>1,2</sup>, Г. Б. Мельникова<sup>1</sup>, А. В. Аксютыц<sup>3</sup>, Т. Н. Толстая<sup>1</sup>,  
 Д. А. Котов<sup>3</sup>, С. А. Чижик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,  
 Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

## СЕНСОРНЫЕ СЛОИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ДЛЯ ЕМКОСТНЫХ ДАТЧИКОВ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

**Аннотация.** Представлены результаты применения покрытий полиметилметакрилата для разработки емкостных датчиков анализа содержания тяжелых металлов в воде (на примере ионов Ni<sup>2+</sup>). Методом атомно-силовой микроскопии исследованы структурно-морфологические характеристики сформированного проводящего никелевого слоя и наноструктурированных пленок полиметилметакрилата. На основании анализа зависимости емкостных характеристик исходного сенсора от частоты при различной концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> установлены рабочие характеристики датчика: время отклика – 5 мин; рабочий диапазон концентраций ионов Ni<sup>2+</sup>: 1 · 10<sup>-3</sup>–50 мМ; нижний предел обнаружения ≈ 0,06 мг/л. Показано, что формирование на проводящем слое никеля покрытия полиметилметакрилата методом спин-коутинга увеличивает срок службы сенсора до восьми циклов с сохранением уровня чувствительности датчика.

**Ключевые слова:** емкостные датчики, полиметилметакрилат, атомно-силовая микроскопия, спин-коутинг, анализ качества воды

**Для цитирования.** Сенсорные слои полиметилметакрилата для емкостных датчиков анализа содержания катионов тяжелых металлов в воде / Д. В. Сапсалёв [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 81–88. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-81-88>

D. V. Sapsaliou<sup>1,2</sup>, G. B. Melnikova<sup>1</sup>, A. V. Aksiuchyts<sup>3</sup>, T. N. Tolstaya<sup>1</sup>, D. A. Kotov<sup>3</sup>, S. A. Chizhik<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank, Minsk, Belarus

<sup>3</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus

## SENSORY LAYERS OF POLY(METHYL METHACRYLATE) FOR CAPACITIVE SENSORS FOR ANALYSIS OF THE CONTENT OF HEAVY METAL CATIONS IN WATER

**Abstract.** The results of using poly(methyl methacrylate) coatings for the development of the capacitive sensors for analyzing the content of heavy metals in water (using Ni<sup>2+</sup> ions as example) are presented. Structural and morphological characteristics of the formed conductive nickel layer and nanostructured poly(methyl methacrylate) films were studied by atomic force microscopy. Based on the analysis of the dependence of the capacitive characteristics of the original sensor on the frequency at different concentrations of Ni<sup>2+</sup> ions, the following operating characteristics of the sensor were established: response time – 5 min; operating range of Ni<sup>2+</sup> ion concentrations: 1 · 10<sup>-3</sup>–50 mM; lower detection limit ≈ 0,06 mg/l. It is shown that the formation of a poly(methyl methacrylate) coating on a conductive nickel layer by the spin coating method increases the service life of the sensor to eight cycles while maintaining the level of sensor sensitivity.

**Keywords:** capacitive sensors, poly(methyl methacrylate), atomic force microscopy, spin coating, water quality analysis

**For citation.** Sapsaliou D. V., Melnikova G. B., Aksiuchyts A. V., Tolstaya T. N., Kotov D. A., Chizhik S. A. Sensory layers of poly(methyl methacrylate) for capacitive sensors for analysis of the content of heavy metal cations in water. *Vesti Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 81–88 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-81-88>

**Введение.** Емкостные датчики широко применяют для решения ряда практических задач промышленности, медицины и экологии. К достоинствам емкостных датчиков следует отнести высокое разрешение, низкое энергопотребление, простоту и удобство в эксплуатации [1–6]. В литературе наиболее широко представлены емкостные датчики влажности, температуры, давления, уровня жидкости и др. [1, 2].

Данные о применении емкостных сенсорных систем для количественного анализа содержания химических веществ не столь многочисленны. Тем не менее в научных работах подтверждается, что регистрация зависимости различных электрофизических характеристик сенсорных слоев (емкость, сопротивление, тангенс угла диэлектрических потерь и т. д.) от концентрации того или иного аналита – перспективный метод оценки его содержания в пробе [3–9]. Емкостные сенсоры, как правило, используют для количественного определения газов, например водорода [10] и аммиака [5]; pH [11]; содержания ионов тяжелых металлов в воде и почве [8, 9].

