

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬнай АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ

СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК. 2025. Т. 61, № 4

ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК. 2025. Т. 61, № 4

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 биоорганической 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 биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. А. Хрипач – Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
В. В. Шманай – Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
А. В. Янцевич – Институт биоорганической 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. 2025. Т. 61, № 4.

Выходит на русском, белорусском и английском языках

Редактор *Н. И. Минич*

Компьютерная верстка *Ю. А. Агейчик*

Подписано в печать 03.11.2025. Выход в свет 26.11.2025. Формат 60×84¹/₈. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 10,23. Уч.-изд. л. 11,3. Тираж 38 экз. Заказ 212.

Цена: индивидуальная подписка – 15,16 руб., ведомственная подписка – 34,53 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, 2025

PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS

CHEMICAL SERIES, 2025, vol. 61, no. 4

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. Bilydukevich (*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

Editorial Council

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:

I, 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, 2025, vol. 61, no. 4.

Printed in Russian, Belarusian and English languages

Editor *N. I. Minich*

Computer imposition *Yu. A. Aheichyk*

It is sent of the press 03.11.2025. Appearance 26.11.2025. Format 60×84¹/₈. Offset paper.

The press digital. Printed pages 10,23. Publisher's signatures 11,3. Circulation 38 copies. Order 212.

Price: individual subscription – 15,16 byn., departmental subscription – 34,53 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. Skorina Str., 40, 220084, Minsk, Republic of Belarus.

© RUE "Publishing House "Belaruskaya Navuka",
Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, 2025

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

ЗМЕСТ

ФІЗІЧНАЯ ХІМІЯ

- Богданова В. В., Кобец О. И., Платонов А. С., Перевозникова А. Б., Бурая О. Н.** Зависимость огне-термозащитных свойств стирол-акрилового термовспениваемого композиционного материала от соотношения основных компонентов 271

НЕАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Умиров Ф. Э., Дормешкин О. Б., Номозова Г. Р., Шарипов С. Ш., Кенжаева С. Х.** Исследование поли-терм растворимости компонентов системы гипохлорит натрия–хлорид калия–вода..... 286

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ

- Кошевар В. Д., Шкадрцова В. Г., Маевская О. И., Суворова Г. С.** Получение и исследование свойств эмульсий Пикеринга эпоксидного олигомера, стабилизированных частицами кизельгура 294

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ

- Лещёв С. М., Заяц М. Ф., Игнатенко Д. С., Юсевич А. И., Трусов К. И., Осипёнок Е. М., Курман П. В.** Экстракционно-хроматографическое определение состава бензиновой фракции пиролизата автомобильных шин, гидрированного на различных катализатора 304

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Дикусар Е. А., Филиппович Л. Н., Богданова Н. В., Скидан Е. Е., Муравский А. А., Акишина Е. А., Шахаб С. Н., Поткин В. И.** Антибактериальная активность и оптические характеристики пленок на основе пиридиновых производных 4-аминоазобензола..... 315

БІЯАРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

- Шаладонова М. И., Диченко Я. В., Щур В. В., Травкина М., Усанов С. А.** Гармонизация кодонов как способ увеличения уровня экспрессии функционально-активного СYP17A1 человека 327

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

- Минаковский А. Ф., Шатило В. И.** Переработка фосфоритов пластового типа (бассейн Каратау) бескислотным методом 338
- Шевчук В. В., Поткина Т. Н., Стромский А. А.** Холодное разложение полигалита 348

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

CONTENTS

PHYSICAL CHEMISTRY

- Bogdanova V. V., Kobets O. I., Platonov A. S., Perevoznikova A. B., Buraya O. N.** Dependence of fire-heat protective properties of styrene-acrylic intumescent composite material on the ratio of main components 271

INORGANIC CHEMISTRY

- Umirov F. E., Dormeshkin O. B., Nomozova G. R., Sharipov S. Sh., Kenjayeva S. K.** Investigation of poly-therm solubility of system components sodium hypochlorite–potassium chloride–water 286

COLLOIDAL CHEMISTRY

- Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Maevskaya O. I., Suvorova G. S.** Obtaining and studying the properties of Pickering emulsions of epoxy oligomers stabilized by diatomaceous earth particles 294

ANALYTICAL CHEMISTRY

- Leschev S. M., Zayats M. F., Ignatenko D. S., Usevich A. I., Trusau K. I., Asipionak K. M., Kurman P. V.** Extraction-chromatographic determination of the composition of the gasoline fraction of pyrolyzed automobile tires, hydrogenated on various catalysts 304

ORGANIC CHEMISTRY

- Dikusar E. A., Filippovich L. N., Bogdanova N. V., Skidan E. E., Muravsky A. A., Akishina E. A., Shahab S. N., Potkin V. I.** Antibacterial activity and optical characteristics of films based on 4-aminoazobenzene pyridine derivatives 315

BIOORGANIC CHEMISTRY

- Shaladonova M. I., Dzichenka Ya. V., Shchur V. V., Trawkina M., Usanov S. A.** Codon harmonization as a way to increase the expression level of functionally active human CYP17A1 327

TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

- Minakouski A. F., Shatsilo V. I.** Processing of bedded phosphate rock (Karatau basin) by acid-free method 338
Shevchuk V. V., Potkina T.N., Stromskiy A. A. Cold polyhalite decomposition 348

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

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК 547.2+544.03+536.46+691.1+699.81
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-271-285>

Поступила в редакцию 22.05.2025
Received 22.05.2025

В. В. Богданова¹, О. И. Кобец¹, А. С. Платонов², А. Б. Перевозникова³, О. Н. Бурая¹

¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

²Университет гражданской защиты

Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, Минск, Беларусь

³Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**ЗАВИСИМОСТЬ ОГНЕ-ТЕРМОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ СТИРОЛ-АКРИЛОВОГО
ТЕРМОВСПЕНИВАЕМОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
ОТ СООТНОШЕНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ**

Аннотация. Для оптимизации огнестойких и термоизолирующих свойств базового огнезащитного термовспениваемого композита (ОТВК) использован метод математического планирования эксперимента, где варьируемыми факторами выбраны основные компоненты рецептурного состава композита: содержание (мас.%) стирол-акрилового связующего, газоккоксообразующей системы и термовспенивающего агента. С помощью адекватной регрессионной модели полного факторного эксперимента определены оптимальные соотношения компонентов в рецептуре ОТВК, построены поверхности функций отклика (потери массы, максимального приращения температуры при огневых испытаниях, коэффициента объемного вспенивания и относительной деформации сжатия пенококсового остатка), влияющих на огнестойкость композита. Показано, что лучшая по сравнению с исходным ОТВК огнестойкость оптимизированного композита, физико-механические характеристики продуктов термолитиза наряду с более высокой термостойкостью вносят существенный вклад в увеличение его термоизолирующей эффективности.

Ключевые слова: термовспениваемые композиты, математическое планирование эксперимента, огнестойкость, термоизолирующая эффективность

Для цитирования. Зависимость огне-термозащитных свойств стирол-акрилового термовспениваемого композиционного материала от соотношения основных компонентов / В. В. Богданова, О. И. Кобец, А. С. Платонов [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 271–285. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-271-285>

V. V. Bogdanova¹, O. I. Kobets¹, A. S. Platonov², A. B. Perevznikova³, O. N. Buraya¹

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

²University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of Belarus, Minsk, Belarus

³Belarusian State University, Minsk, Belarus

**DEPENDENCE OF FIRE-HEAT PROTECTIVE PROPERTIES OF STYRENE-ACRYLIC INTUMESCENT
COMPOSITE MATERIAL ON THE RATIO OF MAIN COMPONENTS**

Abstract. The method of mathematical planning of the experiment was employed to optimize the fire-resistant and thermal insulating properties of the basic fire-retardant thermal foamable composite (FRTC). The variable factors included the main components of the composite formulation: the content (wt.%) of styrene-acrylic binder, gas-coke-forming system and thermal foaming agent. Using an adequate regression model of a full factorial experiment, the optimal ratios of components in the FRTC formulation were determined. The response function surfaces (weight loss, maximum temperature increase during the fire test, volume-foaming coefficient and relative compression deformation of the intumescent residue) affecting the fire resistance of the composite were constructed. It was shown that the optimized composite exhibited enhanced fire resistance and improved physical-mechanical characteristics of the thermolysis products compared to the basic FRTC, along with higher thermal stability, which collectively significantly improve its thermal insulating efficiency.

Keywords: intumescent composites, fire-resistant properties, thermal insulation efficiency, mathematical planning of the experiment

For citation. Bogdanova V. V., Kobets O. I., Platonov A. S., Perevoznikova A. B., Buraya O. N. Dependence of fire-heat protective properties of styrene-acrylic intumescent composite material on the ratio of main components. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 271–285 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-271-285>

Введение. Огнезащитные термовспениваемые композиционные материалы (ОТВК) в настоящее время широко востребованы в строительной отрасли как эффективные огне-термозащитные средства. Особенно актуально их применение в случае огнезащиты стальных, железобетонных конструкций, предотвращения распространения огня через межэтажные проходки по конструктивным элементам зданий и сооружений (воздуховоды, полимерные трубопроводы и изоляция кабелей) [1–6]. Огнезащитное действие ОТВК заключается в создании объемной термоизолирующей преграды из вспененных продуктов термоллиза, ограничивающей температурное воздействие на защищаемый материал в течение определенного времени (предела огнестойкости), что предохраняет конструкцию от разрушения.

В рецептурный состав эффективных ОТВК в качестве основных компонентов, как правило, входят пленкообразователь (связующее) и наполнители различной природы (кислото-, газообразующие, карбонизирующие агенты и/или металлсодержащие соединения и/или инертные наполнители) [7, 8]. Из связующих, включаемых в состав ОТВК, особенно часто в научных работах упоминаются пленкообразователи в виде водных дисперсий: акрилатных, сополимерных стирол-акриловых, этиленвинилацетатных [7, 9–12]. На предыдущих этапах исследования на примере водно-дисперсионных ОТВК нами установлено [13], что природа связующего оказывает влияние на характеристики композитов на их основе (физико-химические (эластичность, адгезионная способность), термические свойства (температуры плавления, терморазложения), физико-механические характеристики продуктов их прогрева (вспенивание, прочность коксового остатка)), а также на термоизолирующую эффективность ОТВК. При регулировании огнезащитных свойств ОТВК важен также выбор природы основных наполнителей, их соотношений. Так, в качестве кислото-, газо-, коксообразующих агентов в рецептурах традиционно используются полифосфат аммония (ПФА), дигидрофосфат аммония, меламин, гуанидин, дициандиамид, пентаэритрит (ПЭТ) и/или их фосфатные соли, терморасширяющийся графит (ТРГ) [11, 14–18]. Перечисленные активные наполнители способны вспенивать ОТВК в результате химического взаимодействия при нагревании в отличие от индивидуального ТРГ, который может применяться как самостоятельный термовспенивающий агент. Металлсодержащими добавками обычно служат диоксид титана, соединения алюминия, карбонаты кальция, магния или тетраборат цинка, а инертными наполнителями – силикатные минеральные соединения, например монтмориллонит, галлуазит [16–20].

В последнее время в литературных источниках встречаются разрозненные экспериментальные, а в большинстве своем расчетные данные о моделировании влияния компонентов – наполнителей различного состава на огнезащитные или термоизолирующие свойства ОТВК [4, 21, 22]. Однако при этом не учитываются влияющие на эти свойства физико-механические характеристики продуктов прогрева. Недостаточно также информации об оптимизации соотношений основных компонентов ОТВК для улучшения комплекса сразу нескольких заданных функциональных свойств композита, таких как огнезащитные, термоизолирующие, термические, и одновременно для повышения показателей вспенивания и механической прочности пенококка.

Ранее нами проведены исследования по оптимизации огнестойких, термоизолирующих свойств композита на основе термопластичного этиленвинилацетатного связующего с применением метода математического планирования эксперимента, что позволило отрегулировать рецептуру разрабатываемого эффективного термовспениваемого материала для превентивного огне-термозащитного устройства (противопожарной муфты) [23].

Для выявления общности или различия подходов к созданию термовспениваемых композиций с пониженной горючестью на основе термопластичного или водно-дисперсионного связующих в данной работе основной целью было определение методом математического планирования эксперимента компонентов, вносящих определяющий вклад в увеличение огне-термозащитной эффективности композита на основе водного стирол-акрилового связующего с учетом

физико-механических свойств его продуктов термоллиза. При этом важным отличительным условием являлось соответствие оптимизированного состава предъявляемым требованиям сразу по нескольким характеристикам, способным оказывать влияние на его термоизолирующие свойства: горючесть (потеря массы и максимальное приращение температуры), вспенивание и механическая прочность коксообразного остатка.

Материалы и методы. Для поиска оптимального рецептурного состава ОТВК с заданными свойствами использовали рецептуру композита (исходного ОТВК), включающую водно-дисперсионное сополимерное стирол-акриловое связующее (САС), огнезамедлительную газокксообразующую систему (ГКС) и терморасширяющийся графит (ТРГ) со следующим содержанием основных компонентов, мас. %: САС – 40,2, ТРГ – 13,3, ГКС – 46,5 (смесь полифосфата аммония, полигликоля, металкарбонатного минерала) [9].

Физико-механические свойства продуктов прогрева образцов ОТВК (вспенивание и механическая прочность) размером 10×20 мм после их 10-минутной термообработки при 500°C характеризовали коэффициентом объемного вспенивания (K_V) и относительной деформацией сжатия (ε , %), которые определяли по формулам (1) и (2):

$$K_V = V_{\text{всп}} / V_0, \quad (1)$$

$$\varepsilon = (h_{\text{всп}} - h_{\text{кон}}) / h_{\text{всп}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{всп}}$ – объем вспененного слоя прогретых продуктов, мм^3 ; V_0 – объем исходного образца, мм^3 ; $h_{\text{всп}}$ – высота вспененного слоя прогретых продуктов, мм; $h_{\text{кон}}$ – высота вспененного слоя после применения вертикально действующей нагрузки (80 Па), мм.

Пористость вспененных продуктов прогрева определяли по формуле (3) [24]:

$$\Pi = \left(1 - \frac{m \cdot V_0}{m_0 \cdot V}\right) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где m_0 – исходная масса образца; m – масса вспененного образца после термического воздействия; V_0 – исходный объем образца; V – объем вспененного образца после термического воздействия.

Огнезащитные свойства ОТВК определяли согласно ГОСТ 12.1.044–89¹ (п. 4.3) по характеристикам горючести: потере массы (Δm , %) и максимальному приращению температуры отходящих газов (ΔT_{max} , $^\circ\text{C}$), полученным при огневых испытаниях образцов размером 10×100 мм в установке «Керамическая труба».

Термоизолирующие свойства образца ОТВК оценивали по времени достижения температуры 500°C на необогреваемой стороне огнезащищенной металлической пластины в ходе лабораторных испытаний в сопоставлении с незащищенной пластиной. Металлическая пластина (исходная или с образцом) крепилась на внутренней стороне дверцы камеры электропечи. Для термоизоляции металлической пластины на ее поверхность наносили образец ОТВК в составе конструктивной огнезащиты. Результаты сопоставительных испытаний для исследуемых образцов представляли в виде зависимости температура–время с определением предела огнестойкости (в мин).

Для получения оптимизированного состава ОТВК с заданными свойствами варьировали соотношения основных компонентов в рецептуре исходного композита с применением регрессионной модели полного факторного эксперимента (ПФЭ) [25]. При этом варьируемыми факторами ПФЭ выбирали содержание (мас. %) основных компонентов ОТВК: САС – x_1 , ТРГ – x_2 , ГКС – x_3 , численные значения которых в рецептуре ОТВК, полученные экспериментально, следующие, мас. %: $x_1 = 40,2$; $x_2 = 13,3$; $x_3 = 46,5$. Для упрощения расчетов использовали двухфакторную модель эксперимента (для факторов x_1 и x_2), так как в составе рецептуры ОТВК численные значения факторов в сумме должны составлять 100 %, следовательно, $x_3 = 100 \% - x_1 - x_2$. Центром плана 1 полного факторного эксперимента была выбрана точка $\tilde{x} = (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2) = (40,2; 13,3)$.

¹ См.: Пожаровзрывоопасность веществ и материалов : ГОСТ 12.1.044-89. – Введен 01.01.1991. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 99 с.

Факторы варьировали на двух уровнях: $x_i = \tilde{x}_i \pm \Delta x_i$, $i = 1, 2$, где $\Delta x_1 = 5$, $\Delta x_2 = 6$, то есть $x_1 = 40,2 \pm 5$, $x_2 = 13,3 \pm 6$.

Изменения огнезащитных свойств композитов и физико-механических характеристик пенококов определялись четырьмя функциями отклика (y, w, q, z): y – потеря массы образца (Δm , %), w – максимальное приращение температуры ($\Delta T_{\max}$, °C), значения которых во время огневых испытаний согласно ГОСТ 12.1.044–89 для отнесения ОТВК к трудногорючим материалам должны быть менее 60 % и 60 °C соответственно; q – относительная деформация сжатия (ϵ , %) служила характеристикой механически прочных вспененных структур при $\epsilon < 10$ % на основании данных многочисленных экспериментов; z – коэффициент объемного вспенивания (K_V), оцениваемый по ГОСТ Р 12.3.047-2012¹, принимался удовлетворительным при $K_V \geq 10$.

Для описания методом ПФЭ зависимости характеристик горючести и физико-механических показателей от содержания компонентов ОТВК использовали регрессионную модель, описываемую в общем виде в натуральных переменных следующим уравнением регрессии:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i,j=1}^n a_{ij} x_i x_j, \quad (4)$$

где число факторов $n = 2$.

Преобразованное уравнение регрессии ПФЭ в кодированных переменных для двухфакторного случая [26]:

$$\hat{y}^* = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2, \quad (5)$$

где $b_0 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \bar{y}_k$, $b_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_{ik} \bar{y}_k$, $b_{12} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_{1k} X_{2k} \bar{y}_k$.

Матрица ПФЭ ($2^2 = N$) представлена в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Матрица ПФЭ двухфакторного эксперимента [25]

Table 1. Matrix of the 2-factor model of the full factorial experiment [25]

Содержание плана	Опыт	X_0	X_1	X_2	$X_1 X_2$	y
План ПФЭ (2^2)	1	1	1	1	1	y_1
	2	1	1	–1	–1	y_2
	3	1	–1	1	–1	y_3
	4	1	–1	–1	1	y_4

П р и м е ч а н и е. X_0 – вспомогательный фактор, необходимый для удобства записи формул.

Для каждой i -той точки плана при реализации ПФЭ проводили серию из трех испытаний. Экстремальные результаты испытаний считали нормальными и не исключали из выборки, если максимальное $U_{i\max}$ и минимальное $U_{i\min}$ отклонения не превышали предельного отклонения $U_{\text{пред}}$:

$$U_{i\max} = \frac{y_{i\max} - \bar{y}_i}{S_i} < U_{\text{пред}}, \quad U_{i\min} = \frac{\bar{y}_i - y_{i\min}}{S_i} < U_{\text{пред}}, \quad (6)$$

где $U_{\text{пред}}$ находили по ГОСТ 11.002–73². В качестве значения функции отклика принимали среднюю величину результатов серии, например $\bar{y}_i = (y_1 + y_2 + y_3) / 3$.

¹ См.: Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля : ГОСТ 12.3.047-2012. – Взамен ГОСТ 12.3.047-98 ; введен 01.01.2014. – М. : Изд-во стандартов, 1998. – 86 с.

² См.: Прикладная статистика. Правила оценки аномальности результатов наблюдений : ГОСТ 11.002-73. – Введ. 15.01.1973. – М. : Изд-во стандартов, 1976. – 24 с.

Определение дисперсий результатов экспериментов, проверку однородности дисперсий по критерию Кохрена, вычисление дисперсий воспроизводимости эксперимента S_y^2 осуществляли ранее описанным нами методом [23].

Далее с помощью критерия Стьюдента проверялась значимость полученных коэффициентов $b_0, b_1 \dots b_{12}$. При этом коэффициент b регрессии (5) считался значим [25], если удовлетворял условию $|b| > t_{кр} S_{\{b\}}$, в котором среднеквадратичное отклонение коэффициентов определяли по формуле $S_{\{b\}} = S_y / \sqrt{mN}$, а критическое значение критерия Стьюдента при числе степеней свободы $N(m-1) = 4 \cdot 2 = 8$ и уровне значимости $\alpha = 0,05$ составило $t_{кр} = 2,306$.