Несмотря на достижения в области создания химических емкостных сенсоров, актуальной проблемой остается конструирование датчиков с улучшенными показателями чувствительности, селективности и т. д. Одним из путей разработки таких систем является применение в качестве сенсорного слоя полимеров и нанокompозитов на их основе [12]. Модификация емкостных датчиков полимерными покрытиями обеспечивает увеличение чувствительности к газам и парам летучих органических веществ, а также долговременную стабильность сенсоров [12, 13]. Использование полимерных покрытий и их нанокompозитов также существенно расширяет области применения электрохимических сенсоров. Такие датчики могут быть использованы в мониторинге окружающей среды для анализа содержания пестицидов [3], антибиотиков [6], ионов тяжелых металлов в воде [14, 15]. Например, электроактивный композит полианилин/углеродные нанотрубки успешно применяется для обнаружения ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Для повышения селективности датчика в состав нанокompозита дополнительно вводили диметилглиоксим в качестве хелатирующего агента [14]. Модификация золотых электродов полифосфиновыми полимерами позволила разработать импедиметрические датчики для обнаружения ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  [15]. Лучшие рабочие параметры показаны для датчика ионов  $\text{Pb}^{2+}$ : предел обнаружения ионов –  $10^{-10}$  г/л; линейный диапазон –  $10^{-10}$ – $10^{-3}$  г/л. Обратимость работы сенсора достигали промыванием в растворе этилендиамина тетрауксусной кислоты.

Поскольку емкостные датчики функционируют на принципе конденсатора, то их работа зависит от факторов, влияющих на диэлектрическую проницаемость. К ним относятся: тип используемых материалов, конфигурация и площадь электродов, концентрация веществ в анализируемой пробе, полярность используемого растворителя, температура, влажность и давление [1, 16]. Подбор толщины используемого полимерного покрытия является важной задачей при разработке емкостных сенсорных систем. С одной стороны, более предпочтительным представляется применение тонкопленочных покрытий: тонкий слой обеспечивает связывание аналита вблизи преобразователя, что приводит к увеличению чувствительности [6]. С другой стороны, рост значений шероховатости поверхности при увеличении толщины покрытий обеспечивает лучшую сорбцию аналита, следовательно, и улучшение эксплуатационных характеристик датчика. Так, авторы в работе [17] сообщают об увеличении чувствительности датчика по отношению к NaCl с возрастанием количества слоев поли(о-этоксанилина) и сульфированного полистирола.

Таким образом, применение полимерных покрытий актуально при разработке емкостных сенсорных систем, предназначенных для количественной оценки содержания химических веществ в различных объектах окружающей среды; оптимизация толщины полимерного слоя является важным этапом разработки емкостных датчиков с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Цель работы – получение сенсорных слоев на основе полиметилметакрилата (ПММА) для емкостных датчиков анализа содержания ионов тяжелых металлов в воде (на примере  $\text{Ni}^{2+}$ ).

**Материалы и методы.** В работе использован емкостный датчик встречно-штыревого типа, представляющий собой проводящий слой никеля с заданной топологией, сформированный методом ионно-лучевого распыления (установка ВУ-1БСп, СССР) на ситалловой подложке (рис. 1).

Перед напылением металлического слоя проводили атомарную очистку поверхности подложек плазмой диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении (система генерации плазмы при атмосферном давлении, ЦМИ НИЧ БГУИР, Республика Беларусь). Для формирования рисунка токопроводящего слоя заданной топологии на подложку предварительно закреплялась маска (расстояние от мишени никеля – 200 мм). Толщина сформированных никелевых покрытий составила  $100 \pm 10$  нм (микροинтерферометр МИИ-4, СССР).

Одно- и многослойные покрытия ПММА (Sigma-Aldrich,  $M_r \approx 10\,000$ ) формировали на поверхности гидрофилизированных кремниевых пластин (ориентация 111, линейные размеры  $1,5 \times 1,5$  см) и никелевых слоев методом спин-коутинга из его раствора в хлороформе ( $c = 1$  мг/мл). Аликвоту раствора полимера прикапывали на подложку, вращающуюся со скоростью 3 200 оборотов в минуту. Вращение не прекращали в течение минуты (после формирования каждого слоя) для удаления остаточных количеств растворителя.

Исследование структуры поверхности сформированных покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Республика Беларусь) с использованием кремниевых кантилеверов FMG 01 (TipsNano, Российская Федерация). Гидрофильные свойства поверхности сформированных покрытий оценивали на основании измерения краевого угла смачивания (КУС) на установке DSA 100E (Küss, Германия); рабочая жидкость – дистиллированная вода; объем капли – 2 мкл. КУС определяли методом лежащей капли (построение касательной в трехфазной точке: жидкость – подложка – воздух).

Рабочие характеристики датчика определяли на основании анализа зависимости емкости от частоты (измеритель иммитанса E7-25, Республика Беларусь) при выдерживании в растворах сульфата никеля (II) с различной концентрацией ( $1 \cdot 10^{-4}$ –50 мМ). Выбор ионов  $Ni^{2+}$  в качестве аналита обусловлен их хорошей адсорбцией на поверхности проводящего слоя никеля (в соответствии с правилом Панета – Фаянса). Рабочие растворы готовили из  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  квалификации «ч.»; объем анализируемой пробы составлял 60 мл. Для определения стабильности работы сенсоров проводили серию измерений. За один цикл принято измерение емкостных характеристик датчика для растворов со следующими значениями концентраций  $NiSO_4$ :  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$ , 1, 10, 50 мМ. Время выдерживания датчиков в растворах определяли экспериментально по установлению постоянных значений емкости при частоте 1 кГц. Для всех используемых в работе датчиков было выбрано время выдерживания 5 мин.