К уравнению регрессии в натуральных переменных для двухфакторного случая

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 \quad (7)$$

переходили после отбрасывания незначимых коэффициентов с помощью подстановки $X_i = (x_i - \tilde{x}_i) / \Delta x_i$, где $\tilde{x} = (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)$ – центр плана.

Далее, как и ранее [23], проводили проверку полученной модели на адекватность с помощью критерия Фишера [25]. В случае адекватности модели осуществляли поиск экстремумов, которые для построенной модели могли оказаться лишь в точках $(\tilde{x}_1 - \Delta x_1, \tilde{x}_2 + \Delta x_2)$, $(\tilde{x}_1 + \Delta x_1, \tilde{x}_2 + \Delta x_2)$, $(\tilde{x}_1 - \Delta x_1, \tilde{x}_2 - \Delta x_2)$ и $(\tilde{x}_1 + \Delta x_1, \tilde{x}_2 - \Delta x_2)$.

Результаты и их обсуждение. Перед ПФЭ для исходного ОТВК получены предварительные данные экспериментов по характеристикам горючести (данные шести огневых испытаний) и физико-механическим свойствам пенококса (значения функций y, w, q, z) и их усредненные значения: $y = 66,2; 65,1; 57,0; 62,0; 60,2; 61,8$; $\bar{y} = 62,1$ %; $w = 28; 54; 23; 51; 82; 57$; $\bar{w} = 49,2$ °C; $q = 10,2; 8,4; 9,4$; $\bar{q} = 9,3$ %; $z = 26,0; 25,6; 27,0$; $\bar{z} = 26,2$.

При этом установлено, что в рассматриваемых диапазонах изменений факторов образцы не удовлетворяли условиям ГОСТ 12.1.044-89 по потере массы, а также по единичным значениям ΔT_{max} и/или ϵ . После проведения ПФЭ на основании результатов испытаний ОТВК показано (табл. 2, планы 1–4), что в рассматриваемых диапазонах изменений факторов для некоторых образцов значения Δm и ΔT_{max} не удовлетворяли стандартным условиям (значения были больше 60 % и/или 60 °C), а согласно испытаниям механической прочности пенококса определяемый показатель относительной деформации сжатия не всегда соответствовал требуемому значению ($\epsilon < 10$ %). Кроме того, построенные поверхности функций отклика (y, w, q, z) имели значительную кривизну.

Для нахождения оптимального соотношения компонентов рецептуры ОТВК, увеличения огнестойкости композита при сохранении удовлетворительных физико-механических свойств пенококса проведены эксперименты для семи планов ПФЭ (см. табл. 2). Последующие за первым центры плана сдвигались в сторону уменьшения потери массы так, чтобы в новом плане использовалась часть точек предыдущего плана, для которых опыты уже проведены. Снижение потери массы проводили при одновременном снижении значения отклика системы по максимальному приращению температуры (ΔT_{max}) и с получением удовлетворительных значений по относительной деформации сжатия (ϵ) и коэффициенту объемного вспенивания (K_v) с учетом условий их варьирования.

Т а б л и ц а 2. Экспериментальные значения откликов системы при варьировании значений факторов ПФЭ (2²)

Table 2. Experimental values of the system responses when varying the values of the factors of the FFE (2²)

Данные	Опыт	Реальные значения факторов, мас. %			Значения откликов системы серии опытов			
		САС (x_1)	ТРГ (x_2)	ГКС (x_3)	$y_i / \bar{y}$ (Δm , %)	$w_i / \bar{w}$ ($\Delta T_{\max}$, °C)	$q_i / \bar{q}$ (ε, %)	$z_i / \bar{z}$ (K_p)
План 1 с центром в точке $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = (40,2; 13,3; 46,5)$ и $\Delta x_1 = 5, \Delta x_2 = 6$								
План ПФЭ (2^2)	1	45,2	19,3	35,5	64; 63,8; 64,1 / 64,0	66; 61; 47 / 58	24,3; 18,9; 23,1 / 22,1	37,7; 32,6; 21,1 / 30,5

Продолжение табл. 2

Данные	Опыт	Реальные значения факторов, мас. %			Значения откликов системы серии опытов			
		САС (x_1)	ТРГ (x_2)	ГКС (x_3)	$y_i / \bar{y}$ (Δm , %)	$w_i / \bar{w}$ ($\Delta T_{\max}$, °C)	$q_i / \bar{q}$ (ε , %)	$z_i / \bar{z}$ (K_p)
	2	45,2	7,3	47,5	66,9; 66,9; 65,9 / 66,6	54; 63; 59 / 58,7	9,1; 2,0; 1,0; / 4,0	11,5; 12,1; 10,0 / 11,2
	3	35,2	19,3	45,5	59,1; 57,5; 55,7 / 57,4	48; 42; 52 / 47,3	23,3; 26,5; 23,5 / 24,4	37,3; 31,6; 51,2 / 40,0
	4	35,2	7,3	57,5	59,7; 60; 62,1 / 60,6	53; 57; 63 / 57,7	1,8; 3,6; 2,6 / 2,6	11,1; 12,2; 12,3 / 11,9
Центр плана	5	40,2	13,3	46,5	66,2; 65,1; 57; 62; 60,2; 61,8 / 62,1	28; 54; 23; 51; 82; 57 / 49,2	10,2; 8,4; 9,4 / 9,3	26,0; 25,6; 27,0 / 26,2
План 2 с центром в точке $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = (37,7; 14,3; 48,0)$ и $\Delta x_1 = 2,5, \Delta x_2 = 1$								
План ПФЭ (2^3)	1	40,2	15,3	44,5	60,8; 59,4; 61,3 / 60,5	59; 52; 67 / 59,3	12,6; 22,6; 19,0 / 18,1	31,6; 37,3; 31,1 / 33,3
	2	40,2	13,3	46,5	66,2; 65,1; 57; 62; 60,2; 61,8 / 62,1	28; 54; 23; 51; 82; 57 / 49,2	10,2; 8,4; 9,4 / 9,3	26,0; 25,6; 27,0 / 26,2
	3	35,2	15,3	49,5	57,8; 57,6; 57,8 / 57,7	42; 61; 49 / 50,7	23,8; 16,2; 19,0 / 19,7	34,2; 35,3; 39,7 / 36,4
	4	35,2	13,3	51,5	54,3; 58,8; 58,3 / 57,1	42; 58; 60 / 53,3	9,4; 7,8; 14,3 / 10,5	27,9; 28,6; 35,7 / 30,7
План 3 с центром в точке $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = (37,7; 12,3; 50,0)$ и $\Delta x_1 = 2,5, \Delta x_2 = 1$								
План ПФЭ (2^3)	1	40,2	13,3	46,5	66,2; 65,1; 57; 62; 60,2; 61,8 / 62,1	28; 54; 23; 51; 82; 57 / 49,2	10,2; 8,4; 9,4 / 9,3	26,0; 25,6; 27,0 / 26,2
	2	40,2	11,3	48,5	64; 63,8; 64,8 / 64,2	65; 70; 66 / 67	9,7; 15,3; 12,3 / 12,4	21,7; 27,6; 21,2 / 23,5
	3	35,2	13,3	51,5	54,3; 58,8; 58,3 / 57,1	42; 58; 60 / 53,3	9,4; 7,8; 14,3 / 10,5	27,9; 28,6; 35,7 / 30,7
	4	35,2	11,3	53,5	59,1; 59; 60,2 / 59,4	49; 58; 49 / 52	10; 3,3; 10,5 / 7,9	21,1; 24,4; 22,8 / 22,7
План 4 с центром в точке $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = (32,7; 10,8; 56,5)$ и $\Delta x_1 = 2,5, \Delta x_2 = 0,5$								
План ПФЭ (2^3)	1	35,2	11,3	53,5	59,1; 59; 60,2 / 59,4	49; 58; 49 / 52,0	10; 3,3; 10,5 / 7,9	21,1; 24,4; 22,8 / 22,7
	2	35,2	10,3	54,5	61,2; 60,9; 61,0 / 61,0	54; 59; 61 / 58,0	7,2; 2; 6,3 / 5,2	21,9; 22,2; 21,2 / 21,8
	3	30,5	11,3	58,5	57,2; 56,7; 55,7 / 56,5	37; 28; 56 / 40,3	9,8; 3,1; 10,2 / 7,7	24,5; 21,8; 21,7 / 22,7
	4	30,5	10,3	59,5	55,7; 56,2; 54,1 / 55,3	47; 46; 47 / 46,7	2,6; 3,2; 11,3 / 5,7	18,6; 19,9; 13,7 / 17,4
План 5 с центром в точке $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = (32,7; 11,05; 56,25)$ и $\Delta x_1 = 0,84, \Delta x_2 = 0,25$								
План ПФЭ (2^3)	1	33,54	11,3	55,16	58,6; 58,2; 57,2 / 58	41; 41; 44 / 42	2,1; 1,6; 6,9 / 3,5	21,1; 20,9; 22,8 / 21,6
	2	33,54	10,8	55,66	57,1; 58,9; 59,6 / 58,5	53; 50; 37 / 46,7	2,7; 1,5; 3,6 / 2,6	23,8; 18,3; 18,9 / 20,3
	3	31,86	11,3	56,84	57,3; 56,8; 56,4 / 56,8	25; 38; 52 / 38,3	4,6; 7,3; 3,9 / 5,3	21,0; 16,9; 21,0 / 19,7
	4	31,86	10,8	57,34	52,9; 55,5; 55,9 / 54,8	33; 32; 55 / 40,0	3,4; 3,6; 4,5 / 3,8	22,0; 21,2; 20,1 / 21,1

Окончание табл. 2

Данные	Опыт	Реальные значения факторов, мас.%			Значения откликов системы серии опытов			
		САС (x_1)	ТРГ (x_2)	ГКС (x_3)	$y_i / \bar{y}$ (Δm , %)	$w_i / \bar{w}$ ($\Delta T_{\max}$, °C)	$q_i / \bar{q}$ (ε, %)	$z_i / \bar{z}$ (K_p)
План 6 с центром в точке $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = (26,0; 10,8; 63,2)$ и $\Delta x_1 = 1, \Delta x_2 = 0,5$								
План ПФЭ (2^3)	1	27,0	11,3	61,7	52,8; 52,5; 54,2 / 53,2	47; 34; 33 / 38,0	9,7; 3,8; 6 / 6,5	23; 24; 26,7 / 24,6
	2	27,0	10,3	62,7	53,6; 55,7; 55,5 / 54,9	33; 33; 37 / 34,3	3,8; 5,3; 2,3 / 3,8	23,4; 22,9; 24,5 / 23,6
	3	25,0	11,3	63,7	51,8; 53,7; 53,5 / 53,0	18; 35; 42 / 31,7	6; 6,4; 6,9 / 6,4	22,7; 25,3; 24,2 / 24,1
	4	25,0	10,3	64,7	52,7; 52,1; 51,7 / 52,2	33; 34; 30 / 32,3	6,1; 6,9; 11,4 / 8,1	25; 23,4; 26,5 / 25,0
План 7 с центром в точке $(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) = (26,0; 8,8; 65,2)$ и $\Delta x_1 = 1, \Delta x_2 = 0,5$								
План ПФЭ (2^3)	1	27,0	9,3	63,7	54,3; 54,4; 55,2 / 54,6	29; 32; 25 / 28,7	7,9; 4,6; 5,8 / 6,1	20,2; 21,2; 23,7 / 21,7
	2	27,0	8,3	64,7	55,1; 53,9; 54,6 / 54,5	35; 25; 37 / 32,3	1,8; 3,4; 1,9 / 2,4	14,0; 15,1; 14,6 / 14,6
	3	25,0	9,3	65,7	53,7; 53,1; 53,1 / 53,3	29; 26; 27 / 27,3	2,1; 4,3; 2,2 / 2,9	17,5; 17,0; 17,1 / 17,2
	4	25,0	8,3	66,7	52,7; 52,9; 52,6 / 52,7	23; 31; 27 / 27,0	7,2; 5,9; 2,8 / 5,3	16,5; 15,4; 14,5 / 15,5

ОТВК, полученные по результатам плана 7, полностью удовлетворяли требуемым значениям. Необходимо отметить, что были предприняты попытки получения образцов ОТВК с еще более низким содержанием САС (20 %) и ТРГ (7 %), в результате которых выявлено нарушение требования к композиционному материалу по эластичности на изгиб – при испытании по ГОСТ 6806-73¹ происходило растрескивание материала в месте изгиба, а для продуктов его прогрева наблюдалось резкое снижение объемного вспенивания.

Найдена адекватная регрессионная модель, позволяющая определить оптимальный рецептурный состав ОТВК. Уравнения регрессии в кодированных переменных после обработки результатов ПФЭ (план 7) следующие:

$$\hat{y} = 53,8 + 0,7833X_1 + 0,1667X_2 - 0,1167X_1X_2, \quad (8.1)$$

$$\hat{w} = 28,8333 + 1,6667X_1 - 0,8333X_2 - X_1X_2, \quad (8.2)$$

$$\hat{q} = 4,1583 + 0,075X_1 + 0,325X_2 + 1,5417X_1X_2, \quad (8.3)$$

$$\hat{z} = 17,2367 + 0,895X_1 + 2,2033X_2 + 1,3483X_1X_2. \quad (8.4)$$

Дисперсии воспроизводимости опытов 1–4 плана 7 составили $S_{\{w\}}^2 = 18$, $S_{\{y\}}^2 = 0,19$, $S_{\{q\}}^2 = 2,56$, $S_{\{z\}}^2 = 1,14$. При этом дисперсия воспроизводимости $S_{\{w\}}^2$ хотя и принимает большое значение, однако оно значительно меньше по сравнению с аналогичной величиной первого эксперимента ($S_{\{w\}}^2 = 42$). Результаты расчета дисперсий по уравнению (7) и оценки значимости коэффициентов регрессии представлены в табл. 3.

¹ См.: Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе : ГОСТ 6806-73. – Введен 01.07.1974 ; переизд.: апрель 1988 г. – М: Изд-во стандартов, 1988. – 6 с.

Т а б л и ц а 3. Результаты оценки значимости коэффициентов регрессии

T a b l e 3. Results of assessing the significance of regression coefficients

Коэффициенты регрессии	b_0	b_1	b_2	b_{12}
Функция отклика потери массы y (Δm , %)				
b_i	53,8	0,7833	0,1667	–0,11667
$S_{\{b\}} = 0,125$	$t_{кр} S_{\{b\}} = 2,306 \cdot 0,125 = 0,28825$			
Значимость* (при $ b > t_{кр} S_{\{b\}}$)	+	+	–	–
Функция отклика максимального приращения температуры w (ΔT , °C)				
b_i	28,8333	0,1667	–0,8333	–1
$S_{\{b\}} = 1,2247$	$t_{кр} S_{\{b\}} = 2,306 \cdot 1,2247 = 2,8242$			
Значимость* (при $ b > t_{кр} S_{\{b\}}$)	+	–	–	–
Функция отклика относительной деформации сжатия q (ϵ , %)				
b_i	4,1583	0,0175	0,325	1,15417
$S_{\{b\}} = 0,4620$	$t_{кр} S_{\{b\}} = 2,306 \cdot 0,4620 = 1,0654$			
Значимость* (при $ b > t_{кр} S_{\{b\}}$)	+	–	–	+
Функция отклика объемного коэффициента вспенивания z (K_V)				
b_i	17,2367	0,895	2,2033	1,3483
$S_{\{b\}} = 0,3085$	$t_{кр} S_{\{b\}} = 2,306 \cdot 0,3085 = 0,7114$			
Значимость* (при $ b > t_{кр} S_{\{b\}}$)	+	+	+	+

П р и м е ч а н и е. «+» и «–» – значимые и незначимые коэффициенты регрессии.

После отбрасывания незначимых коэффициентов и перехода к натуральным переменным получили:

$$y = 33,4333 + 0,7833x_1, \quad (9.1)$$

$$w = 28,8333, \quad (9.2)$$

$$q = 709,63 - 27,1333x_1 - 80,1667x_2 + 3,0833x_1x_2, \quad (9.3)$$

$$z = 572,19 - 22,836x_1 - 65,707x_2 + 2,6967x_1x_2. \quad (9.4)$$

Отметим, что для q незначимые коэффициенты b_1 и b_2 при переходе к натуральным переменным преобразовались в ненулевые a_1 и a_2 . Проверка моделей (9.1)–(9.4) с помощью критерия Фишера показала их адекватность при уровне значимости $p = 0,05$. При этом дисперсии адекватности регрессий $S_{ад}^2 = \frac{m}{N-l} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$, где l – число значимых коэффициентов уравнения регрессии, составили:

$$S_{ад}^2(y) = \frac{3}{4-2} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \approx 0,25, \quad (10.1)$$

$$S_{ад}^2(w) = \frac{3}{4-1} \sum_{i=1}^N (\hat{w}_i - \bar{w}_i)^2 \approx 17,89, \quad (10.2)$$

$$S_{\text{ад}}^2(q) = \frac{3}{4-2} \sum_{i=1}^N (\hat{q}_i - \bar{q})^2 \approx 0,67. \quad (10.3)$$

Составленные отношения дисперсий адекватности к дисперсиям воспроизводимости удовлетворяют критерию Фишера:

$$F_{\text{расч}} = 0,25 : 0,19 \approx 1,32 < 4,46 = F_{0,95}(2;8) \text{ для } y, \quad (11.1)$$

$$F_{\text{расч}} = 17,89 : 18 \approx 0,99 < 4,07 = F_{0,95}(3;8) \text{ для } w, \quad (11.2)$$

$$F_{\text{расч}} = 0,67 : 2,56 \approx 0,26 < 4,46 = F_{0,95}(2;8) \text{ для } q. \quad (11.3)$$

Для показателя z обнаружено, что число степеней свободы дисперсии адекватности $f_{\text{ад}} = 0$, из чего следует, что все коэффициенты значимы, план насыщенный, поэтому проверка адекватности модели по Фишеру не требовалась.