**Результаты и их обсуждение.** Анализ данных атомно-силовой микроскопии показал, что поверхность наноструктурированного проводящего покрытия никеля представлена равномерно распределенными зернами продолговатой формы. Максимальный размер отдельных зерен до  $450 \times 800$  нм (рис. 2).

С целью улучшения эксплуатационных характеристик датчика на рабочей поверхности электродов формировали одно- и многослойные покрытия ПММА методом спин-коутинга.

Показано, что одно- и многослойные покрытия ПММА, сформированные как на поверхности гидрофилизированных кремниевых пластин, так и на поверхности никеля, имеют ячеистую структуру (рис. 3, a–f).

Для всех покрытий ПММА на никеле установлено наличие конгломератов как вытянутой, так и сферической формы, максимальные размеры которых увеличиваются с ростом числа слоев полимерного покрытия, что связано с накоплением дефектов в пленке при нанесении каждого последующего слоя.

Формирование однослойного покрытия ПММА на поверхности никеля приводит к снижению КУС от  $96,24$  до  $82,63^\circ$ . КУС для многослойных полимерных пленок составляет  $71,82$  и  $72,58^\circ$  для 5 и 10 слоев ПММА. Полученные данные для много-

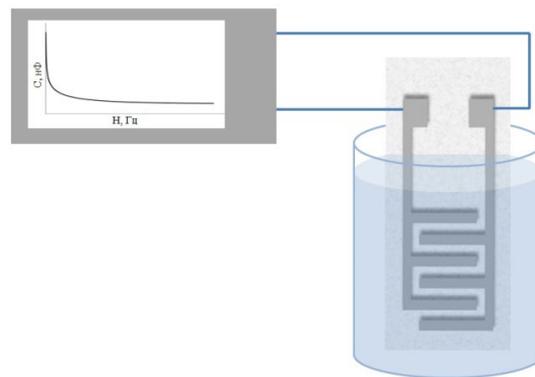


Рис. 1. Схема проведения измерений емкостных характеристик датчика встречно-штыревого типа

Fig. 1. Scheme for measuring the capacitive characteristics of an interdigital sensor

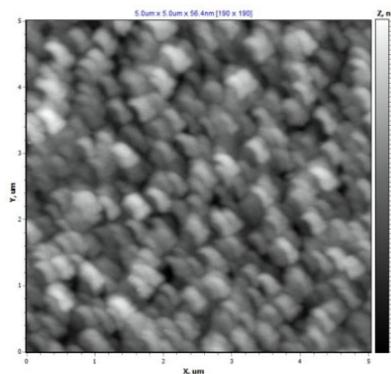


Рис. 2. Данные АСМ о структуре никелевого покрытия, сформированного методом ионно-лучевого распыления

Fig. 2. AFM data on the structure of the nickel coating formed by ion-beam sputtering