Исследование функций y (9.1), q (9.3), z (9.4) показало следующее (рис. 1): наименьшее значение y принимает на прямой $x_1 = \tilde{x}_1 - \Delta x_1 = 25,0$ (рис. 1, *a*), причем $y(25,0) = 53,02$; для q минимальное значение оказалось в двух вершинах границы области изменения факторов x_1 и x_2 (рис. 1, *b*) – в точках $(25,0; 9,3)$ и $(27,0; 8,3)$ $q_{\min} = 2,62$; функция z принимает наибольшее значение в вершине границы области изменения факторов x_1 и x_2 (рис. 1, *c*) – в точке $(27,0; 9,3)$ $z_{\max} = 21,68$. Поверхности функций отклика, построенные по результатам ПФЭ плана 7 (рис. 1, *a–d*), представляют собой горизонтальную и наклонную плоскости (функции $w = \Delta T_{\max}$ и $y = \Delta m$), тогда

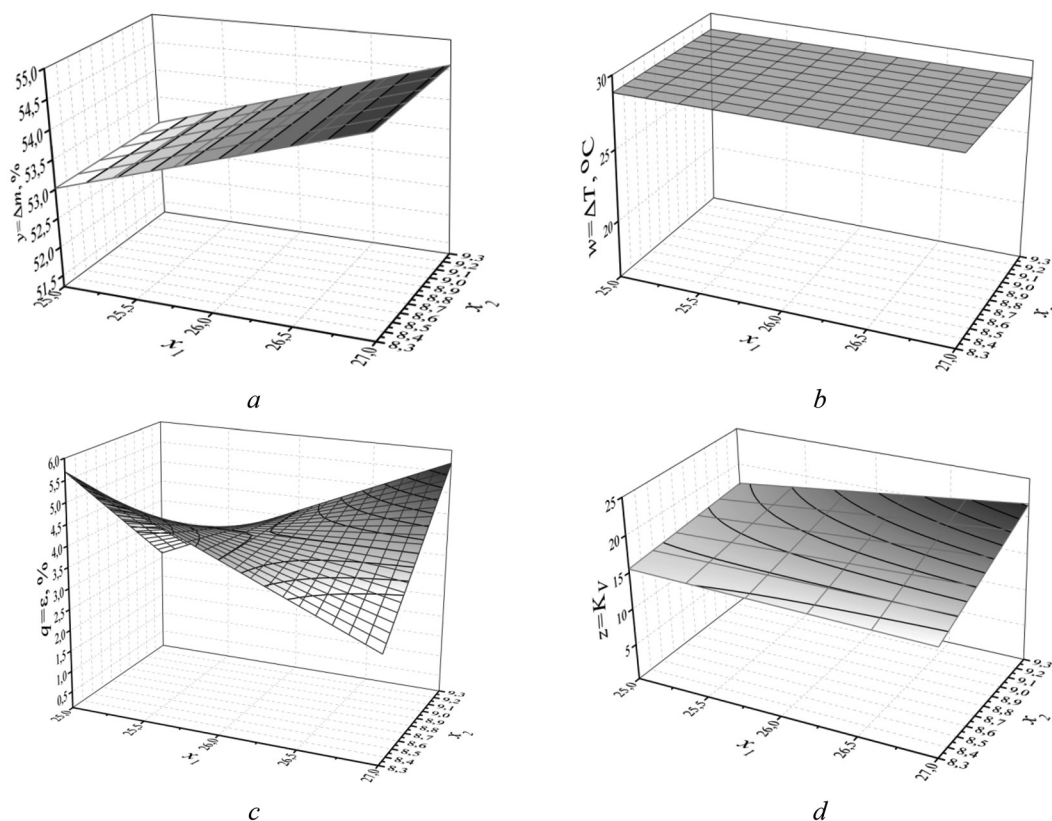


Рис. 1. Поверхности, построенные по уравнениям регрессий ПФЭ (план 7) в натуральных переменных для: *a* – потери массы; *b* – максимального приращения температуры; *c* – относительной деформации сжатия; *d* – коэффициента объемного вспенивания (использованы данные табл. 2, рассчитанные в программе Excel)

Fig. 1. Surfaces constructed using regression equations in natural variables of the FFE (plan 7) for: *a* – mass loss; *b* – maximum temperature increment; *c* – relative compression deformation; *d* – coefficient of volumetric foaming (data from Table 2, calculated in Excel)

как для функций $q = \varepsilon$ и $z = K_V$ все данные в зависимости от содержания САС (x_1) и ТРГ (x_2) графически изображены в более сложной форме.

Следовательно, с использованием метода математического планирования эксперимента установлены ряд рецептур ОТВК, удовлетворяющих принятым начальным условиям в диапазоне содержания основных компонентов, мас.%, а именно: САС : ТРГ : ГКС = (25,0... 27,0) : (8,3... 9,3) : (63,7... 66,7). Для дальнейших исследований отобран рецептурный состав ОТВК 7.3 (см. табл. 2, ОТВК 3 из плана 7), при котором эластичный на изгиб композиционный материал проявляет оптимальные характеристики по огнестойкости, механической прочности пенококса и удовлетворительную вспенивающую способность продуктов прогрева. Содержание основных компонентов в рецептуре отобранного оптимизированного композита следующее: 25,0 % САС, 9,3 % ТРГ и 65,7 % ГКС.

Далее проведены поисковые испытания термоизолирующих свойств ОТВК 7.3 в электропечи в широком температурном интервале от 30 до 800 °С, реализующемся в условиях сертификационных огневых испытаний. Одновременно в сопоставительном плане исследованы термические свойства оптимизированного и базового композитов (рис. 2, табл. 3) в том же интервале температур с определением физико-механических свойств их пенококса (табл. 4) при следующих температурах: 300 °С – начало вспенивания, 500 °С – достижение максимальной высоты вспенивания продуктов прогрева и 800 °С – начало интенсивного выгорания карбонизованного остатка.

Согласно комплексному термическому анализу (см. рис. 2, *a–c*) в температурном интервале 300–800 °С термодеструкция ОТВК 7.3 характеризуется по сравнению с ОТВК 1 снижением высоты максимального экзотермического эффекта (см. рис. 2, *a*, ДСК-кривая), меньшим (в 1,6 раза) показателем суммарного тепловыделения (см. табл. 4), а также более низкими показателями по общей потере массы и скорости потери массы (см. рис. 2, *b, c*, кривые ТГ и ДТГ). Полученные данные свидетельствуют о более высокой термостойкости композита ОТВК 7.3 по сравнению с исходным.

Данные о физико-механических свойствах обоих исследуемых композитов (табл. 5) свидетельствуют, что более эффективный ОТВК 7.3, по сравнению с ОТВК 1, характеризуется лучшими

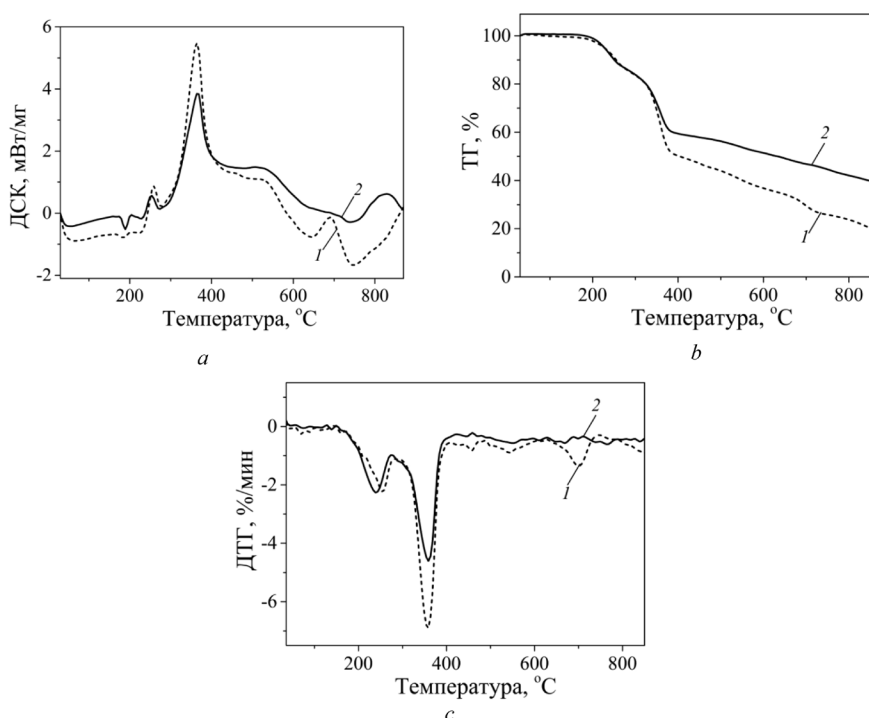


Рис. 2. Данные комплексного термического анализа: ДСК (*a*), ТГ (*b*), ДТГ (*c*) для: 1 – исходного ОТВК 1; 2 – оптимизированного ОТВК 7.3

Fig. 2. Data of complex thermal analysis (DSC (*a*), TG (*b*), DTG (*c*)) for: 1 – initial FRTC 1; 2 – optimized FRTC 7.3

(в 2,1 раза) показателями механической прочности пенококса и меньшей (в 2,5 раза) скоростью снижения показателя объемного вспенивания в высокотемпературной области (500–800 °С). В этих же условиях в случае ОТВК 7.3 в отличие от ОТВК 1 зафиксированы большие значения остаточного содержания пенококса и его плотности при сопоставимой пористости (П, %), а по внешнему виду карбонизированный остаток сформирован более компактно, с четкими контурами, без трещин.

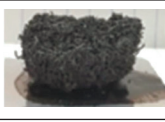
Таблица 4. Результаты ДСК- и ТГ-анализов для ОТВК 1 и ОТВК 7.3

Table 4. Results of DSC and TG for FRTC 1 and FRTC 7.3

ОТВК	ДСК				ТГ	
	ΣQ , Дж/г (30–800, °С)	$T_{\text{эндо-эф.}}$, °С	$T_{\text{тах экзо-эф.}}$, °С	$h_{\text{тах экзо-эф.}}$, мВт/мг	$\Delta m_{\text{тах.}}^{\text{г}}$, % (T , °С)	$m_{\text{общ.}}^{\text{г}}$, %
ОТВК 1	6039	185,4	364	6,22	33,77 (277–410)	76,2
ОТВК 7.3	3791	189,5	366	4,00	27,37 (277–415)	57,9

Таблица 5. Физико-механические свойства и внешний вид пенококсов базового и оптимизированного ОТВК в широком интервале температур

Table 5. Physical and mechanical properties and appearance of foam cokes of the basic and optimized FRTC in a wide temperature range

Обозначение ОТВК	T , °С	Физико-механические свойства и внешний вид пенококсов				
		ε , %	K_V	Остаточное содержание, %	ρ , г/см ³ (П, %)	Внешний вид
Исходный ОТВК 1	300	0*	2*	92,9	0,3692 (53,7)	
	500	9,3	26,2	40,9	0,0157 (98,1)	
	800	31,1	16,2	28,6	0,0113 (98,6)	
ОТВК 7.3	300	1,4	4,2	89,9	0,1874 (78,8)	
	500	2,9	17,2	51,3	0,0264 (97,0)	
	800	14,6	13,4	38,9	0,0276 (97,1)	

* – образец оплавлен.

На основании полученных в исследуемом температурном интервале улучшенных характеристик ОТВК 7.3 по огнестойкости, термическим свойствам, механической прочности пенококса и удовлетворительном вспенивании предположено, что оптимизированный композит проявит также высокую термоизолирующую эффективность. Термоизолирующие свойства исследуемых ОТВК 7.3 и ОТВК 1 представлены на рис. 3.

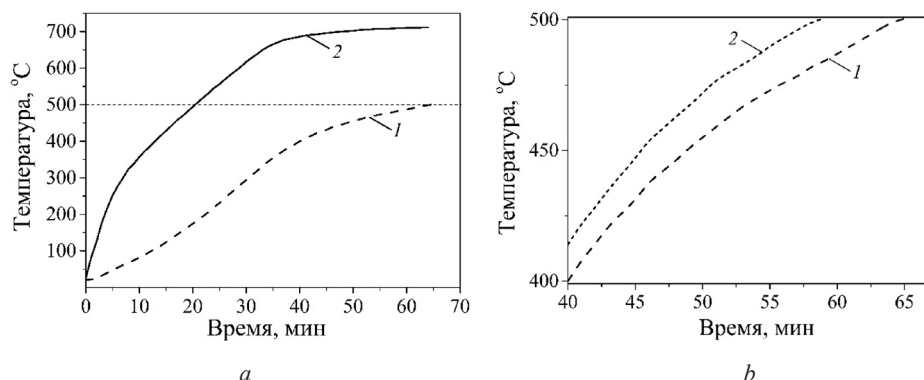


Рис. 3. Зависимость температура–время на необогреваемой поверхности металлической пластины для:
 а – огнезащищенной ОТВК 7.3 (1) и исходной металлической пластины (2);
 б – пластин, огнезащищенных ОТВК 7.3 (1), ОТВК 1 (2)

Fig. 3. Temperature vs. time dependence on the unheated surface of a metal plate for:
 а – fire-protected FRTC 7.3 (1) and the original metal plate (2); б – plates fire-protected with FTFC 7.3 (1), FRTC 1 (2).

При анализе зависимости температура–время, построенной по результатам испытаний термоизолирующих свойств ОТВК 7.3 по сравнению с пластиной без термозащиты (рис. 3, а), установлено, что время достижения критической температуры (предел огнестойкости), при которой металл теряет механическую прочность (500 °C), для образца в присутствии ОТВК 7.3 составляло больше часа (64 мин), тогда как для пластины без термозащиты ~20 мин. Необходимо отметить, что образец в присутствии оптимизированного композита по сравнению с образцом с ОТВК 1 эффективнее замедляет рост температуры на необогреваемой поверхности металлической пластины (рис. 3, б): например, на 40-й минуте испытания разрыв в температурах составлял 13 °C, на 55-й – более 20 °C.

Полученные экспериментальные данные по оптимизации рецептурного состава огнезащитного стирол-акрилового композита согласуются с ранее опубликованными результатами математического планирования эксперимента для композита на основе термопластичного этиленвинилацетатного связующего [23]: в обоих случаях усилению огне-термозащитных свойств способствовало варьирование факторов в сторону увеличения содержания в улучшенных рецептурах азот-фосфорсодержащего компонента, а также образование механически устойчивых в широком интервале температур (от 300 до 800 °C) пенококсовых структур.

Выводы. Методом математического планирования эксперимента проведена оптимизация рецептурного состава термовспениваемого композита на основе водно-дисперсионного стирол-акрилового связующего, в результате чего улучшены его огнестойкие свойства и одновременно усилены физико-механические характеристики продуктов прогрева.

На основе адекватной регрессионной модели полного факторного эксперимента определены соотношения компонентов в рецептуре оптимизированного ОТВК. Построены поверхности функций откликов, влияющих на огнестойкость композита, – потери массы, максимального приращения температуры, объемного вспенивания и относительной деформации сжатия пенококсового остатка.

Для оптимизированного композита по сравнению с исходным в широком интервале температур (300–800 °C) установлена более высокая термостойкость и лучшая прочность пенококсов при удовлетворительном вспенивании, что наряду с оптимальными огнестойкими свойствами оказало существенное влияние на увеличение его термоизолирующей эффективности.

Список использованных источников

1. Мельдер, Е. В. Эффективность комбинации интумесцентных покрытий для огнезащиты стальных конструкций / Е. В. Мельдер, А. Б. Сивенков // Технологии техносферной безопасности. – 2022. – № 1 (95). – С. 49–65. <https://doi.org/10.25257/TTS.2022.1.95.49-65>
2. Improving the fire-retardant performance of industrial reactive coatings for steel building structures / L. Vakhitova, K. Kalafat, R. Vakhitov, V. Drizhd // Heliyon. – 2024. – Vol. 10, № 4. – Art. e34729. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34729>

3. Current Advances in Flame-Retardant Performance of Tunnel Intumescent Fireproof Coatings: A Review / G. Tang, C. Shang, Y. Qin, J. Lai // *Coatings*. – 2025. – Vol. 15, № 1. – P. 1–33. <https://doi.org/10.3390/coatings15010099>
4. Гаращенко, А. Н. Способы и средства обеспечения требуемых показателей пожаробезопасности конструкций из полимерных композитов (обзор) / А. Н. Гаращенко, А. А. Берлин, А. А. Кульков // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2019. – Т. 28, № 2. – С. 9–30. <https://doi.org/10.18322/pvb/2019.28.02.9-30>
5. Intumescent compounds for fireproofing of polymer pipelines / V. V. Bogdanova, O. I. Kobets, O. N. Buraya [et al.] // *Magazine of Civil Engineering*. – 2022. – № 8. – Art. 11607. <https://doi.org/10.34910/MCE.116.7>
6. Novak, S. Thermal state of steel structures with a combined fire protection system under conditions of fire exposure / S. Novak, V. Drizhd, O. Dobrostan // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2020. – Vol. 3, № 10. – P. 17–25. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206373>
7. Waterborne Intumescent Fire Retardant Polymer Composite Coatings: A Review / Y. Li, C. F. Cao, Z. Y. Chen [et al.] // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, № 16. – Art. 2353. <https://doi.org/10.3390/polym16162353>
8. Zubielewicz, M. Trends in the development of intumescent paints for the protection of steel structures and new related with them expectations / M. Zubielewicz, E. Langer, A. Królikowska // *Ochrona przed Korozją*. – 2021. – № 7. – P. 212–220. <https://doi.org/10.15199/40.2021.7.1>
9. Effect of binder on performance of intumescent coatings / J. T. Pimenta, C. Goncalves, L. Hiliou [et al.] // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2015. – Vol. 13. – P. 227–238. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9737-5>
10. Definition of the thermal and fire-protective properties of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites / V. Bessarabov, N. Taran, G. Zagoriy, L. Vakhitova // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2019. – Vol. 1, № 6. – P. 13–20. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.154676>
11. Flame Retardant Coatings: Additives, Binders, and Fillers / M. M. S. M. Sabee, Z. Itam, S. Beddu [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, № 14. – P. 2911–2944. <https://doi.org/10.3390/polym14142911>
12. Dong, F. Smoke Suppression Properties of Fe₂O₃ on Intumescent Fire-Retardant Coatings of Styrene–Acrylic Emulsion / F. Dong, Q. Song, L. Ma // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14, № 7. – P. 850–863. <https://doi.org/10.3390/coatings14070850>
13. Влияние природы пленкообразующих агентов на термозащитные свойства вспениваемых композиций / В. В. Богданова, О. И. Кобец, О. Н. Бурая, А. Б. Перевозникова // *Горение и взрыв*. – 2022. – Т. 15, № 1. – С. 37–46. <https://doi.org/10.30826/CE22150105>
14. Diaconu, B. Fire Retardance Methods and Materials for Phase Change Materials: Performance, Integration Methods and Applications – A Literature Review / B. Diaconu, M. Cruceru, L. Anghelescu // *Fire*. – 2023. – Vol. 6, № 5. – Art. 175. <https://doi.org/10.3390/fire6050175>
15. Богданова, В. В. Влияние каркасообразующих добавок на горючесть, термические свойства и механическую прочность продуктов прогрева термовспениваемых композитов / В. В. Богданова, О. И. Кобец, А. Б. Перевозникова // *Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: Композит-2022 : сб. матер. – Энгельс, 2022. – С. 161–165.*
16. Mastalska-Popławska, J. Effect of Modified Halloysite/Expandable Graphite Addition on Thermal and Intumescent Properties of the Fire-Resistant Paints for Steel / J. Mastalska-Popławska // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 48. – P. 16087–16095. <https://doi.org/10.1007/s13369-023-07998-0>
17. Effect of Dolomite Clay on Thermal Performance and Char Morphology of Expandable Graphite Based Intumescent Fire Retardant Coatings / Q. F. Gillani, F. Ahmad, M. I. A. Mutalib [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 148. – P. 146–150. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.505>
18. Improved pyrolysis behavior of ammonium polyphosphate-melamine-expandable (APP-MEL-EG) intumescent fire retardant coating system using ceria and dolomite as additives for I-beam steel application / J. B. Zoleta, G. B. Itao, V. J. T. Resabal [et al.] // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 6, № 1. – Art. e03119. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03119>
19. Research progress of carbon-based materials in intumescent fire-retardant coatings: A review. / W. Zhan, Z. Xu, L. Chen [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2024. – Vol. 220. – Art. 113486. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113486>
20. Effect of the B : Zn : H₂O Molar Ratio on the Properties of Poly(Vinyl Acetate) and Zinc Borate-Based Intumescent Coating Materials Exposed to a Quasi-Real Cellulosic Fire / J. Łopinski, B. Schmidt, Y. Bai [et al.] // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, № 11. – P. 2542–2556. <https://doi.org/10.3390/polym12112542>
21. Lucherini, A. Modelling intumescent coatings for the fire protection of structural systems: a review / A. Lucherini, D. de Silva // *Journal of Structural Fire Engineering*. – 2024. – Vol. 15, № 4. – P. 483–507. <https://doi.org/10.1108/JSFE-10-2023-0038>
22. Кузнецова, Д. А. Многофакторная количественная оптимизация огнезащитной эффективности интумесцентных огнезащитных материалов / Д. А. Кузнецова, Н. В. Яшин, В. В. Авдеев // *Пожаровзрывобезопасность*. – 2024. – Т. 33, № 3. – С. 11–21. <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2024.33.03.11-21>
23. Оптимизация огнестойких и термоизолирующих свойств вспениваемых композитов с привлечением математического планирования эксперимента / В. В. Богданова, О. И. Кобец, А. С. Платонов, А. Б. Перевозникова // *Горение и взрыв*. – 2023. – Т. 16, № 3. – С. 62–72. <https://doi.org/10.30826/CE23160306>
24. Зверев, В. Г. Исследование свойств и огнезащитной эффективности вспучивающихся покрытий / В. Г. Зверев, А. В. Теплоухов, А. Ф. Цимбалюк // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2014. – Т. 57, № 8-2. – С. 148–153.
25. Володарский, Е. Т. Планирование и организация измерительного эксперимента / Е. Т. Володарский, Б. Н. Малиновский, Ю. М. Туз. – Киев : Вища школа, 1987. – 280 с.
26. Кононюк, А. Е. Основы научных исследований (Общая теория эксперимента) : в 4 кн. / А. Е. Кононюк. – Киев, 2011. – Кн. 2. – 452 с.

References

1. Mel'der E. V., Sivenkov A. B. Efficiency of a combination of intumescent coatings for fire protection of steel structures. *Technology of Technosphere Safety*, 2022, no. 1 (95), pp. 49–65 (in Russian). <https://doi.org/10.25257/TTS.2022.1.95.49-65>
2. Vakhitova L., Kalafat K., Vakhitov R., Drizhd V. Improving the fire-retardant performance of industrial reactive coatings for steel building structures. *Heliyon*, 2024, vol. 10, iss. 4, art. e34729. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34729>
3. Tang G., Shang C., Qin Y., Lai J. Current Advances in Flame-Retardant Performance of Tunnel Intumescent Fireproof Coatings: A Review. *Coatings*, 2025, vol. 15, no. 1, pp. 1–33. <https://doi.org/10.3390/coatings15010099>
4. Garashchenko A. N., Berlin A. A., Kul'kov A. A. Methods and means for providing required fire-safety indices of polymer composite structures. *Pozharovzryvbezopasnost' = Fire and Explosion Safety*, 2019, vol. 28, no. 2, pp. 9–30 (in Russian). <https://doi.org/10.18322/pvb/2019.28.02.9-30>
5. Bogdanova V. V., Kobets O. I., Buraya O. N., Ustinov A. A., Zybina O. A. Intumescent compounds for fireproofing of polymer pipelines. *Magazine of Civil Engineering*, 2022, no. 8, pp. 1–11. art. 11607. <https://doi.org/10.34910/MCE.116.7>
6. Novak S., Drizhd V., Dobrostan O. Thermal state of steel structures with a combined fire protection system under conditions of fire exposure. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, vol. 3, no. 10, pp. 17–25. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.206373>
7. Li Y., Cao C.-F., Chen Z.-Y., Liu S.-C., Bae J., Tang L.-C. Water-borne Intumescent Fire Retardant Polymer Composite Coatings: A Review. *Polymers*, 2024, vol. 16, iss. 16, art. 2353. <https://doi.org/10.3390/polym16162353>
8. Zubielewicz M., Langer E., Królikowska A. Trends in the development of intumescent paints for the protection of steel structures and new related with them expectations. *Ochrona przed Korozją [Corrosion Protection]*, 2021, no. 7, pp. 212–220. <https://doi.org/10.15199/40.2021.7.1>
9. Pimenta J. T., Goncalves C., Hiliou L., Coelho J. F. J., Magalhaes F. D. Effect of binder on performance of intumescent coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2015, vol. 13, pp. 227–238. <https://doi.org/10.1007/s11998-015-9737-5>
10. Bessarabov V., Taran N., Zagoriy G., Vakhitova L. Definition of the thermal and fire-protective properties of ethylene-vinyl acetate copolymer nanocomposites. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2019, vol. 1, no. 6, pp. 13–20. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.154676>
11. Sabee M. M. S. M., Itam Z., Beddu S., Zahari N. M., Kamal N. L. M., Mohamad D., Zulkepli N. A., Shafiq M. D., Hamid Z. A. A. Flame Retardant Coatings: Additives, Binders, and Fillers. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 14, pp. 2911–2944. <https://doi.org/10.3390/polym14142911>
12. Dong F., Song Q., Ma L. Smoke Suppression Properties of Fe₂O₃ on Intumescent Fire-Retardant Coatings of Styrene-Acrylic Emulsion. *Coatings*, 2024, vol. 14, no. 7, pp. 850–863. <https://doi.org/10.3390/coatings14070850>
13. Bogdanova V. V., Kobets O. I., Buraya O. N., Perevoznikova A. B. The influence of the nature of film-forming agents on the thermal protection properties of foamed compositions. *Goreniye i vzryv = Combustion and explosion*, 2022, vol. 15, no. 1, pp. 37–46 (in Russian). <https://doi.org/10.30826/CE22150105>
14. Diaconu B., Cruceru M., Anghelescu L. Fire Retardance Methods and Materials for Phase Change Materials: Performance, Integration Methods and Applications – A Literature Review. *Fire*, 2023, vol. 6, no. 5, art. 175. <https://doi.org/10.3390/fire6050175>
15. Bogdanova V. V., Kobets O. I., Perevoznikova A. B. The influence of frame-forming additives on the flammability, thermal properties and mechanical strength of the heating products of thermally foamed composites. *Perspektivnyye polimernyye kompozitsionnyye materialy. Al'ternativnyye tekhnologii. Pererabotka. Primeneniye. Ekologiya: Kompozit-2022 : sb. mater.* [Promising polymer composite materials. Alternative technologies. Processing. Application. Ecology: Composite-2022 : collection of materials]. Engels, 2022, pp. 161–165 (in Russian).
16. Mastalska-Popławska J. Effect of Modified Halloysite/Expandable Graphite Addition on Thermal and Intumescent Properties of the Fire-Resistant Paints for Steel. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2023, vol. 48, pp. 16087–16095. <https://doi.org/10.1007/s13369-023-07998-0>
17. Gillani Q. F., Ahmad F., Mutalib M. I. A., Melor P. S., Ullah S., Arogundade A. Effect of Dolomite Clay on Thermal Performance and Char Morphology of Expandable Graphite Based Intumescent Fire Retardant Coatings. *Procedia Engineering*, 2016, vol. 148, pp. 146–150. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.505>
18. Zoleta J. B., Itao G. B., Resabal V. J. T., Lubguban A. A., Corpuz R. D., Ito M., Hiroyoshi N., Tabelin C. B. Improved pyrolysis behavior of ammonium polyphosphate-melamine-expandable (APP-MEL-EG) intumescent fire retardant coating system using ceria and dolomite as additives for I-beam steel application. *Heliyon*, 2019, vol. 6, iss. 1, art. e03119. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e03119>
19. Zhan W., Xu Z., Chen L., Li L., Kong Q., Chen M., Zhang Q., Jiang J. Research progress of carbon-based materials in intumescent fire-retardant coatings: A review. *European Polymer Journal*, 2024, vol. 220, art. 113486. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113486>
20. Łopinski J., Schmidt B., Bai Y., Kowalczyk K. Effect of the B : Zn : H₂O Molar Ratio on the Properties of Poly(Vinyl Acetate) and Zinc Borate-Based Intumescent Coating Materials Exposed to a Quasi-Real Cellulosic Fire. *Polymers*, 2020, vol. 12, iss. 11, pp. 2542–2556. <https://doi.org/10.3390/polym12112542>
21. Lucherini A., de Silva D. Modelling intumescent coatings for the fire protection of structural systems: a review. *Journal of Structural Fire Engineering*, 2024, vol. 15, no. 4, pp. 483–507. <https://doi.org/10.1108/JSFE-10-2023-0038>
22. Kuznetsova D. A., Yashin N. V., Avdeyev V. V. Multifactorial quantitative optimization of fire protection efficiency of intumescent fire protection materials. *Pozharovzryvbezopasnost' = Fire and Explosion Safety*, 2024, vol. 33, no. 3, pp. 11–21 (in Russian). <https://doi.org/10.22227/0869-7493.2024.33.03.11-21>

23. Bogdanova V. V., Kobets O. I., Platonov A. S., Perevoznikova A. B. *Optimization of fire-resistant and thermal insulation properties of foamed composites using mathematical planning of experiments*. *Goreniye i vzryv = Combustion and explosion*, 2023, vol. 16, no. 3, pp. 62–72 (in Russian). <https://doi.org/10.30826/CE23160306>
24. Zverev V. G., Teploukhov A. V., Tsimbalyuk A. F. Study of the properties and fire protection efficiency of intumescent coatings. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika [News of Higher Education Institutions. Physics]*, 2014, vol. 57, no. 8-2, pp. 148–153 (in Russian).
25. Volodarskiy E. T., Malinovskiy B. N., Tuz Yu. M. *Planning and organizing a measurement experiment*. Kiev, Vishha shkola Publ., 1987. 280 p. (in Russian).
26. Kononyuk A. E. *Fundamentals of Scientific Research (General Theory of Experiment)*. Book. 2. Kyiv, 2011. 452 p. (in Russian).

Информация об авторах

Богданова Валентина Владимировна – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bogdanova@bsu.by; <https://orcid.org/0000-0002-8557-9925>.

Кобец Ольга Игоревна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kobetsoi@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6702-7430>

Платонов Александр Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Университет гражданской защиты Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь (ул. Машиностроителей, 25, 220118, Минск, Беларусь). E-mail: alexpltn@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5463-6029>

ПЕРЕВОЗНИКОВА Анна Борисовна – аспирант. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.b.perevoznikova@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0002-6553-4399>

Бурая Оксана Николаевна – научный сотрудник. Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ (ул. Ленинградская, 14, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: 727989erucamide@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6241-1281>

Information about the authors

Bogdanova Valentina V. – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Research Institute for Physical Chemical Problems of BSU (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bogdanova@bsu.by; <https://orcid.org/0000-0002-8557-9925>

Kobets Olga I. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of BSU (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kobetsoi@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6702-7430>

Platonov Aleksandr S. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Leading Researcher. University of Civil Protection of the Ministry for Emergency Situations of Belarus (25, Mashinostroiteley Str., 220118, Minsk, Belarus). E-mail: alexpltn@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5463-6029>

Perevoznikova Anna B. – Postgraduate Student. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.b.perevoznikova@gmail.com; <https://orcid.org/0009-0002-6553-4399>

Buraya Oksana N. – Researcher. Research Institute for Physical Chemical Problems of BSU (14, Leningradskaya Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 727989erucamide@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-6241-1281>

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
INORGANIC CHEMISTRYУДК 541.123.3
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-286-293>Поступила в редакцию 05.07.2023
Received 05.07.2023**Ф. Э. Умиров¹, О. Б. Дормешкин², Г. Р. Номозова¹, С. Ш. Шарипов¹, С. Х. Кенжаева²**¹Навоийский государственный горно-технологический университет, Навои, Узбекистан²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИТЕРМ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ
СИСТЕМЫ ГИПОХЛОРИТ НАТРИЯ–ХЛОРИД КАЛИЯ–ВОДА**

Аннотация. Представлены результаты изучения растворимости компонентов системы гипохлорит натрия–хлорид калия–вода в диапазонах температур от –22,8 до 60,0 °С с использованием визуально-политермического метода. На диаграмме растворимости, построенной по экспериментальным данным, разграничены поля кристаллизации льда, $\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, KCl ; $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaClO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, а также нового соединения – KClO_3 . Указанные поля сходятся в пяти тройных невариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз. Для указанных фигуративных точек определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации. В результате изучения системы хлорид калия–гипохлорит натрия–вода установлено образование хлората калия, который выделен индивидуально и идентифицирован методами химического и физико-химического анализа. Определены температурные и концентрационные пределы выделения KClO_3 . Образующееся путем взаимодействия исходных компонентов соединение KClO_3 менее растворимо в данной системе относительно других его компонентов и поле его кристаллизации занимает значительную часть диаграммы. Результаты являются теоретической основой создания технологии получения хлората калия с использованием техногенных отходов химического производства.

Ключевые слова: хлорат калия, политермический метод, трехкомпонентная система, диаграмма растворимости, поле кристаллизации, техногенный отход, гипохлорит натрия, хлорид калия

Для цитирования. Исследование политерм растворимости компонентов системы гипохлорит–хлорид калия–вода / Ф. Э. Умиров, О. Б. Дормешкин, Г. Р. Номозова [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 286–293. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-286-293>

F. E. Umirov¹, O. B. Dormeshkin², G. R. Nomozova¹, S. Sh. Sharipov¹, S. K. Kenjayeva²¹Navoi State University of Mining and Technology, Navoi, Uzbekistan²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus**INVESTIGATION OF POLYTHERM SOLUBILITY OF SYSTEM COMPONENTS
SODIUM HYPOCHLORITE–POTASSIUM CHLORIDE–WATER**

Abstract. The results of studying the solubility in the system of sodium hypochlorite–potassium chloride–water in the temperature ranges from –22.8 to 60.0 °C using the visual-polythermal method are presented. On the solubility diagram constructed from experimental data, the fields of ice crystallization, $\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, KCl are delineated; $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaClO} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, as well as KClO_3 . These fields converge at five triple invariant points of coexistence of three different solid phases. For these figurative points, the compositions of the equilibrium solution and the corresponding crystallization temperatures are determined. As a result of the study of the potassium chloride–sodium hypochlorite–water system, the formation of a new compound – potassium chlorate was established, which was identified by chemical and physicochemical analytical methods. The temperature and concentration limits of KClO_3 release were determined. The compound KClO_3 formed by the interaction of the initial components is less soluble in this system relative to its other components and the field of its crystallization occupies a significant part of the diagram. The results will serve as the theoretical basis for the creation of a new technology for the production of potassium chlorate using industrial wastes from chemical production.

Keywords: potassium chlorate, polythermal method, three-component system, solubility diagram, crystallization field, industrial wastes, sodium hypochlorite, potassium chloride

For citations. Umirov F. E., Dormeshkin O. B., Nomozova G. R., Sharipov S. Sh., Kenjayeva S. K. Investigation of polytherm solubility of system components sodium hypochlorite–potassium chloride–water. *Vesti Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk* = *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 286–293 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-286-293>

Введение. Одним из главных направлений развития химического комплекса Республики Узбекистан является освоение и вовлечение в промышленную переработку огромных запасов минеральных ресурсов, их комплексное использование и создание конкурентоспособных импортозамещающих продуктов на базе местных сырьевых ресурсов, а также создание новых видов химической продукции для успешного развития экономического сектора страны [1–5].

К важнейшим химическим продуктам относятся хлораты калия, натрия, магния и кальция, потребность в которых растет вследствие их применения как промежуточного продукта при создании многих видов продукции для различных отраслей народного хозяйства [6–10]. Хлорат калия (бертолетова соль) является одним из наиболее распространенных окислителей и широко применяется в качестве одной из основных составляющих в производстве спичечной, анилиноокрасочной и фармацевтической продукции, пестицидов взрывчатых веществ и пиротехнике, а также для травления металлов, получения кислорода, в деревообрабатывающей и химической промышленности [10–13]. Причина популярности этой соли – невысокая стоимость и доступность.

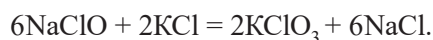
Однако, несмотря на высокую востребованность со стороны отечественных потребителей и наличие значительных запасов сырьевых ресурсов для производства хлората калия, до настоящего времени ни одно химическое предприятие республики его не выпускает.

Как известно, при производстве каустической соды в АО «Навоиазот» образуется в год 10 000 т гипохлорита натрия, более 20 000 т хлора и больше 12 000 т хлороводорода. В настоящее время это вторичное сырье используется не в полном объеме. Организация его переработки с получением хлората калия позволит одновременно решить экологическую проблему и получить дешевую продукцию на основе техногенных отходов производства каустической соды [14–17].

Необходимо отметить, что данная задача актуальна не только для Узбекистана, но и для других стран, имеющих аналогичные производства калийсодержащих продуктов. Так, в Республике Беларусь (ОАО «Беларуськалий») в качестве техногенного отхода образуется значительное количество гипохлорита натрия (до 10 000 т в год с содержанием основного вещества 15–17 %).

Современные методы получения хлората калия заключаются в термическом разложении гипохлоритов либо электролизе растворов хлоридов натрия [18–21]. Основным фактором, обеспечивающим высокую скорость образования хлората из гипохлорита, являются значения pH среды, близкие к нейтральным. В отличие от прежних взглядов, согласно которым стремились создать кислую среду, последующими исследованиями установлено, что максимальная скорость образования хлората наблюдается при pH раствора 7–7,4 [11]. Для производства бертолетовой соли применяются также каустический и содовый методы. Отметим, что хлорат калия можно получить хлорированием MgO , ZnO , K_2CO_3 , CaCO_3 .

В основе технологии получения хлората калия на большинстве предприятий выступает процесс обменного разложения гипохлорита натрия с твердым хлористым калием:



Проведение вышеуказанной обменной реакции имеет множество преимуществ, особенно если хлористый калий загрязнен примесями [22], в связи с чем получение хлората калия конверсионным методом, по нашему мнению, является наиболее целесообразным направлением переработки крупнотоннажного отхода производства каустической соды – гипохлорита натрия.

В основе технологического процесса лежат химические и физико-химические превращения в многокомпонентной водно-солевой системе $\text{NaClO}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ в широком температурном интервале. Однако, как показал анализ литературы [14–16], системные данные по растворимости в указанной системе и взаимодействию между хлоридом калия и гипохлоритом натрия при их совместном присутствии в водных растворах в широком интервале варьирования температур и концентраций компонентов, которые могли являться основой разработки технологии, отсутствуют.

В связи с изложенным целью исследования явилось изучение растворимости в системе $\text{NaClO}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ визуально-политермическим методом в широком интервале температур от $-22,8$ до $60,0$ °C.

Методика эксперимента и методы исследования. Изучение растворимости в многокомпонентной водно-солевой системе $\text{NaClO}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ в указанном выше интервале температур

с целью обоснования процесса получения хлората калия на ее основе проводили по общепринятым методикам, согласно которым для получения достаточно полной картины состояния водно-солевой системы при заданной температуре необходимо определить состав растворов в эвтонических точках исследуемой системы при этой температуре [23, 24].

Эксперименты выполняли на установке, представляющей собой герметичный реактор с перемешивающим устройством, термостатируемый при заданной температуре. Поддержание температурного режима осуществляли с использованием термостата жидкостного модели 50К-15/0.05 (Беларусь). Точность регулирования – $\pm 0,05$ °C. В ходе исследований использовали хлорид калия и гипохлорит натрия марки «х. ч.». Для получения достоверных результатов процесс проводили параллельно. Оценку погрешности устанавливали путем составления баланса количества молей катионов и анионов в жидкой фазе. Разность между суммой анионов и катионов не превышала 0,7–4 %.

Для определения количественных характеристик жидкую и твердую фазы анализировали на содержание хлорид-иона, калия и натрия стандартными методами. Содержание калия и натрия выявляли методом пламенной фотометрии [25]. Объемный метод определения хлоридов (метод Мора) основан на осаждении хлора азотнокислым серебром в присутствии индикатора хромоокислого калия [26, 27]. Анализ хлорат-ионов проведен потенциометрическим методом, основанным на взаимодействии их с восстановителями [26]. Допустимые расхождения между параллельными определениями, согласно требованиям, не превышали 0,3 абс.%. Дополнительная промывка твердой фазы перед проведением анализов не осуществлялась.

Идентификацию соединений и установление природы фаз выполняли рентгенофазовым методом и методом ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопический анализ проводили на спектрометре Irtacer 100 (Shimadzu, Япония) в области частот $400\text{--}4\,000\text{ см}^{-1}$ согласно имеющейся методике [27]. Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1. Межплоскостное расстояние рассчитывалось по закону Вульфа–Брегга.

Результаты и их обсуждение. Система гипохлорит натрия–хлорид калия–вода изучена в диапазонах температур от $-22,8$ до $60,0$ °C с помощью шести внутренних разрезов (рис. 1). Разрезы I–IV проведены со стороны $\text{NaClO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ к полюсу $\text{KCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, а V и VI – со стороны $\text{KCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ к вершине $\text{NaClO}\cdot\text{H}_2\text{O}$. На основании политерм боковых бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы гипохлорит натрия–хлорид калия–вода, на которой разграничены поля кристаллизации льда, $\text{KCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, KCl ; $\text{NaClO}\cdot5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NaClO}\cdot2,5\text{H}_2\text{O}$, а также KClO_3 .