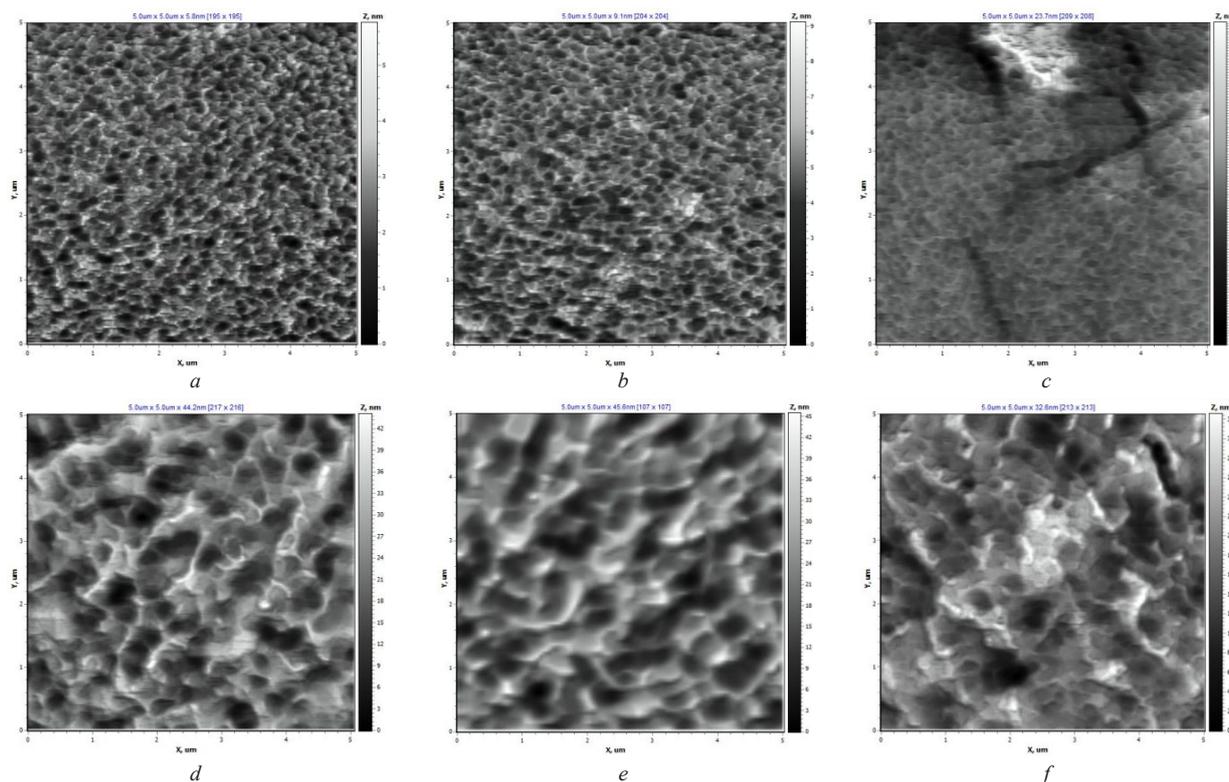


Рис. 3. Структура покрытий ПММА, сформированных на поверхности кремниевых пластин (*a–c*) и никеля (*d–f*) методом спин-коутинга (*a, d* – 1 слой; *b, e* – 5 слоев; *c, f* – 10 слоев)

Fig. 3. Structure of poly(methyl methacrylate) coatings formed on the surfaces of silicon wafers (*a–c*) and nickel (*d–f*) by the spin coating method (*a, d* – 1 layer; *b, e* – 5 layers; *c, f* – 10 layers)

слоистых покрытий ПММА, сформированных на поверхности никеля, согласуются с результатами оценки смачиваемости поверхности ПММА (1 слой) на гидрофилизированных кремниевых подложках ( $\text{KUC} = 72,6^\circ$  [18]), что свидетельствует о нивелировании влияния металлического слоя при увеличении числа слоев ПММА.

Зависимости емкостных характеристик исходного (немодифицированного полимерными покрытиями) датчика от частоты, полученные при выдерживании в растворах  $\text{Ni}^{2+}$  с различной концентрацией, представлены на рис. 4, *a*. Установлено, что значения емкости датчика снижаются с увеличением частоты для всех анализируемых растворов; при увеличении концентрации  $\text{NiSO}_4$  емкость датчика возрастает. Сенсор демонстрирует линейный отклик в диапазоне концентраций  $1 \cdot 10^{-3}$ –50 мМ (рис. 4, *b*). Линейный характер зависимости наблюдается при небольших значениях частоты (до 300 Гц). В работе приводятся данные зависимости емкостных характеристик датчиков от концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в логарифмических координатах при 120 Гц. Нижний предел обнаружения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  составляет  $\approx 0,06$  мг/л, что позволяет считать разработанный датчик перспективным устройством для анализа качества воды (ПДК никеля в воде – 0,1 мг/л суммарно (СанПиН 10-124 РБ 99)).

Значения емкости сенсора снижаются с каждым последующим циклом, что связано с частичной реструктуризацией проводящего слоя никеля (рис. 5).

На основании данных емкостных характеристик датчиков с сенсорными слоями ПММА показано, что сенсор с однослойным полимерным покрытием демонстрирует отклик, сопоставимый с исходным датчиком (рис. 6, *a*).

Установлено, что модификация поверхности электродов пленкой ПММА значительно повышает срок службы сенсора (емкостные характеристики не изменяются в пределах доверительного интервала в течение восьми циклов измерений). Девятый и десятый циклы характеризуются снижением значений емкости, что обусловлено, как и в случае с исходным датчиком, изменением структуры сенсорного слоя (рис. 6, *b*).