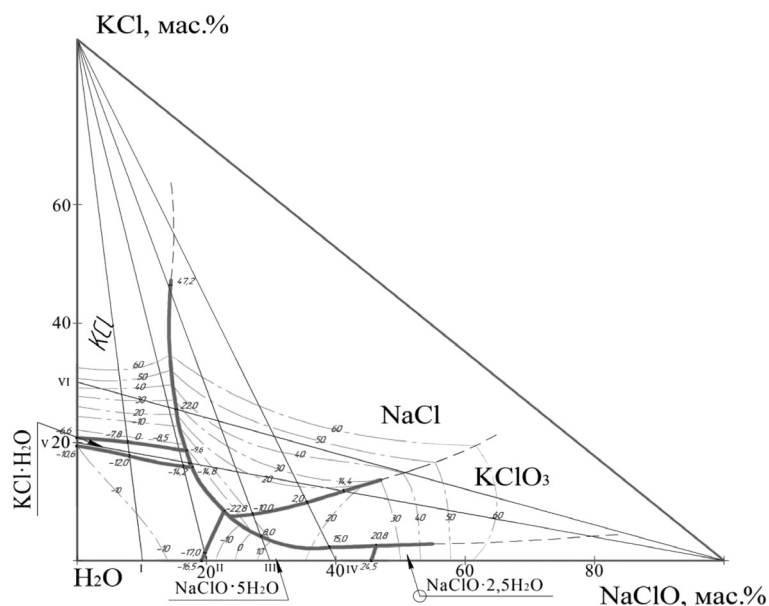


Рис. 1. Политермическая диаграмма растворимости в системе гипохлорит натрия–хлорид калия–вода

Fig. 1. Polythermal diagram of solubility of the potassium chloride–sodium hypochlorite–water system

Указанные поля сходятся в пяти тройных невариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз. Для этих точек определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации (табл. 1). На диаграмме растворимости системы при температуре 47,2 °С и выше границы фазовых областей показаны пунктирными линиями, поскольку при высоких температурах вследствие испарения воды возростала погрешность измерения (см. рис. 1). Поскольку используемое сырье (гипохлорит натрия–хлорид калия) в растворе имеет щелочную среду, молекулярный хлор в газовую фазу не выделялся. В литературе имеются сведения, подтверждающие возможность образования $KCl \cdot H_2O$, а детальное изучение области его образования является предметом дальнейшего исследования [27].

На политермической диаграмме, как отмечено ранее, через каждые интервалы температур по 10 °С нанесены изотермы растворимости. Построена проекция политермической кривой растворимости на боковые водные стороны системы. Поле кристаллизации соединения $KClO_3$, образованного взаимодействием исходных компонентов, как видно на рис. 1, занимает значительную часть диаграммы. По занимаемой площади кристаллизации можно судить о том, что это соединение $KClO_3$ менее растворимо в данной системе относительно других его компонентов.

Таким образом, анализ диаграммы растворимости в системе гипохлорит натрия–хлорид калия–вода, построенной по экспериментальным данным, позволил установить температурные и концентрационные пределы выделения соединения $KClO_3$, идентифицированного как химическим, так и рентгенографическим, а также ИК-спектроскопическим и масс-спектроскопическим методами анализов, результаты которых представлены на рис. 2 и 3, в табл. 2. В частности, химический анализ твердой фазы, выделенной из области кристаллизации предполагаемого соединения $KClO_3$, показал следующие результаты, мас. %: K^+ – 30,97; ClO_3^- – 67,11, H_2O – 1,92. Химический состав $KClO_3$, вычисленный теоретически, имел близкие к экспериментальным результаты, мас. %: K^+ – 31,83, ClO_3^- – 68,16.

ИК-спектроскопия является одним из методов, применяемых для качественного определения структуры и идентификации соединений. В связи с этим для выяснения типов химической связи, места и способа координации исходных молекул $NaClO$ и KCl , а также выделенных в твердом виде соединений, сняты ИК-спектры $KClO_3$ и составляющих систему компонентов (см. рис. 2).

В ИК-спектрах $NaClO$ (гипохлорита натрия) наблюдается полоса поглощения в области 3 200–3 650 cm^{-1} , которая относится к деформационным колебаниям кристаллизационной воды и гипохлорита натрия (3 626 cm^{-1}). Деформационные колебания воды отмечены в области 1 633 cm^{-1} . Характерные полосы для $NaClO$ наблюдаются в области 3 630 cm^{-1} , симметричные валентные колебания $[ClO^-]$ ионов и ее антисимметричные валентные колебания наблюдаются при 671–700 cm^{-1} (рис. 2, б). Полученные результаты подтверждают образование $[ClO_3^-]$. В спектрах

Т а б л и ц а 1. Эвтонические точки системы гипохлорит натрия–хлорид калия–вода

Table 1. Eutonic points of the sodium hypochlorite–potassium–chloride–water system

Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
NaClO	KCl	H ₂ O		
19,2	–	80,8	–16,5	Лед + NaClO · 5H ₂ O
19,8	1,8	78,4	–17,0	Лед + NaClO · 5H ₂ O
22,8	8,8	68,4	–22,8	Лед + NaClO · 5H ₂ O + NaCl
18,8	15,8	65,5	–14,8	Лед + KCl · H ₂ O + NaCl
16,5	16,0	67,5	–14,2	Лед + KCl · H ₂ O
8,0	17,8	74,2	–12,0	Лед + KCl · H ₂ O
–	19,2	80,8	–10,6	Лед + KCl · H ₂ O
–	23,0	77,0	–6,6	KCl + KCl · H ₂ O
8,0	20,0	72,0	–7,8	KCl · H ₂ O + KCl
15,8	19,0	65,2	–8,5	KCl · H ₂ O + KCl
16,9	18,8	64,3	–9,6	NaCl + KCl · H ₂ O
15,6	25,7	58,7	–22,0	NaCl + KCl
15,2	47,1	37,7	47,2	NaCl + KCl
23,9	7,8	61,3	–12,4	NaClO · 5H ₂ O + NaCl + KClO ₃
27,1	8,0	64,9	–10,0	NaCl + KCl
28,5	4,1	67,4	8,0	NaClO · 5H ₂ O + KClO ₃
35,1	10,0	54,9	2,0	NaCl + KClO ₃
38,9	2,5	58,6	15,0	NaClO · 5H ₂ O + KClO ₃
41,0	12,0	47,0	14,4	NaCl + KClO ₃
45,1	2,8	52,1	20,8	NaClO · 5H ₂ O + NaClO · 2,5H ₂ O + KClO ₃
45,2	–	54,8	24,5	NaClO · 5H ₂ O + NaClO · 2,5H ₂ O

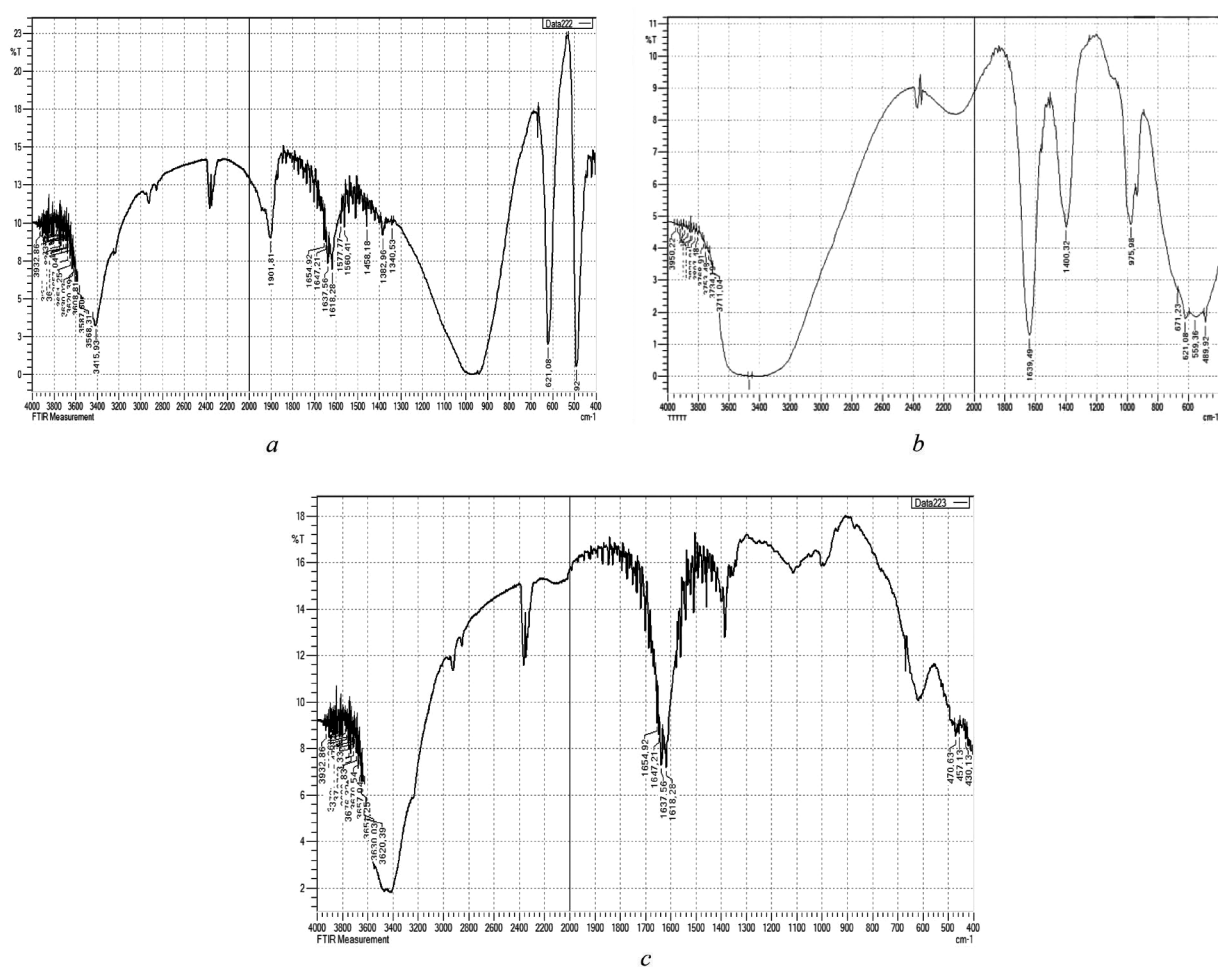


Рис. 2. ИК-спектры KClO₃ (a), NaClO (b), NaCl (c)

Fig. 2. IR spectra of KClO₃ (a), NaClO (b), NaCl (c)

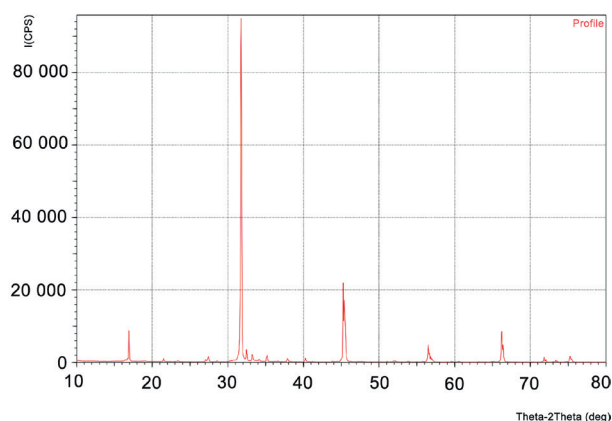


Рис. 3. Рентгенограмма KClO₃

Fig. 3. X-ray diffractogram of KClO₃

[ClO₃]⁻ ионов наблюдаются полосы поглощения в области 991,4; 964,4; 937; 790,8; 624,9 и 482,2 см⁻¹. Полосы 991,4; 964,4 и 937 см⁻¹ относятся к симметричным валентным колебаниям [ClO₃]⁻ (рис. 2, a). Ее деформационное колебание – 482,2 см⁻¹, при 624,9 см⁻¹ является антисимметричным деформационным колебанием, которое согласуется с литературными данными [27, 28].

Полоса поглощения для HCl в ИК-спектрах появляется в интервале 2 900–2 400 см⁻¹ и она наблюдается в спектрах KCl + NaClO, а также KCl + NaClO + HCl. Таким образом, данные ИК-спектроскопического анализа подтверждают образование соединения KClO₃ в системе гипохлорит натрия–хлорид калия–вода.

Для дополнительной идентификации образования хлората калия выполнен рентгенофазовый анализ. Идентификация фазового состава осуществлялась в соответствии с картотеккой ASTM. Рентгенографические исследования показали, что основные рефлексы на дифрактограмме соединения отвечают хлорату калия (рис. 3).

Таблица 2. ИК-спектры опытных образцов

Table 2. IR spectra of the prototypes

Образец	$\nu\text{H}_2\text{O}^{-2}\text{ см}^{-1}$	$\delta\text{H}_3\text{O}^{+}\text{ см}^{-1}$	$\nu\text{ClO}\text{ см}^{-1}$	$\delta\text{ClO}\text{ см}^{-1}$	$\nu\text{ClO}_3\text{ см}^{-1}$	$\delta\text{ClO}_3\text{ см}^{-1}$	$\text{HCl}\text{ см}^{-1}$
NaClO	3 600	1 639	3 420	1 400	—	—	—
KClO ₃	3 532	1 654	3 450	1 380	1 000–920	621	—
KCl + NaClO	3 587	1 618	3 410	1 391	960–940	620–486	2 920
KCl + NaClO + HCl	3 580	1 637	3 400	1 220	930	620	2 920

Заклучение. В результате выполненного комплекса исследований впервые изучена растворимость в системе гипохлорит натрия–хлорид калия–вода в диапазонах температур от –22,8 до 60,0 °С с использованием визуально-политермического метода. На диаграмме растворимости, построенной по экспериментальным данным, разграничены поля кристаллизации льда, KCl · H₂O, KCl; NaClO · 5H₂O; NaClO · 2,5H₂O, а также KClO₃. Указанные поля сходятся в пяти тройных невариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз. Для указанных фигуративных точек определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации.

В результате изучения системы гипохлорит натрия–хлорид калия–вода установлено образование хлората калия, которое выделено индивидуально и идентифицировано методами химического и физико-химического анализов. Определены температурные и концентрационные пределы выделения KClO₃. Образующееся путем взаимодействия исходных компонентов соединение KClO₃ менее растворимо в данной системе относительно других его компонентов и поле его кристаллизации занимает значительную часть диаграммы.

Соединение KClO₃ представляет собой белое кристаллическое вещество, инконгруэнтно растворимое в воде. Соединение хорошо растворимо в воде при температуре 25 °С – 86 г/л, удельная масса – 2,18 г/см³. Данные химического анализа экспериментально полученных образцов хлората калия подтвердили их идентичность теоретическому составу чистого KClO₃.

Полученные результаты исследования системы гипохлорит натрия–хлорид калия–вода выступают теоретической основой создания новой технологии получения хлората калия с использованием техногенных отходов химического производства.

Список использованных источников

1. Умиров, Ф. Э. Физико-химические свойства и агрохимическая эффективность новых дефолиантов на основе хлоратов натрия, магния и кальция, содержащих ПАВ / Ф. Э. Умиров, Г. Р. Номозова, Ж. М. Шодикулов // *Universum: химия и биология*. – 2021. – № 1 (79). – С. 33–35.
2. Умиров, Ф. Э. Получение дефолианта на основе хлоратов и органических соединений / Ф. Э. Умиров. – Бухара : Дурдона, 2019. – 139 с.
3. Тешаев, Ш. Получение дефолианта на основе хлоратов и органических соединений / Ш. Тешаев // *Ўзбекистон кишлоқ хўжалиги журналі*. – 2006. – № 1. – С. 14.
4. Girenko, D. V. Potentiometric Determination of Chlorate Impurities in Hypochlorite Solutions / D. V. Girenko, A. A. Gynenko, N. V. Nikolenko // *International Journal of Analytical Chemistry*. – 2019. – Vol. 2. <https://doi.org/10.1155/2019/2360420>
5. Тоғашаров, А. С. Новые дефолианты на основе хлоратов и техногенных отходов хлопкоочистительных заводов / А. С. Тоғашаров, Ж. С. Шукуров, С. Тухтаев. – Навруз, 2019. – 156 с.
6. Raghavendra T. Efficacy of Defoliant on Yield and Fibre Quality of American Cotton in Semi-Arid Conditions / T. Raghavendra, Y. Rama Reddy // *Indian Journal of Agricultural Research*. – 2020. – Vol. 54. – P. 404–407. <https://doi.org/10.18805/IJArE.A-5288>
7. Исследование процесса получения дефолианта трикарбамидохлорат натрия, содержащих поверхностно-активные вещества / Ф. Э. Умиров, Б. С. Закиров, Г. Р. Номозова, Ф. И. Худойбердиев // *Наманган давлат университети илмий ахборотномаси*. – 2019. – № 3. – С. 46–49.
8. Комплекснодействующие дефолианты, обладающие физиологически активными и инсектицидными свойствами / Ж. С. Шукуров, А. С. Тоғашаров, М. К. Аскарова [и др.]. – Навруз, 2019. – 136 с.
9. Effect of some insecticides alone and in combination with salicylic acid against aphid, *Aphis gossypii*, and whitefly *Bemisia tabaci* on the cotton field / A. E-H. E-D. El-Sherbeni, M. S. Khaleid, S. A. E. A. AbdAllah [et al.] // *Bulletin of the National Research Centre*. – 2019. – Vol. 43, № 1. – P. 57. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0103-0>
10. Boyd, C. E. Solubility and Chemical Equilibrium / C. E. Boyd // *Water quality*. – Springer, Cham, 2020. – P. 65–82. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8_4
11. Получение хлоратсодержащих дефолиантов, обладающих инсектицидными свойствами / З. Х. Адиллов, Д. А. Эргашев, Р. Р. Тожиев, Ш. Ш. Хамдамова. – Фергана ; Винница : Европ. науч. платформа, 2021. – 133 с. <https://doi.org/10.36074/ad-er-to-kha.monograph>

12. Synthesis and crystal structure of magnesium chloride dihydrate and chlorate hexahydrate / K. Koshev, L. Tsvetanova, L. Dimova [et al.] // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2013. – № 4. – P. 543.
13. Хамдамова, Ш. Ш. Изучение процесса получения жидкого дефолианта на основе хлората кальция, карбамида и этиленпроцентов / Ш. Ш. Хамдамова // *Universum: технические науки*. – 2019. – № 10–2 (67). – URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/7938> (дата обращения: 02.08.2024).
14. Якименко, Л. Н. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлор продуктов / Л. Н. Якименко, М. И. Пасманник. – М.: Химия, 1976. – 440 с.
15. Умиров, Ф. Э. Получение хлората натрия на основе гидрохлорида натрия производства каустической соды / Ф. Э. Умиров, Г. Р. Номозова // *Наманган давлат университети илмий ахборотномаси*. – 2021. – № 5. – С. 88.
16. Umirov, F. E. Solubility Diagram of the Sodium Hypochlorite–Sodium Chloride–Water System / F. E. Umirov, G. R. Nomozova, Zh. M. Shodikulov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 67. – P. 514–518. <https://doi.org/10.1134/s0036023622040209>
17. Хамдамова, Ш. Разработка технологии получения хлорат кальциевого дефолианта с использованием промышленных отходов / Ш. Хамдамова, М. Аскарова, С. Тухтаев // *International Scientific Review*. – 2017. – № 4 (35). – С. 14.
18. Авторское свидетельство СССР 1143691, МПК С 01 F 11/24; А 01 N 59/08. Способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта : № 3620951/23-26 : заявлено 23.05.83 : опуб. 07.03.85 / Набиев М. Н., Шаммасов Р., Тухтаев С., Кучаров Х., Мусаев Н. Ю., Алимова Г. А. – URL: https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0001143691_19850307_A1_SU (дата обращения: 02.08.2024).
19. Растворимость компонентов в водной системе уксусная кислота–моноэтанолламин / Ж. С. Шукуров, Э. С. Хусанов, М. Ш. Мухитдинова, А. С. Тогашаров // *Журнал неорганической химии*. – 2021. – Т. 66, № 6. – С. 807–813. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21060179>
20. The solubility of the $\text{NaClO}_3\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ system / A. A. Sidikov, A. S. Toghsharov, J. S. Shukurov, S. Tukhtaev // *International journal of advanced research in science, engineering and technology*. – 2020. – Vol. 7, № 5. – P. 13869–13875.
21. Умиров, Ф. Э. Исследование процесса получения хлоратно-магниевых дефолиантов на основе серпентита Арватенского месторождения / Ф. Э. Умиров, Ж. М. Шодикулов, У. Ф. Умиров // *Путь науки*. – 2020. – № 10 (80). – С. 19.
22. Недома, И. Расшифровка рентгенограмм порошков / И. Недома. – М.: Металлургия, 1975. – 424 с.
23. Пособие к практическим занятиям по физико-химическому анализу. Водно-солевые системы и некоторые приемы изучения равновесий и превращения фаз / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Н. П. Бурмистрова, А. П. Щедрина. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1969. – 90 с.
24. Перельман, Ф. М. Изображение химических систем с любым числом компонентов / Ф. М. Перельман. – М.: Наука, 1965. – 98 с.
25. Химические и физико-химические методы анализа / В. И. Кочеров, С. Ю. Сараева, И. С. Алямовская [и др.]. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 104 с.
26. Харитонов, Ю. Я. Физико-химические методы анализа / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2001. – 252 с.
27. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
28. Сурсякова, В. В. Определение хлоратов и перхлоратов – ионов в питьевой воде с использованием капиллярного электрофореза / В. В. Сурсякова, А. И. Рубайло // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2018. – Т. 11, № 3. – P. 361–368. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0082>