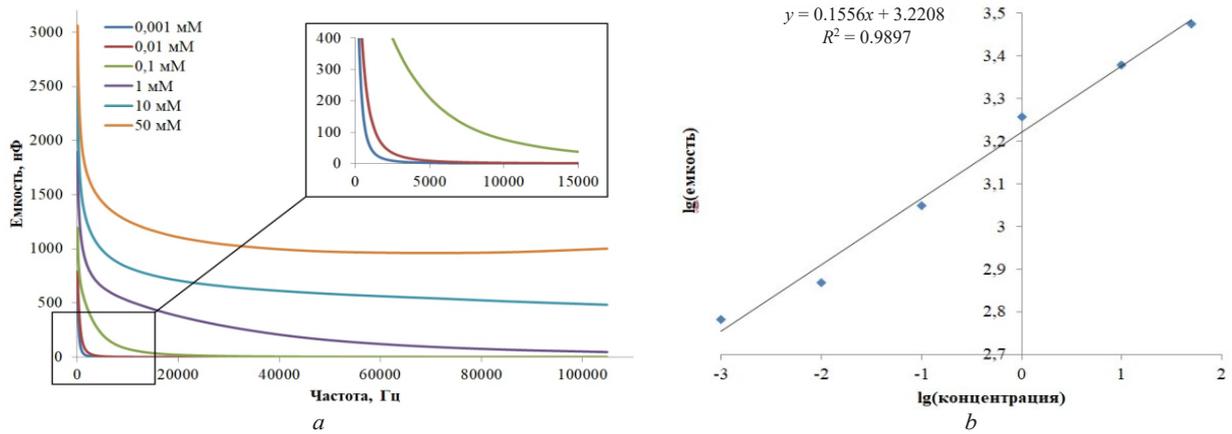


Рис. 4. Зависимости емкости от частоты – (a) и lg(C) от lg(c) при 120 Гц – (b) для исходного датчика при выдерживании в растворах NiSO<sub>4</sub> с различной концентрацией в течение 5 мин (1 цикл)

Fig. 4. Dependences of capacitance on frequency – (a) and lg(C) on lg(c) at 120 Hz – (b) for the original sensor when kept in NiSO<sub>4</sub> solutions with different concentration for 5 min (1 cycle)

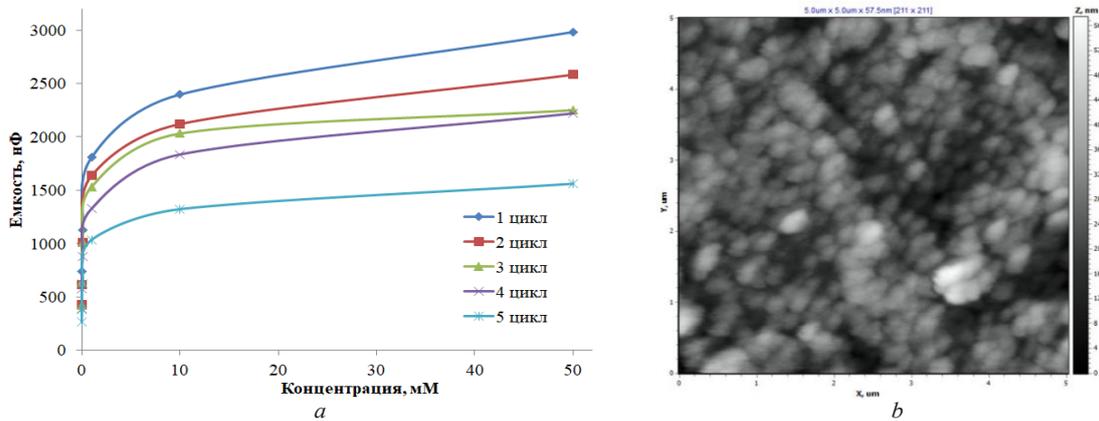


Рис. 5. Зависимости емкости исходного датчика от концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> для пяти циклов измерений при 120 Гц (a) и структура никелевого покрытия после пяти циклов измерений (b)

Fig. 5. Dependences of the capacitance of the original sensor on the concentration of Ni<sup>2+</sup> ions for five cycles of measurements at 120 Hz (a) and the structure of the nickel coating after five cycles of measurements (b)

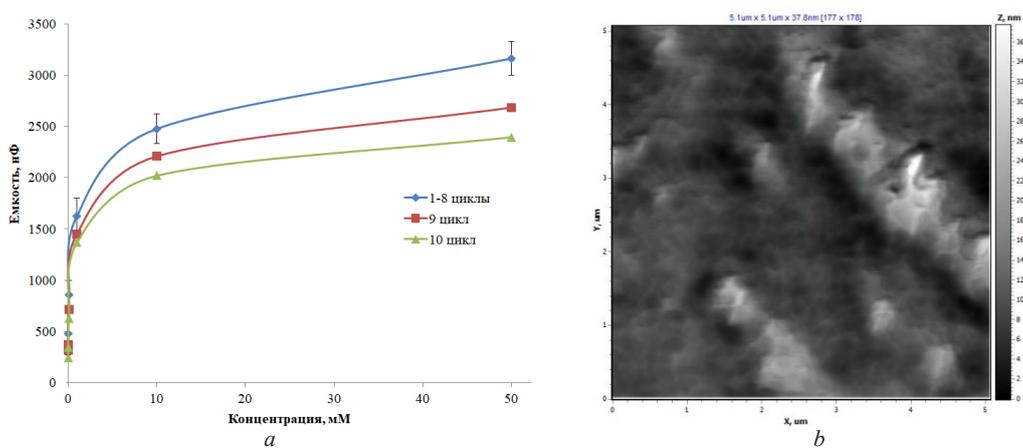


Рис. 6. Зависимости емкости датчика с однослойным покрытием ПММА от концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> для 10 циклов измерений при 120 Гц (a) и структура поверхности полимерного слоя после 10 циклов измерений (b)

Fig. 6. Dependences of the capacitance of a sensor with a single-layer PMMA coating on the concentration of Ni<sup>2+</sup> ions for 10 cycles of measurements at 120 Hz (a) and the surface structure of the polymer layer after 10 cycles of measurements (b)

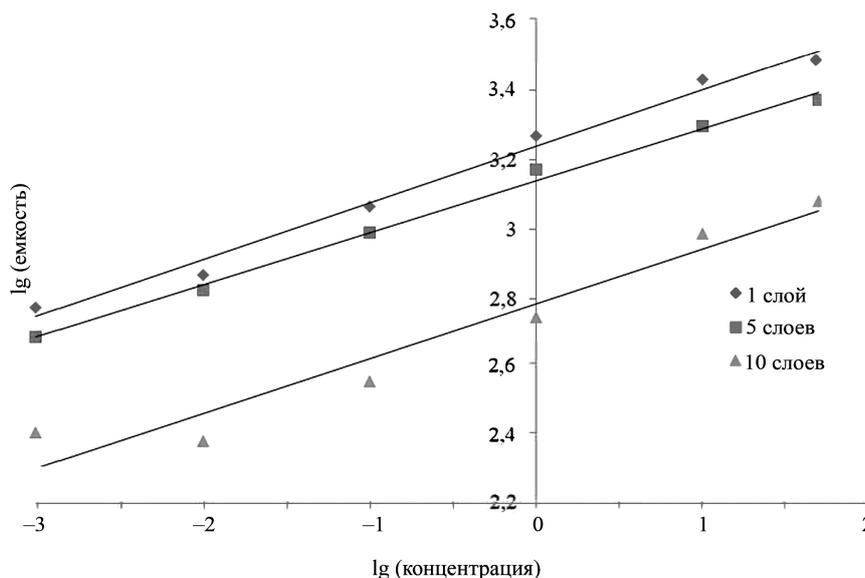


Рис. 7. Зависимость  $\lg(C)$  от  $\lg(c)$  для датчиков, модифицированных одно- и многослойными покрытиями ПММА при 120 Гц (1 цикл)

Fig. 7. Dependence of  $\lg(C)$  on  $\lg(c)$  for sensors modified with single- and multi-layers of PMMA coatings at 120 Hz (1 cycle)

Увеличение количества слоев ПММА приводит к снижению чувствительности рассматриваемых сенсорных систем (рис. 7). Отметим, что характер зависимости емкости датчика от концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в растворах соответствует исходному проводящему покрытию и не зависит от количества слоев ПММА (тангенс угла наклона прямой для всех рассматриваемых сенсоров лежит в диапазоне 0,150–0,164).

**Заключение.** Разработан емкостный датчик встречно-штыревого типа, представляющий собой токопроводящий слой никеля заданной топологии, сформированный методом ионно-лучевого распыления на поверхности ситалловой подложки, с сенсорным покрытием ПММА, нанесенным методом спин-коутинга.

На основании анализа зависимости емкостных характеристик сенсора от частоты при различной концентрации ионов  $\text{Ni}^{2+}$  установлены рабочие характеристики датчика: время отклика – 5 мин; рабочий диапазон концентраций ионов  $\text{Ni}^{2+}$  –  $1 \cdot 10^{-3}$ –50 мМ (линейный отклик наблюдается в логарифмических координатах при небольших частотах – до 300 Гц), нижний предел обнаружения  $\approx 0,06$  мг/л.

Показано, что формирование на проводящем слое никеля покрытия ПММА методом спин-коутинга увеличивает срок службы сенсора до восьми циклов с сохранением уровня чувствительности датчика. Увеличение количества слоев полимера до пяти и десяти приводит к снижению чувствительности емкостного сенсора.

Таким образом, разработанные сенсорные системы емкостного типа могут найти применение при проведении экспресс-тестов на содержание ионов тяжелых металлов (в частности  $\text{Ni}^{2+}$ ) в воде. Формирование покрытий ПММА на поверхности электродов позволяет значительно повысить срок службы датчика.

#### Список использованных источников

1. Ferrari, V. Printed thick-film capacitive sensors / V. Ferrari, M. Prudenziati // Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics. – Woodhead Publishing Limited, 2012. – P. 193–220. <https://doi.org/10.1533/9780857096210.2.193>
2. Capacitive sensor system for measurement of temperature and humidity / B. Oertel [et al.] // Fresenius J. Anal. Chem. – 1994. – Vol. 349. – P. 391–393. <https://doi.org/10.1007/BF00326605>
3. Capacitive sensor based on molecularly imprinted polymers for detection of the insecticide imidacloprid in water / S. El-Akaad [et al.] // Sci. Rep. – 2020. – Vol. 10. – P. 14479. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71325-y>