References

1. Umirov F. E., Namazova G. R., Shodikulov G. M. Physicochemical properties and agrochemical efficacy of new defoliant based on sodium, magnesium and calcium chlorates containing surfactants. *Universum: Khimiya I Biologiya = Universum: Chemistry and Biology*, 2021, no. 1 (79), pp. 33–35 (in Russian).
2. Umirov F. E. *Obtaining a defoliant based on chlorates and organic compounds*. Bukhara, Durdona Publ., 2019. 139 p. (in Russian).
3. Teshayev Sh. Preparation of a defoliant based on chlorates and organic compounds. *O'zbekiston qishlog xo'jaligi*, 2006, no. 1, pp. 14–20 (in Uzbek).
4. Girenko D. V., Gyrenko A. A., Nikolenko N. V. Potentiometric Determination of Chlorate Impurities in Hypochlorite Solutions. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2019, vol. 2. <https://doi.org/10.1155/2019/2360420>
5. Togasharov A. S., Shukurov Zh. S., Tukhtaev S. *New defoliant based on chlorates and man-made waste of cotton ginning plants*. Navruz, 2019. 156 p. (in Uzbek).
6. Raghavendra T., Rama Reddy Y. Efficacy of Defoliant on Yield and Fibre Quality of American Cotton in Semi-Arid Conditions. *Indian Journal of Agricultural Research*, 2020, vol. 54, pp. 404–407. <https://doi.org/10.18805/IJAR.A-5288>
7. Umirov F. E., Zakirov B. S., Nomozova G. R., Khudoiberdiev F. I. Investigation of the process of obtaining the defoliant sodium tricarbamidochlorate containing surfactants. *Namangan Davlat Universiteti Ilmiy Axborotnomasi = Scientific Bulletin of Namangan State University*, 2019, no. 3, pp. 46–49 (in Russian).
8. Shukurov Zh. S., Togasharov A. S., Askarova M. K., Tukhtaev S. *Complex defoliant with physiologically active and insecticidal properties*. Navruz, 2019. 136 p. (in Uzbek).
9. El-Sherbeni A. E.-H. E.-D., Khaleid M. S., AbdAllah S. A. E. A., Ali O. S. M. Effect of some insecticides alone and in combination with salicylic acid against aphid, *Aphis gossypii*, and whitefly *Bemisia tabaci* on the cotton field. *Bulletin of the National Research Centre*, 2019, vol. 43, no. 1, pp. 57. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0103-0>
10. Boyd C. E. Solubility and Chemical Equilibrium. *Water quality*. Springer, Cham, 2020, pp. 65–82. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8_4

11. Adilov Z. Kh., Ergashev D. A., Tozhiev R. R., Khamdamova Sh. Sh. *Production of chlorate-containing defoliants with insecticidal properties*. Fergana – Vinnitsa “European Scientific Platform”, 2021. 133 p. <https://doi.org/10.36074/ad-er-to-kha.monograph> (in Russian).
12. Kossev K., Tsvetanova L., Dimova L., Nikolova R., Shivachev B. Synthesis and crystal structure of magnesium chloride dihydrate and chlorate hexahydrate. *Bulgarian Chemical Communications*, 2013, vol. 45, no. 4, pp. 543–548.
13. Khamdamova Sh. Sh. Study of the process of obtaining a liquid defoliant based on calcium chlorate, urea and ethylene producers. *Universum: tekhnicheskiye nauki = Universum: Technical Sciences*, 2019, no. 10–2 (67). Available at: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/7938> (Accessed 2 August 2024) (in Russian).
14. Yakimenko L. N., Pasmannik M. I. *Handbook for the production of chlorine, caustic soda and basic chlorine products*. Moscow, Khimiya Publ., 1976. 440 p. (in Russian)
15. Umirov F. E., Namazova G. R. Obtaining sodium chlorate on the basis of sodium hypochlorite from caustic soda workshop. *Namangan Davlat Universiteti Ilmiy Axborotnomasi = Scientific Bulletin of Namangan State University*, 2021, no. 5, pp. 88 (in Russian).
16. Umirov F. E., Namazova G. R., Majidov H. Solubility Diagram of the Sodium Hypochlorite–Sodium Chloride–Water System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, no. 4, pp. 514–517. <https://doi.org/10.1134/S0036023622040209>
17. Khamdamova Sh., Askarova M., Tukhtaev S. Development of technology for the production of calcium defoliant chlorate using industrial waste. *International scientific review*, 2017, no. 4 (35), pp. 14.
18. Nabiev M. N., Shammashov R., Tukhtaev S., Kucharov Kh., Musaev N. Yu., Alimova G. A. *Method for producing calcium chlorate chloride defoliant*. Copyright Certificate USSR no. 1143691. Publ. date 7 March 1985. Available at: https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0001143691_19850307_A1_SU (Accessed 2 August 2024) (in Russian).
19. Shukurov Zh. S., Khusanov E. S., Mukhitdinova M. Sh., Togasharov A. S. Component Solubilities in the Acetic Acid–Monoethanolamine–Water System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, no. 6, pp. 902–908. <https://doi.org/10.1134/s0036023621060176>
20. Sidikov A. A., Tokhasharov A. S., Shukurov Zh. S., Tukhtaev S. The solubility of the $\text{NaClO}_3 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system. *International journal of advanced research in science, engineering and technology*, 2020, vol. 7, no. 5, pp. 13869–13874.
21. Umirov F. E., Shodikulov Zh. M., Umirov U. F. Research of processes of obtaining chlorate-magnesium defoliant on the basis of serpentinite of the arvatén deposit. *Put' nauki = The Way of Science*, 2020, no. 10 (80), pp. 19–23 (in Russian).
22. Nedoma I. *Deciphering radiographs of powders*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 424 p. (in Russian).
23. Anosov V. Ya., Ozerova M. I., Burmistrova N. P., Shchedrina A. P. *A manual for practical exercises in physical and chemical analysis. Water-salt systems and some methods of studying equilibria and phase transformations*. Kazan, Kazan University Publishing House, 1969. 90 p. (in Russian).
24. Perelman F. M. *Image of chemical systems with any number of components*. Moscow, Nauka Publ., 1965. 98 p. (in Russian).
25. Kocherov V. I., Saraeva S. Yu., Alyamovskaya I. S., Darienko N. E., Gerasimova E. L., Malysheva N. N. *Chemical and physico-chemical methods of analysis*. Yekaterinburg, Ural University Press, 2016. 104 p. (in Russian).
26. Kharitonov Y. Y. *Physico-chemical methods of analysis*. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2001. 252 p. (in Russian).
27. Nakamoto K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley & Sons, Inc., 1986. 484 p.
28. Sursyakova V. V., Rubailo A. I. Determination of Chlorate and Perchlorate Ions in Drinking Water Using Capillary Electrophoresis. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2018, vol. 11, no. 3, pp. 361–363 (in Russian). <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0082>

Информация об авторах

Умиров Фарход Эргашович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры. Навоийский государственный горно-технологический университет (ул. Галаба Шох, 127, 210100, Навои, Республика Узбекистан). E-mail: Umirov3@yandex.ru

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

Номозова Гульмира Рахматуллаевна – кандидат технических наук, доцент кафедры. Навоийский государственный горно-технологический университет (ул. Галаба Шох, 127, 210100, Навои, Республика Узбекистан). E-mail: gulmiranr1986@mail.ru

Шарипов Санат Шухратович – кандидат технических наук, доцент кафедры. Навоийский государственный горно-технологический университет (ул. Галаба Шох, 127, 210100, Навои, Республика Узбекистан).

Кенжаева Ситора Хусеновна – магистрант. Навоийский государственный горно-технологический университет (210100, Навои, ул. Галаба Шох, 127, Республика Узбекистан). E-mail: sitorakenjaeva823@gmail.com

Information about the authors

Umirov Farhod E. – Dr. Sc. (Engineering), Professor, Professor of the Department. Navoi State University of Mining and Technology (127, Galaba Shokh Str., 210100, Navoi, Republic of Uzbekistan). E-mail: Umirov3@yandex.ru

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

Nomozova Gulmira R. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor of the Department. Navoi State University of Mining and Technology (127, Galaba Shokh Str., 210100, Navoi, Republic of Uzbekistan). E-mail: gulmiranr1986@mail.ru

Sharipov Sanat Sh. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor of the Department. Navoi State University of Mining and Technology (127, Galaba Shokh Str., 210100, Navoi, Republic of Uzbekistan).

Kenjaeva Sitora K. – Master. Navoi State University of Mining and Technology (127, Galaba Shokh Str., 210100, Navoi, Republic of Uzbekistan). E-mail: sitorakenjaeva823@gmail.com

КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ
COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 544.778.3
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-294-303>

Поступила в редакцию 26.06.2025
Received 26.06.2025

В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрецова, О. И. Маевская, Г. С. Суворова

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

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦАМИ КИЗЕЛЬГУРА**

Аннотация. В присутствии микрочастиц кизельгура получены эмульсии Пикеринга первого рода эпоксидного олигомера CHS-EPOXX 530. Установлены закономерности изменения их реологических свойств в зависимости от концентраций олигомера, объемного соотношения фаз, содержания твердого порошка-стабилизатора (кизельгура). В частности, показано, что с ростом концентрации олигомера и стабилизатора (кизельгура) наблюдается усиление межчастичного взаимодействия, возрастание эффективной вязкости эмульсий и формирование коагуляционно-тиксотропной структуры, разрушающейся при небольшой сдвиговой деформации с установлением квазиньютоновского течения. Определен характер влияния этих факторов на физико-механические свойства получаемых покрытий и пленок с использованием указанных эмульсий. Полученные данные свидетельствуют о хороших пленкообразующих свойствах таких эмульсий и перспективах использования в различных практических приложениях: в качестве пленкообразователей лакокрасочных материалов, содержащих ограниченное количество органических растворителей, незасыхающих клеевых покрытий, двухупаковочных клеевых составов. Например, разработанный клей холодного отверждения может быть рекомендован для ремонта бетонных конструкций, в том числе и мостовых, с целью сохранения функциональной пригодности и увеличения несущей способности.

Ключевые слова: эмульгирование, эмульсии Пикеринга, эпоксидный олигомер, кизельгур, стабилизатор, фазы, коалесценция, реологические свойства, покрытия, пленки

Для цитирования. Получение и исследование свойств эмульсий Пикеринга эпоксидного олигомера, стабилизированных частицами кизельгура / В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрецова, О. И. Маевская, Г. С. Суворова // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 294–303. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-294-303>

V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova, O. I. Maevskaya, G. S. Suvorova

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

**OBTAINING AND STUDYING THE PROPERTIES OF PICKERING EMULSIONS
OF EPOXY OLIGOMERS STABILIZED BY DIATOMACEOUS EARTH PARTICLES**

Abstract. In the presence of diatomaceous earth microparticles, Pickering emulsions of the first kind of epoxy oligomer CHS-EPOXX 530 were obtained. The patterns of change in their rheological properties depending on the oligomer concentration, volume ratio of phases, and content of solid powder stabilizer (diatomaceous earth) were established. In particular, it was found that with an increase in the concentration of the oligomer and stabilizer (diatomaceous earth), there is an increase in interparticle interaction, an increase in the effective viscosity of emulsions, and the formation of a coagulation-thixotropic structure that breaks down under slight shear deformation with the establishment of quasi-Newtonian flow. The nature of the influence of these factors on the physical and mechanical properties of the coatings and films obtained using these emulsions has been established. The data obtained indicate the good film-forming properties of such emulsions and the prospects for their use in various practical applications: as film formers for paint and varnish materials containing a limited amount of organic solvents, non-drying adhesive coatings, and two-component adhesive compositions. In particular, the developed cold-curing adhesive can be recommended for the repair of concrete structures, including bridges, in order to preserve their functional suitability and increase their load-bearing capacity.

Keywords: emulsification, Pickering emulsions, epoxy oligomer, diatomaceous earth, stabilizer, phases, coalescence, rheological properties, coatings, films

For citation. Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Maevskaya O. I., Suvorova G. S. Obtaining and studying the properties of Pickering emulsions of epoxy oligomers stabilized by diatomaceous earth particles. *Vestsi Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 294–303 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-294-303>

Введение. Способность твердых частиц к самоорганизации на межфазных границах открыло перспективы использования этого явления для различных технологий (очистка воды от нефти, получение пористых материалов, состоящих из микроскопических воздушных капсул с твердыми оболочками, битумных паст, коллоидосом для транспорта, гидрофильных или гидрофобных веществ (например, лекарства, ингибиторы коррозии, пищевые продукты и т. п.). Эмульсии, стабилизированные самоорганизованными на межфазных границах твердыми частицами, называют эмульсиями Пикеринга. По сравнению с эмульсиями, получаемыми с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ), эмульсии Пикеринга обладают большей устойчивостью, нетипичным реологическим поведением, меньшей токсичностью и хорошей биоразлагаемостью [1–4]. В подавляющем большинстве случаев в качестве масляной фазы эмульсий Пикеринга выступают низкомолекулярные гидрофобные вещества (органические масла, низкомолекулярные углеводороды и т. п.). В качестве твердых стабилизаторов широко применяются оксиды (SiO_2 , TiO_2 , ZnO), гидроксиды, полимерные частицы (крахмал, яичный порошок, латексы) и др. [5, 6]. Опубликовано лишь несколько статей, посвященных получению эмульсий промышленных полимеров (эпоксидных, полиуретановых) со стабилизацией их одновременно ПАВ и микрочастицами синтетических латексов, а также минеральными микрочастицам [7, 8]. Между тем эмульсии Пикеринга полимеров прямого и обратного типа имеют значительный интерес, особенно для инкапсулирования полифункциональных соединений как органической, так и неорганической природы. С использованием таких эмульсий в двухстадийном процессе, включающем эмульгирование и химическое отверждение, могут быть получены коллоидосомы (микропористые капсулы) с весьма прочной оболочкой [9]. Такие микрокапсулы могут быть использованы в зависимости от типа эмульсий для включения в них гидрофильных или гидрофобных компонентов (например, ингибиторов коррозии или интумесцентных агентов при создании защитных покрытий с целью их контролируемого расходования и обеспечения пролонгированного действия). Коллоидосомы могут быть применимы также в качестве микрореакторов для синтеза различных соединений [10].

Цель настоящей работы заключается в исследовании возможности получения эмульсий Пикеринга эпоксидного олигомера, стабилизированных микрочастицами природного кизельгура, условий, влияющих на их устойчивость, реологическое поведение, а также на свойства пленок и покрытий, получаемых на их основе.

Экспериментальная часть. Для эмульгирования применяли эпоксидный олигомер марки CHS-EPOXX 530 (Spolchemie, Чехия, аналог смолы ЭД-20), в качестве водной фазы – дистиллированную воду, полученную очисткой водопроводной воды методом перегонки в бидистилляторе UD-2016 (ULAB), в качестве эмульгатора и стабилизатора – порошок коретрон (техническое название кизельгура), изготовленного по СТО 23998461-020-2018 на ООО «Диамикс» (РФ). Технические характеристики этих веществ приведены в табл. 1 и 2 и на рис. 1.

В качестве отвердителей композиций на основе эмульсий при получении пленок и покрытий использовали следующие вещества: Epilink 701, Anguamine 401 (Air Products, США), Waterpoxy 751 (Cognis, Германия), Telalit 180 (Spolchemie, Чехия)

Т а б л и ц а 1. Технические характеристики эпоксидного олигомера CHS-EPOXX 530

Table 1. Technical characteristics of the epoxy oligomer CHS-EPOXX 530

Описание продукта	Низкомолекулярная эпоксидная смола, несодержащая модификаторов
Эпоксидная группа, ед/кг	5,4–5,6
Эпоксидный весовой эквивалент, г/моль	180–185
Вязкость при 25 °С, Па/с	8–10

Таблица 2. Основные параметры порошка кизельгура

Table 2. Main parameters of diatomaceous earth powder

Показатель	По ТУ	Фактические
Массовая доля остатка на сите № 1 по ГОСТ 6613, %, не более	10,0	3,0
Массовая доля влаги, %, не более	6,0	2,0
Насыпная плотность, кг/м ³	450	300
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	20	29,3
рН водной вытяжки	6,0–8,0	7,1
Потери при прокаливании, %, не более	10,0	8,36
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), %, не менее	80,0	91,0
Массовая доля оксида алюминия (Al ₂ O ₃), %, не более	6,0	5,83
Массовая доля оксида железа (Fe ₂ O ₃), %, не более	3,5	2,81

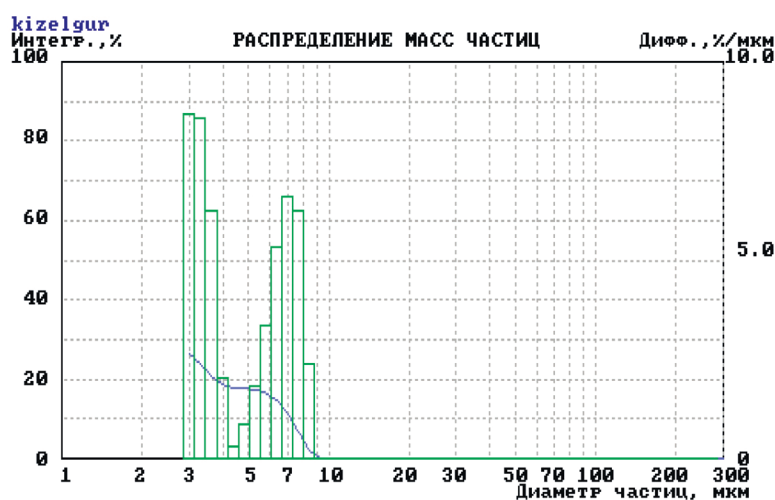


Рис. 1. Распределения масс частиц кизельгура по размерам

Fig. 1. Distribution of diatomaceous earth particle masses by size

Эмульсии получали путем диспергирования ингредиентов на лабораторной диспергирующей установке ЛДУ-ЗМПР (Россия) в режиме работы диссольвера при скорости вращения вала 1 000–7 000 об/мин методами прямого и обратного эмульгирования, исследуя при этом влияние на эффективность эмульгирования, тип и устойчивость получаемых эмульсий следующих факторов: соотношение фаз, концентрация введенных растворителя и стабилизатора, скорость и порядок перемешивания. Разбавление исходного эпоксидного олигомера является неотъемлемым этапом, так как высокая вязкость его препятствовала эффективному эмульгированию. Для облегчения процесса эмульгирования в качестве разбавителя применяли органический растворитель – ксилол нефтяной (ОАО «Славнефть-Янос»).

Тип эмульсии определяли методом разбавления ее в пробирке с водой: если капли равномерно распределяются в воде, то это эмульсия первого рода «масло в воде» (М/В); капли эмульсии воды в масле (В/М) будут разбавляться только в органическом растворителе.

Размеры капель дисперсной фазы эмульсий и их объемную локализацию исследовали с применением оптического микроскопа «Альтаи МЕТ 1Д» с цифровой микрокамерой ЕЗСМОS6300КРА при увеличении 200–2 000 крат. Для этого некоторое количество свежеприготовленной эмульсии наносили на предметное стекло и прижимали покровным стеклом. С помощью вышеуказанного микроскопа изучали также и микроструктуру получаемых пленок и покрытий.

Эффективную динамическую вязкость систем определяли при температуре 293 К с использованием реометра Physika MCR 101 (Anton Paar, Австрия) с программным обеспечением Rheoplus, измерительной системой пластина–пластина с зазором между пластинами 0,05 мм. Были получены

кривые вязкости $\eta = f(\dot{\gamma})$ и течения $\tau = f(\dot{\gamma})$, где $\dot{\gamma}$ – скорость деформации, с^{-1} ; τ – напряжение сдвига, Па; η – эффективная вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

Определение гранулометрического состава кизельгура проводили на автоматическом фотоседиментометре ФСХ-4 с программным обеспечением «Лабнаучприбор» (Россия). Теоретическую основу метода измерений на данном приборе составляет уравнение Стокса, определяющее зависимость установившейся скорости гравиметрического осаждения частиц в вязкой среде от их диаметра.

С целью формирования пленок по ГОСТ 14243 (метод 2) эмульсии с введенным отвердителем наносили на листы полиэтилена, а затем полученные пленки отделяли от подложки для исследований. Покрытия получали на пластинах из стали Ст3. Для этого эмульсию наносили в один слой аппликатором с глубиной щели 120, 90 или 60 мкм.

Кинетику отверждения изучали по изменению содержания гель-фракции экстрагированием растворимой части эпоксидного олигомера ацетоном (АО «ЭКОС-1») в аппарате Сокслета. Твердость образованных покрытий измеряли с использованием маятникового твердомера МТЛ 2124 (ОАО «Точприбор», ГОСТ 5233-89, ИСО 1522-73).

Для получения двухкомпонентных эпоксидных клеевых композиций в качестве компонента А была использована полученная эмульсия, а в качестве ванны Б – водоразбавляемые сшивающие агенты: Epilink 701, Anguamine 401, Waterpoxy 751, Telalit 180.

Отверждение композиций проводили при температуре 20 °С в течение 2–7 суток. Определение прочности при разрыве пленок осуществляли на приборе Tensometer 2020 Instron, адгезию эпоксидных композиций к подложке – методом отрыва стальных дисков на универсальной разрывной машине FP-100.

Результаты и их обсуждение. Предварительные опыты показали, что эмульгирование может эффективно осуществляться при скорости более 5 000 об/мин вала дисольвера и только путем введения в разбавленную ксилолом эпоксидную смолу суспензии кизельгура в воде. Далее рассмотрели влияние степени разбавления смолы, концентрации кизельгура, соотношения вода : масло на устойчивость эмульсий в течение времени и некоторые их свойства. Так были приготовлены эмульсии с различной степенью разбавления эпоксидной смолы ксилолом при соотношении фаз вода : масло = 1 : 1. Скорость вращения дисольвера – 7 000 об/мин. Данные об устойчивости приведены в табл. 3. Затем исследовали характер влияния степени разбавления эпоксидного олигомера ксилолом, концентрации кизельгура на устойчивость к коагуляции и седиментации эмульсий (табл. 3).

Таблица 3. Влияние степени разбавления эпоксидного олигомера и содержания стабилизатора (микropорошка кизельгура) на процесс эмульгирования (соотношение фаз вода: масло = 1 : 1; скорость вращения вала дисольвера – 7 000 об/мин)

Table 3. Effect of the degree of dilution of the epoxy oligomer and the content of the stabilizer (diatomaceous earth micropowder) on the emulsification process (phase ratio water : oil = 1 : 1; dissolver shaft rotation speed – 7 000 rpm)

Массовое соотношение смола/ксилол	Концентрация порошка, г на 100 мл (вода + масло)	Результат	Средний диаметр капель, мкм	Седиментация через сутки, %
90/10	1	Не эмульгируется		100
	2	Не эмульгируется		100
	4	Не эмульгируется		100
	6	Эмульсия, однородная, но с микрочастицами коагулима	87	50
	10	Эмульсия однородная 1-го типа	81	40
70/30	1	Не эмульгируется		100
	2	Эмульгируется, но коалесцирует через 2 ч	76	100
	4	Однородная эмульсия 1-го типа	56	30
	6	Однородная эмульсия 1-го типа	41	15
	10	Однородная эмульсия 1-го типа	43	20

Данные табл. 3 свидетельствуют о том, что эмульсии, полученные с использованием 70%-го раствора эпоксидного олигомера в ксилоле и концентрацией кизельгура 6 г на 100 мл (масло + вода) имеют лучшую устойчивость, поэтому дальнейшие исследования проводились на основе этого состава.

Характер изменения реологических свойств 70%-го раствора эпоксидного олигомера в ксилоле и его эмульсий в зависимости от содержания кизельгура демонстрируется на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 и 3 следует, что увеличение содержания стабилизатора (кизельгура) приводит к значительному росту эффективной вязкости эмульсий от 0,5 до 80 Па · с и степени отклонения течения их от ньютоновского с появлением статического предела текучести, лежащего в диапазоне 0,08–55 Па. После преодоления указанного предела, вызванного ростом скорости деформации, эмульсии ведут себя как квазиньютоновские жидкости.

Таким образом, исследование реологического поведения полученных эмульсий Пикеринга эпоксидного олигомера свидетельствует о том, что присущая им коагуляционно-тиксотропная структура имеет невысокую прочность и при небольших сдвиговых деформациях, которым подвергаются композиции при нанесении их на подложки известными способами (полив, окунание, распыление и кистью), разрушается с приобретением ньютоновского течения. Все это может указывать на их хорошие пленкообразующие свойства.

В работе также исследовали влияние электролита (хлорида натрия) на физико-химические свойства эмульсии (табл. 4).

Установлено, что в отсутствие электролита (см. табл. 4) эмульсии начинают седиментировать заметно быстрее. Введение же его повышает устойчивость эмульсий, видимо, по причине возрастания по абсолютной величине их кинетического потенциала, а также уменьшения размеров капель дисперсной фазы (рис. 4).

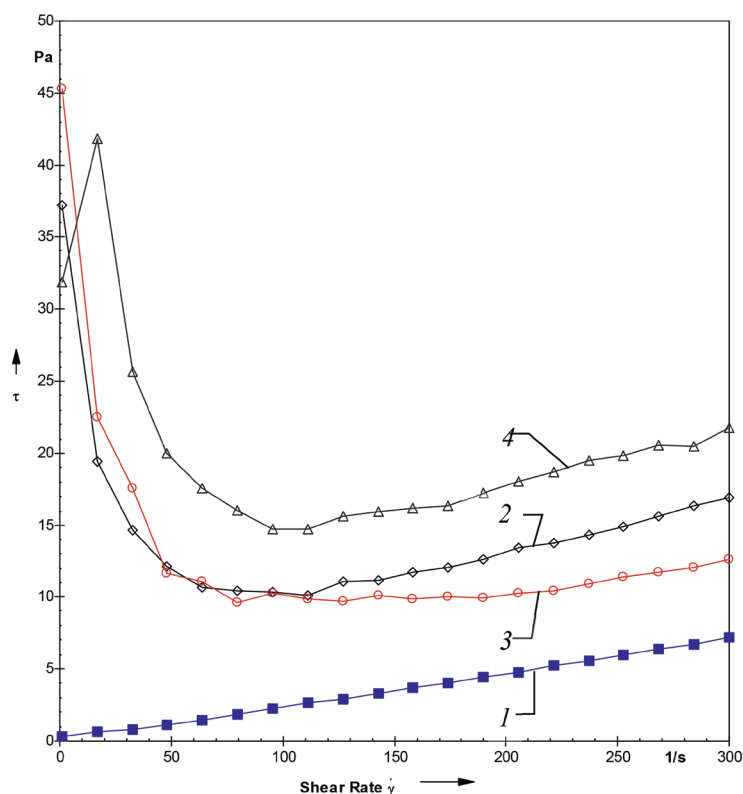


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига (τ , Па) от скорости деформации ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) эмульсий Пикеринга эпоксидного олигомера от содержания стабилизатора (г на 100 мл (вода + масло): 1 – 70%-й раствор эпоксидного олигомера в ксилоле; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 10

Fig. 2. Dependence of shear stress (τ , Pa) on the deformation rate ($\dot{\gamma}$, s^{-1}) of Pickering emulsions of epoxy oligomer on the stabilizer content (g per 100 ml (water + oil): 1 – 70 % solution of epoxy oligomer in xylene; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 10

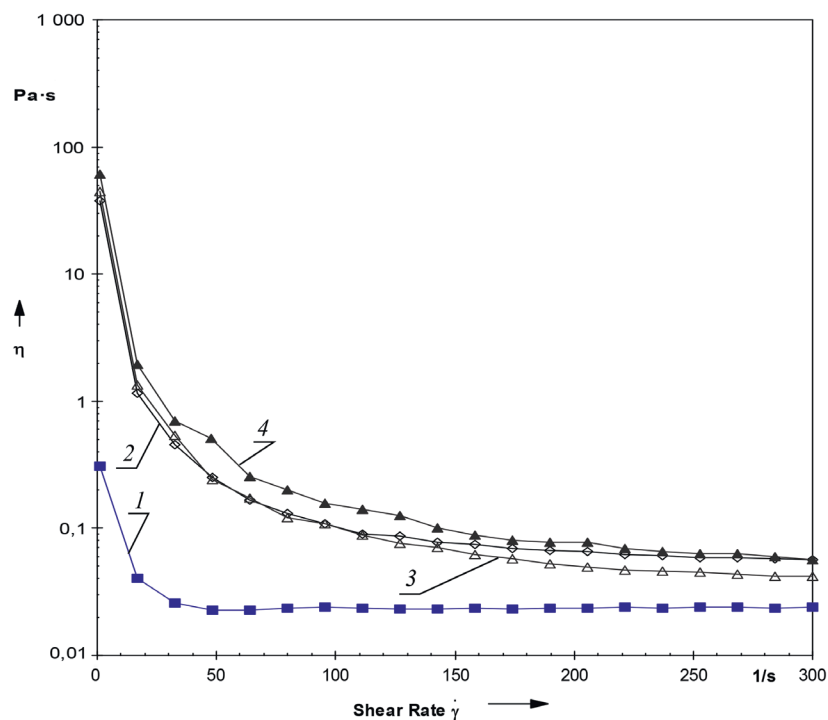


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости (η , Па · с) от скорости деформации ($\dot{\gamma}$, с⁻¹) эмульсий Пикеринга эпоксидного олигомера от содержания стабилизатора (г на 100 мл (вода + масло):

1 – 70%-й раствор эпоксидного олигомера в ксилоле, 2 – 4, 3 – 6, 4 – 10

Fig. 3. Dependence of the effective viscosity (η , Pa · s) on the deformation rate ($\dot{\gamma}$, s⁻¹) of Pickering emulsions of epoxy oligomer on the stabilizer content (g per 100 ml (water + oil):

1 – 70 % solution of epoxy oligomer in xylene, 2 – 4, 3 – 6, 4 – 10

Т а б л и ц а 4. Свойства эмульсии Пикеринга, полученной эмульгированием 70%-го раствора эпоксидного олигомера в ксилоле с различным содержанием электролита (содержание кизельгура 6 г/на 100 мл (вода + масло))

Table 4. Properties of Pickering emulsions obtained by emulsifying a 70 % solution of epoxy oligomer in xylene with different electrolyte content (kieselguhr content 6 g/100 ml (water + oil))

№ эмульсии	Количество электролита, мас%	Дзета-потенциал	Средний диаметр капель, мкм	Начало седиментации, сут	Внешний вид эмульсии через 30 суток хранения
1	0,0	-10,14	41,3	1	Расслоение фаз
2	0,5	-13,50	26,3	5	Частично седиментированная эмульсия, полностью восстанавливается при перемешивании
3	1,0	-13,99	33,5	5	
4	1,5	-16,10	31,3	5	
5	2,0	-16,26	31,4	3	

Как следует из рис. 4, введение уже 0,5 мас.% электролита приводит к существенному снижению размеров капель по сравнению с эмульсией без добавки электролита и увеличению их количества на единицу поверхности, что подтверждает высказанное выше предположение.

Важным с практической точки зрения явилось исследование возможности применения полученных эмульсий Пикеринга эпоксидного олигомера в качестве пленкообразователей для создания лакокрасочных материалов. С этой целью исследовали отверждение эмульсий эпоксидного олигомера, полученных с разным содержанием в них стабилизатора. В качестве отвердителя использовали Telalit-180 (растворимый в воде аддукт эпоксидной смолы в смеси с аминами, имеющим аминное число 130–185 мгКОН/г).

Кинетику отверждения эмульсий, полученных при различном содержании стабилизатора, изучали по изменению содержания гель-фракции, которое определяли экстрагированием раст-

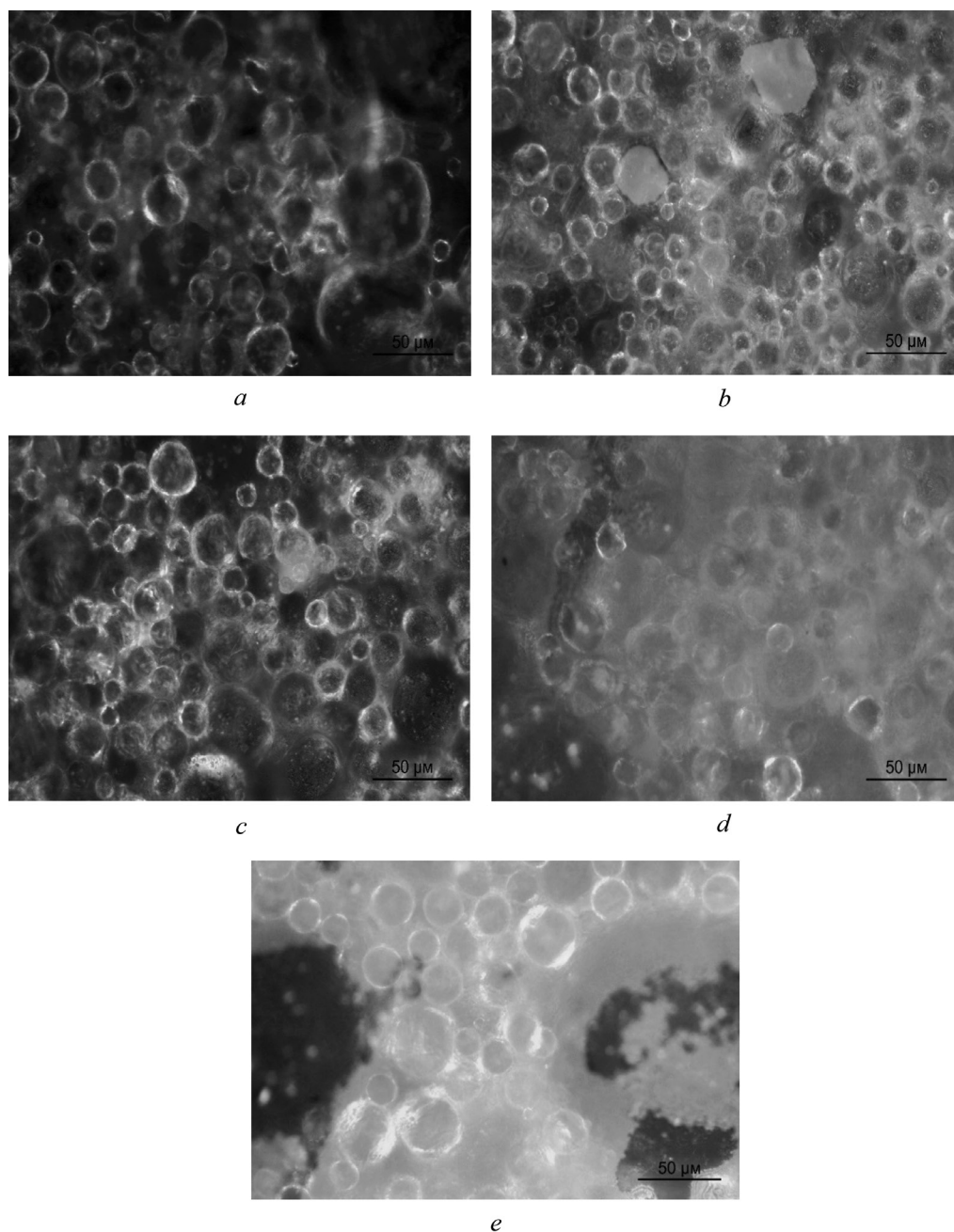


Рис. 4. Микрофотография эмульсий, полученных с различной концентрацией электролита, мас. %:
a – без электролита, *b* – 0,5, *c* – 1,0, *d* – 1,5, *e* – 2,0 (массовое соотношение фаз – 1 : 1, время эмульгирования – 15 мин при 7 000 об/мин и температуре 293 К, содержание стабилизатора – 6 г/100 мл (вода + масло))

Fig. 4. Micrographs of emulsions obtained with different electrolyte concentrations, mass %:
a – without electrolyte, *b* – 0.5, *c* – 1.0, *d* – 1.5, *e* – 2.0 (the mass ratio of the phases is 1 : 1, the emulsification time is 15 minutes at 7,000 rpm and a temperature of 293 K, the stabilizer content is 6 g/100 ml (water + oil))

воримой части ацетоном в аппарате Сокслета в течение 24 ч (табл. 5). Установлено, что степень отверждения повышается с увеличением количества кизельгура в составе эмульсий как при отверждении при комнатной температуре, так и при отверждении при 80 °С. Максимальная величина отверждения при комнатной температуре достигается не ранее чем через 7 суток.

На графиках (рис. 5, 6) показано изменение твердости этих покрытий в течение 7 суток при отверждении эмульсий с различным содержанием стабилизатора и электролита (твердость определялась с помощью маятникового прибора ТМЛ 2124).

Т а б л и ц а 5. Степень отверждения эмульсий с разным содержанием стабилизатора в зависимости от условий отверждения

T a b l e 5. Degree of curing of emulsions with different stabilizer contents depending on curing conditions

Концентрация кизельгура, мас. %	Степень отверждения, % через 2 суток	Степень отверждения, % через 7 суток	Степень отверждения, % при 80 °С, один час
4,0	38,72	78,65	81,05
6,0	40,12	82,92	84,67
10,0	42,36	82,55	83,75

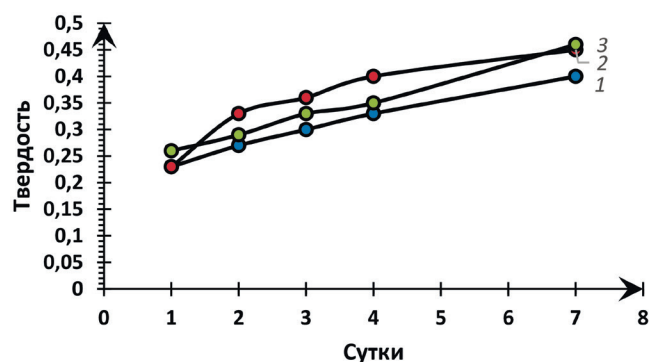


Рис. 5. Твердость покрытий толщиной 90 мкм, полученных на основе отвержденных эмульсий с различным содержанием стабилизатора (г на 100 мл (вода + масло)): 1 – 4, 2 – 6, 3 – 10 (содержание электролита в эмульсиях 0,5 г/100 мл (вода + масло))

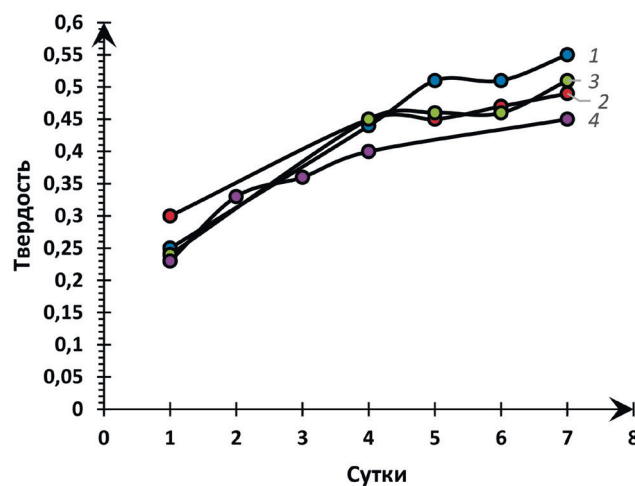
Fig. 5. Hardness of 90 μ m thick coatings obtained on the basis of cured emulsions with different stabilizer contents (g per 100 ml (water + oil)): 1 – 4, 2 – 6, 3 – 10 (electrolyte content in emulsions 0.5 g/100 ml (water + oil))

Рис 6. Твердость покрытий толщиной 90 мкм, полученных на основе отвержденных эмульсий с различным содержанием электролита (г на 100мл (вода + масло)): 1 – 1,0, 2 – 1,5, 3 – 2,0, 4 – 0,5 (содержание стабилизатора в эмульсиях – 6 г/100 мл (вода + масло))

Fig. 6. Hardness of 90 μ m thick coatings obtained on the basis of cured emulsions with different electrolyte content (g per 100 ml (water + oil)): 1 – 1.0, 2 – 1.5, 3 – 2.0, 4 – 0.5 (stabilizer content in emulsions – 6 g/100 ml (water + oil))

Таким образом, наиболее высокой твердостью обладают покрытия на основе эмульсии, полученной с содержанием порошка 6 г/100 мл (см. рис. 5), причем величины их твердостей коррелируют со степенью сшивки (см. табл. 5). Зависимость твердости покрытий от содержания в составе эмульсий электролита носит сложный характер (см. рис. 6).