4. Paper-based capacitive sensors for identification and quantification of chemicals at the point of care / J. Hu [et al.] // *Talanta*. – 2017. – Vol. 165. – P. 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.086>
5. Bindra, P. Capacitive gas and vapor sensors using nanomaterials / P. Bindra, A. Hazra // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2018. – Vol. 29. – P. 6129–6148. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8606-2>
6. Molecularly Imprinted Polymers for Chemical Sensing: A Tutorial Review / N. Leibl [et al.] // *Chemosensors*. – 2021. – Vol. 9, № 6. – P. 123–141. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9060123>
7. Jin Mei, C. A review on the determination heavy metals ions using calixarene-based electrochemical sensors / C. Jin Mei, S. Ainliah Alang Ahmad // *Arab. J. Chem.* – 2021. – Vol. 14, iss. 9. – P. 103303. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103303>
8. Novel synthetic phytochelatin-based capacitive biosensor for heavy metal ion detection / I. Bontidean [et al.] // *Biosens. and Bioelectron.* – 2003. – Vol. 18, N 5-6. – P. 547–553. [https://doi.org/10.1016/s0956-5663\(03\)00026-5](https://doi.org/10.1016/s0956-5663(03)00026-5)
9. Flexible sensors platform for determination of cadmium concentration in soil samples / M. Radovanović [et al.] // *Comput. Electron. Agr.* – 2019. – Vol. 166. – P. 105001. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2019.105001>
10. Capacitive sensor based on GaN honeycomb nanonetwork for ultrafast and low temperature hydrogen gas detection / H. Yu [et al.] // *Sens. Actuators, B*. – 2021. – Vol. 346. – P. 130488. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130488>
11. Broad-Range Hydrogel-Based pH Sensor with Capacitive Readout Manufactured on a Flexible Substrate / K. Hammarling [et al.] // *Chemosensors*. – 2018. – Vol. 6, № 3. – P. 30. <https://doi.org/10.3390/chemosensors6030030>
12. A dielectric coating for improved performance of capacitive sensors in all-polymer microfluidic devices / C. Offenfelder [et al.] // *Microelectron. Eng.* – 2020. – Vol. 223. – P. 111220. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111220>
13. Igreja, R. Dielectric response of interdigital chemocapacitors: The role of the sensitive layer thickness / R. Igreja, C. J. Dias // *Sens. Actuators, B*. – 2006. – Vol. 115, № 1. – P. 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.019>
14. Sensitive detection of heavy metal ions: An electrochemical approach / H. Patil [et al.] // *Int. J. Mod. Phys. B*. – 2018. – Vol. 32, № 19. – P. 1840042. <https://doi.org/10.1142/s0217979218400428>
15. A Sensitive Impedimetric Sensor Based on Biosourced Polyphosphine Films for the Detection of Lead Ions / T. Chabbah [et al.] // *Chemosensors*. – 2020. – Vol. 8, № 2. – P. 34. <https://doi.org/10.3390/chemosensors8020034>
16. Kholimatussadiyah, S. A portable and low-cost parallel-plate capacitor sensor for alkali and heavy metal ions detection / S. Kholimatussadiyah, T. A. Prijo // *J. Adv. Dielectr.* – 2018. – Vol. 8, № 4. – Art no. 1850026. <https://doi.org/10.1142/s2010135x18500261>
17. Effect of film thickness and different electrode geometries on the performance of chemical sensors made of nanostructured conducting polymer films / N. K. L. Wiziack [et al.] // *Sens. Actuators, B*. – 2007. – Vol. 122, iss. 2. – P. 484–492. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.06.016>
18. Тонкие композиционные пленки полиметилметакрилата с наночастицами диоксида кремния / Д. В. Сапалёв [и др.] // *Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия*. – 2021. – № 2. – С. 36–49. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-36-49>

## References

1. Ferrari V., Prudenziati M. Printed thick-film capacitive sensors. *Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics*, Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 193–220. <https://doi.org/10.1533/9780857096210.2.193>
2. Oertel B., Hiibert Th., Heinze D., Banach U. Capacitive sensor system for measurement of temperature and humidity. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, vol. 349, pp. 391–393. <https://doi.org/10.1007/BF00326605>
3. El-Akaad S., Mohamed M. A., Abdelwahab N. S., Abdelaleem E. A., De Saeger S., Beloglazova N. Capacitive sensor based on molecularly imprinted polymers for detection of the insecticide imidacloprid in water. *Scientific Reports*, 2020, vol. 10. P. 14479. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71325-y>
4. Hu J., Yew C.-H. T., Chen X., Feng S., Yang Q., Wang S., Wee W.-H., Pingguan-Murphy B., Lu T. J., Xu F. Paper-based capacitive sensors for identification and quantification of chemicals at the point of care. *Talanta*, 2017, vol. 165, pp. 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.086>
5. Bindra P., Hazra A. Capacitive gas and vapor sensors using nanomaterials. *Journal of Materials Science – Materials in Electronics*, 2018, vol. 29, pp. 6129–6148. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8606-2>
6. Leibl N., Haupt K., Gonzato C., Duma L. Molecularly Imprinted Polymers for Chemical Sensing: A Tutorial Review. *Chemosensors*, 2021, vol. 9, no. 6, pp. 123–141. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9060123>
7. Jin Mei C., Ainliah Alang Ahmad S. A review on the determination heavy metals ions using calixarene-based electrochemical sensors. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, vol. 14, iss. 9, pp. 103303. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103303>
8. Bontidean I., Ahlqvist J., Mulchandani A., Chen W., Bae W., Mehra R. K., Mortari A., Csöregi E. Novel synthetic phytochelatin-based capacitive biosensor for heavy metal ion detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 2003, vol. 18, no. 5–6, pp. 547–553. [https://doi.org/10.1016/s0956-5663\(03\)00026-5](https://doi.org/10.1016/s0956-5663(03)00026-5)
9. Radovanović M., Vasiljević D., Krstić D., Antić I., Korzhyk O., Stojanović G., Škrbić B. D. Flexible sensors platform for determination of cadmium concentration in soil samples. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2019, vol. 166, pp. 105001. <https://doi.org/10.1016/j.compag.2019.105001>
10. Yu H., Sun A., Liu Y., Zhou Y., Fan P., Luo J., Zhong A. Capacitive sensor based on GaN honeycomb nanonetwork for ultrafast and low temperature hydrogen gas detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, vol. 346, pp. 130488. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130488>
11. Hammarling K., Engholm M., Andersson H., Sandberg M., Nilsson, H.-E. Broad-Range Hydrogel-Based pH Sensor with Capacitive Readout Manufactured on a Flexible Substrate. *Chemosensors*, 2018, vol. 6, no. 3, pp. 30. <https://doi.org/10.3390/chemosensors6030030>

12. Offenzeller C., Hintermüller M. A., Hilber W., Jakoby B. A dielectric coating for improved performance of capacitive sensors in all-polymer microfluidic devices. *Microelectronic Engineering*, 2020, vol. 223, pp. 111220. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2020.111220>

13. Igrēja R., Dias C. J. Dielectric response of interdigital chemocapacitors: The role of the sensitive layer thickness. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2006, vol. 115, no. 1, pp. 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.08.019>

14. Patil H. K., Deshmukh M. A., Bodkhe G. A., Shirsat M. D. Sensitive detection of heavy metal ions: An electrochemical approach. *International Journal of Modern Physics B*, 2018, vol. 32, no. 19, pp. 1840042. <https://doi.org/10.1142/s0217979218400428>

15. Chabbah T., Abderrazak H., Souissi R., Saint-Martin P., Casabianca H., Chatti S., Mercier R., Rassas I., Errachid A., Hammami M., Jaffrezic-Renault N. A Sensitive Impedimetric Sensor Based on Biosourced Polyphosphine Films for the Detection of Lead Ions. *Chemosensors*, 2020, vol. 8, no. 2, pp. 34. <https://doi.org/10.3390/chemosensors8020034>

16. Kholimatussadiyah S., Prijo T. A. A portable and low-cost parallel-plate capacitor sensor for alkali and heavy metal ions detection. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2018, vol. 8, no. 4, art. no. 1850026. <https://doi.org/10.1142/s2010135x18500261>

17. Wiziack N. K. L., Paterno L. G., Fonseca F. J., Mattoso L. H. C. Effect of film thickness and different electrode geometries on the performance of chemical sensors made of nanostructured conducting polymer films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, vol. 122, iss. 2, pp. 484–492. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.06.016>

18. Sapsaliou D. V., Melnikova G. B., Lapitskaya V. A., Tolstaya T. N., Kuznetsova T. A., Kotov D. A., Chizhik S. A. Thin composite polymethyl methacrylate films with silicon dioxide nanoparticles. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya = Journal of the Belarusian State University. Chemistry*, 2021, no. 2, pp. 36–49 (in Russian). <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2021-2-36-49>

### Информация об авторах

*Сапсальёв Дмитрий Владимирович* – младший научный сотрудник. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь). Аспирант. Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка (ул. Советская, 18, 220030, Минск, Беларусь). E-mail: dsapsalev@list.ru

*Мельникова Галина Борисовна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: galachkax@gmail.com

*Аксиуцц Александр Владимирович* – аспирант, младший научный сотрудник. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь). E-mail: a.aksiuchyts@bsuir.by

*Толстая Татьяна Николаевна* – научный сотрудник. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: tolstaya.tn@yandex.ru

*Котов Дмитрий Анатольевич* – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Беларусь). E-mail: kotov@bsuir.by

*Чижик Сергей Антонович* – академик, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник. Институт тепло- и массообмена имени 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.* – Junior researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). Postgraduate Student. Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank (18, Savietskaja 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. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: galachkax@gmail.com

*Aksiuchyts Aliaksandr V.* – Postgraduate student, Junior researcher. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.aksiuchyts@bsuir.by

*Tolstaya Tatyana N.* – Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tolstaya.tn@yandex.ru

*Kotov Dmitry A.* – Ph. D (Engineering), Associate Professor. Associate Professor of the Department. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kotov@bsuir.by

*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. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chizhik\_sa@tut.by