Исследована также возможность применения разработанной эмульсии Пикеринга оптимального состава в качестве клеевой композиции. Данные по прочности получаемых адгезионных

соединений индивидуальных эпоксидных эмульсий и их композиций с углетканью, нанесенных на поверхность бетона, а также по виду их разрушения в случае применения различных отвердителей приведены в табл. 6.

Таблица 6. Сравнительные характеристики прочности сцепления эпоксидных композиций на основе эмульсий Пикеринга при толщине слоя 2 мм от вида отвердителя

Table 6. Comparative characteristics of the adhesion strength of epoxy compositions based on Pickering emulsions at a layer thickness of 2 mm depending on the type of hardener

Наименование отвердителя	Материал-основа	Вид разрушения	Прочность сцепления, МПа
Epilink 701	Бетон	По бетону	2,97
Anguamine 401	Бетон	По бетону	3,02
Waterpoxy 751	Бетон	По клеевому шву	1,31
Telalit 180	Бетон	По клеевому шву	0,80
Epilink 701	Бетон + углеткань	По бетону	3,24
Anguamine 401	Бетон + углеткань	По бетону	3,31
Waterpoxy 751	Бетон + углеткань	По клеевому шву	1,51
Telalit 180	Бетон + углеткань	По клеевому шву, бетону	1,15

Из табл. 6 следует, что наиболее высокие клеевые способности эмульсий наблюдали при использовании отвердителя Anguamine 401, а случае композиции ее с углетканью достигнуты на 10–15 % более высокие показатели адгезионной прочности.

Выводы. С использованием микрочастиц кизельгура в качестве стабилизатора получены относительно стабильные к коагуляции и седиментации эмульсии Пикеринга первого рода эпоксидного олигомера CHS-EPOXX 530 при следующих условиях эмульгирования: масляная фаза – 70%-я концентрация смолы CHS-EPOXX 530 в ксилоле, водная фаза – суспензия кизельгура с концентрацией его 6,0 г/100 мл (вода + масло), объемное соотношение фаз – 1 : 1, содержание электролита – 0,5 г/100 мл (вода + масло), эмульгирование – в течение 15 мин при 293 К и скорости вращения вала дисольвера 7 000 об/мин.

Устойчивые эмульсии Пикеринга эпоксидного олигомера, содержащие 6,0 г кизельгура на 100 мл (вода + масло) и 0,5 % электролита NaCl, со средним размером капель дисперсной фазы 26 мкм и требуемыми реологическими свойствами были использованы для формирования пленок и покрытий путем химической сшивки их эпоксидно-аминовым аддуктом Telalit 180. Твердость покрытий через 2 суток твердения достигает 0,3 усл. ед. и увеличивается со временем до 0,5 усл. ед. Хорошее качество и относительно высокая твердость получаемых покрытий при отверждении таких эмульсий открывает возможность использования их для создания лакокрасочных декоративно-защитных материалов.

Показано, что более вязкие эмульсии – гели эпоксидного олигомера, стабилизированные микрочастицами кизельгура, могут быть применимы для получения составов, обладающих клеевыми свойствами при холодном отверждении с целью реставрации бетонных сооружений и восстановления их несущей способности.

Список использованных источников

1. Binks, B. P. Colloidal particles at liquid interfaces / B. P. Binks, T. S. Hosorov // Colloidal Particles at Liquid Interfaces / eds. B. P. Binks, T. S. Hosorov. – Cambridge University Press, 2006. – P. 1–74. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511536670.002>
2. Королева, М. Ю. Стабилизация прямых эмульсий Пикеринга наночастицами SiO₂, модифицированными ПАВ / М. Ю. Королева, Д. А. Быданов, Е. В. Юртов // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81, № 1. – С. 61–69. <https://doi.org/10.1134/s0023291219010087>
3. Полиэлектролитные микрокапсулы, модифицированные наноразмерным диоксидом титана, для адресной доставки лекарственных средств / П. А. Демина, Д. О. Григорьев, Т. В. Кузьмичева, Т. В. Букреева // Тонкие химические технологии. – 2014. – Т. 9, № 4. – С. 73–79.
4. Нуштаева, А. В. Свойства эмульсий и свободных эмульсионных (водных) пленок, стабилизированных кремнеземом, модифицированным гексиламином / А. В. Нуштаева, А. А. Шумкина // Коллоидный журнал. – 2013. – Т. 75, № 3. – С. 359–365. <https://doi.org/10.7868/s0023291213020134>

5. Saïen, J. Understanding the effect of different size silica nanoparticles and SDS surfactant mixtures on interfacial tension of n-hexane-water / J. Saïen, M. Bahrami // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – Vol. 224, part A. – P. 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.112>
6. Katepalli, H. Microstructure and rheology of particle stabilized emulsions: effects of particle shape and inter-particle interactions / H. Katepalli // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 485. – P. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.015>
7. Кошевар, В. Д. Влияние адсорбции неионных ПАВ на стабилизирующую способность латексов при получении эпоксидных эмульсий / В. Д. Кошевар, Е. В. Шинкарева, О. А. Пликус // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т. 85, № 8. – С. 1348–1355.
8. Aqueous dispersions of epoxy oligomers: stability and rheological properties / D. A. Busel, V. D. Koshevar, F. Zarkov [et al.] // *Chemija*. – 2021. – Vol. 32, № 3–4. – P. 73–78. <https://doi.org/10.6001/chemija.v32i3-4.4551>
9. Koshevar, V. D. Preparation and Properties of Epoxy Oligomer Emulsions Stabilized by Talc Microparticles / V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova, O. I. Maevskaya // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2022. – Vol. 95, № 6. – P. 849–855. <https://doi.org/10.1134/s107042722206009x>
10. Кошевар, В. Д. Обратные эмульсии эпоксидного олигомера с инкапсулированным фото-, термохромным составом на основе гептамолибдата аммония / В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрецова, А. С. Письменская // *Химическая промышленность*. – 2023. – Т. 100, № 1. – С. 15–24.

References

1. Binks B. P., Hosorov T. S. Colloidal particles at liquid interfaces. Binks B. P., Hosorov T. S. (eds.). *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*. Cambridge University Press, 2006, pp. 1–74. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511536670.002>
2. Koroleva M. Yu., Bydanov D. A., Yurtov E. V. Stabilization of Oil-in-Water Pickering Emulsions with Surfactant-Modified SiO₂ Nanoparticles. *Colloid Journal*, 2018, vol. 80, pp. 783–791. <https://doi.org/10.1134/s1061933x19010083>
3. Demina P. A., Grigor'ev D. O., Kuz'micheva T. V., Bukreeva T. V. Polyelectrolyte microcapsules modified with nanoscale titanium dioxide for targeted drug delivery. *Fine Chemical Technologies*, 2014, vol. 9, no. 4, pp. 73–79 (in Russian).
4. Nushtaeva A. V., Shumkina A. A. Properties of emulsions and free emulsion (Aqueous) films stabilized with hexylamine-modified silica. *Colloid Journal*, 2013, vol. 75, pp. 326–332. <https://doi.org/10.1134/s1061933x13020129>
5. Saïen J., Bahrami M. Understanding the effect of different size silica nanoparticles and SDS surfactant mixtures on interfacial tension of n-hexane-water. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, vol. 224, part A, pp. 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.112>
6. Katepalli H. Microstructure and rheology of particle stabilized emulsions: effects of particle shape and inter-particle interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, vol. 485, pp. 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.09.015>
7. Koshevar V. D., Shinkareva E. V., Plikus O. A. Effect of adsorption of nonionic surfactants on the stabilizing ability of latexes in preparation of epoxy emulsions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, pp. 1282–1288. <https://doi.org/10.1134/s1070427212080241>
8. Busel D. A., Koshevar V. D., Zarkov F., Shkadretsova V. G. Aqueous dispersions of epoxy oligomers: stability and rheological properties. *Chemija*, 2021, vol. 32, no. 3–4, pp. 73–78. <https://doi.org/10.6001/chemija.v32i3-4.4551>
9. Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Maevskaya O. N. Preparation and Properties of Epoxy Oligomer Emulsions Stabilized by Talc Microparticles. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2022, vol. 95, no. 6, pp. 849–855. <https://doi.org/10.1134/s107042722206009x>
10. Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Pismenskaya A. S. Reverse emulsions of epoxy oligomer with encapsulated photo- and thermochromic composition based on ammonium heptamolybdate. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*, 2023, vol. 100, no. 1, pp. 15–24 (in Russian).

Информация об авторах

Кошевар Василий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Шкадрецова Валентина Георгиевна – старший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shgv@igic.bas-net.by

Маевская Ольга Ивановна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: o59540931@gmail.com

Суворова Галина Сергеевна – младший научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: suvorova_gs@mail.ru

Information about the authors

Koshevar Vasily D. – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Science of Belarus (9/1, Surganov Str., Minsk, 220072, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Shkadretsova Valentina G. – Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., Minsk, 220072, Republic of Belarus). E-mail: shgv@igic.bas-net.by

Maevskaya Olga I. – Research. 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: o59540931@gmail.com

Suvorova Galina S. – Junior Research. 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: suvorova_gs@mail.ru

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 620.9:662.92; 543.054
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-304-314>

Поступила в редакцию 14.05.2025
Received 14.05.2025

**С. М. Лещёв¹, М. Ф. Заяц¹, Д. С. Игнатенко², А. И. Юсевич³, К. И. Трусав³,
Е. М. Осипёнок³, П. В. Курман⁴**

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²ООО «БЕЛЭКОТЕХНИКА», Свислочь, Пуховичский р-н, Минская обл., Беларусь

³Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

⁴Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА
БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОЛИЗАТА АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН,
ГИДРИРОВАННОГО НА РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Аннотация. С применением предварительной экстракционной пробоподготовки и последующего ГХ-МС анализа, а также стандартных физико-химических методов анализа нефтепродуктов определен углеводородный состав бензиновой фракции (температурный интервал выкипания 32–180 °С) пиролизата автомобильных шин до и после ее гидрирования на алюмоплатиновом и алюмоникельмолибденовом катализаторах. С применением экстракции установлено, что изученная фракция содержит небольшие количества водорастворимых компонентов. Обработка фракции олеумом позволила селективно определить содержание насыщенных углеводородов в пиролизате, поскольку алкены и арены разрушаются олеумом. На основании полученных результатов сделан вывод, что исходная бензиновая фракция пиролизата в силу высокого содержания серы и алкенов не может быть использована в качестве компонента моторных топлив. Гидрирование на платиновом катализаторе заметно уменьшает содержание серы и алкенов, однако оно остается достаточно высоким. Использование при гидроочистке алюмоникельмолибденового катализатора позволяет резко снизить содержание указанных компонентов, но при этом значительно возрастает содержание ароматических углеводородов. Полученный при гидрировании на данном катализаторе пиролизат может рассматриваться в качестве потенциальных добавок к товарным нефтепродуктам, поскольку он почти не содержит серы и олефинов.

Ключевые слова: пиролизаты, нефти и их фракции, экстракционная пробоподготовка, ГХ-МС анализ, гидрирование, алкены, ароматические углеводороды, сера

Для цитирования. Экстракционно-хроматографическое определение состава бензиновой фракции пиролизата автомобильных шин, гидрированного на различных катализаторах / С. М. Лещёв, М. Ф. Заяц, Д. С. Игнатенко [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 304–314. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-304-314>

S. M. Leshev¹, M. F. Zayats¹, D. S. Ignatenko², A. I. Usevich³, K. I. Trusau³, K. M. Asipionak³, P. V. Kurman⁴

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Belekotechnika Ltd, Svisloch, Pukhovichi region, Minsk area, Belarus

³Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

⁴Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**EXTRACTION-CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF THE COMPOSITION
OF THE GASOLINE FRACTION OF PYROLYZED AUTOMOBILE TIRES,
HYDROGENATED ON VARIOUS CATALYSTS**

Abstract. Using preliminary extraction sample preparation and subsequent GC-MS analysis, as well as standard physicochemical methods for analyzing petroleum products, the hydrocarbon composition of the gasoline fraction (boiling point range of 32–180 °C) of tire pyrolysate was determined before and after its hydrogenation on aluminoplatinum and aluminum-nickel-molybdenum catalysts. Using extraction, it was found that the studied fraction contains small amounts of water-soluble components. Treatment of the fraction with oleum made it possible to selectively determine the content of saturated

hydrocarbons in the pyrolysate, since alkenes and arenes are destroyed by oleum. Based on the results obtained, it was concluded that the original gasoline fraction of the pyrolysate cannot be used as a component of motor fuels due to the high content of sulfur and alkenes. Hydrogenation on a platinum catalyst significantly reduces the content of sulfur and alkenes, but it remains quite high. The use of an alumina-nickel-molybdenum catalyst in hydrotreating allows for a sharp reduction in the content of the above components, but at the same time the content of aromatic hydrocarbons increases significantly. The pyrolysate obtained during hydrogenation on this catalyst can be considered as a potential additive to commercial petroleum products, since it contains virtually no sulfur or olefins.

Keywords: pyrolysates, oils and their fractions, extraction sample preparation, GC-MS analysis, hydrogenation, alkenes, aromatic hydrocarbons, sulfur

For citation. Leschev S. M., Zayats M. F., Ignatenko D. S., Usevich A. I., Trusau K. I., Asipionak K. M., Kurman P. V. Extraction-chromatographic determination of the composition of the gasoline fraction of pyrolyzed automobile tires, hydrogenated on various catalysts. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 304–314 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-304-314>

Введение. Отработанные автомобильные шины создают известные экологические проблемы в силу больших объемов их образования и трудностей их биологического разложения. Известно, что перспективным способом их переработки является пиролиз [1–9]. Продукты пиролиза представляют собой преимущественно смеси алифатических, непредельных и ароматических углеводородов, а также небольшие количества сера-, азот- и кислородсодержащих органических веществ, технического углерода и др. [10].

Установлено также, что упомянутые пиролизаты не могут служить как индивидуальными топливами, так и добавками к товарным нефтепродуктам. Это требует обязательной очистки и химической переработки вышеуказанных пиролизатов. Определено, что перегонка пиролизатов не позволяет избавиться от присутствующих в них больших количеств алкенов и серы [10], поэтому единственным и наиболее эффективным способом переработки дистиллятов продуктов пиролиза является их гидрирование или гидроочистка [11].

В литературе имеются данные по составу исходных дистиллятов, однако отсутствует информация по составу продуктов их гидрирования. Корректное определение состава пиролизных продуктов, особенно жидких, затруднено в связи с их многокомпонентностью [10]. В ряде научных работ показано, что число компонентов в них приближается к нескольким сотням, а иногда – даже к тысячам [3, 4], поэтому результаты определения состава данных объектов недостаточно достоверны в связи с наложением пиков в процессе хроматографического разделения компонентов и неверной интерпретацией значений даже в условиях масс-детектирования [2, 10], что особенно характерно для сложных смесей углеводородов различных молекулярных масс.

Известно, что для повышения достоверности хроматографического определения состава продуктов пиролиза успешно применяется предварительная экстракционная пробоподготовка [10].

Цель настоящей статьи – с применением экстракционной пробоподготовки определить состав легкого дистиллята пиролизата автомобильных шин до и после гидрирования на двух различных катализаторах и на основании полученных данных выяснить возможность их использования в качестве добавок к моторным топливам или сырья для нефтехимических процессов.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования выступала легкая фракция пиролизата автомобильных шин до и после ее гидрирования на катализаторах «платина на оксиде алюминия» ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и алюмоникельмолибденовом НУТ 1119 UOP в оксидной форме. Сульфидирование последнего катализатора (перевод его в активную форму NiMoS_x) осуществлялось *in situ* за счет серосодержащих соединений гидрируемых фракций.

Пиролиз измельченных шин осуществлялся в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. Процесс проводился в атмосфере азота в проточном реакторе шнекового типа при температуре 500 °С.

Полученный пиролизат перерабатывали на кафедре нефтегазопереработки и нефтехимии БГТУ: перегоняли с отбором легкой фракции (н. к. – 180 °С, атмосферное давление), которую в дальнейшем гидрировали с получением двух образцов.

Процесс гидрирования осуществлялся следующим образом: в реактор автоклавного типа помещали образец и катализатор и закачивали водород до избыточного давления 65–68 бар. Затем

нагревали со скоростью 9 °С/мин до рабочей температуры (табл. 1) и выдерживали при ней в течение 8 ч. После окончания процесса реактор охлаждали, сбрасывали остаточное давление и отфильтровывали жидкие продукты гидрирования от катализатора.

Далее образцы фракций до и после гидроочистки подвергались определению таких показателей, как плотность, показатель преломления, средняя молекулярная масса, анилиновая точка, содержание серы, йодное число, кислотное число, теплота сгорания, по стандартным и опубликованным в литературе методикам [12–19], а также газохроматографическому анализу для определения компонентного состава.

Т а б л и ц а 1. Условия гидрирования и выходы гидрогенизатов

Table 1. Hydrogenation conditions and yields of hydrogenates

Показатель	Катализатор	
	Pt/Al ₂ O ₃	NiMoS _x
Рабочая температура, °С	200	360
Начальное максимальное давление, бар	67	68
Максимальное давление водорода при рабочей температуре, бар	93	100
Остаточное давление водорода, бар	47	27
Выход гидрогенизата, мас. %	88,6	85,6

В ходе пробоподготовки и ГХ-МС анализа использовали также следующие реактивы: *n*-гексан для газовой хроматографии (Merk, Германия); сульфат аммония марки «х. ч.», серная кислота марки «х. ч.», гидроксид натрия марки «ч. д. а.», олеум марки «х. ч.» с содержанием 24 % свободного SO₃; перманганат калия марки «х. ч.», хлороформ для газовой хроматографии (Merk, Германия).

Методика экстракционной пробоподготовки легкой фракции пиролизного масла до и после гидроочистки. Образцы пиролизатов до и после гидроочистки разбавляли в 500 раз *n*-гексаном и хроматографировали (три образца). Далее разбавленные гексаном образцы подвергались экстракционной пробоподготовке. Водорастворимые компоненты, среди которых могли находиться органические кислоты или основания, извлекали 1 моль/л водным раствором гидроксида натрия или серной кислоты соответственно. Полученный щелочной водный экстракт, содержащий органические кислоты, подкисляли серной кислотой до pH < 2, добавляли сульфат аммония до насыщения для высаливания аналитов, а после проводили реэкстракцию дихлорметаном. Дихлорметановый экстракт хроматографировали.

Аналогично полученный кислотный водный экстракт, содержащий органические основания, подщелачивали добавлением твердого карбоната калия до насыщения (pH > 12) и экстрагировали дихлорметаном. Дихлорметановый экстракт хроматографировали.

Гексановые рафинаты, очищенные от водорастворимых соединений, обрабатывали олеумом для деструктивного и полного удаления реакционноспособных углеводородов, в первую очередь алкенов и ароматических углеводородов. Алканы и нафтенy при комнатной температуре с олеумом не реагируют. Полученные образцы промывали подкисленным водным раствором перманганата калия для удаления возможных продуктов окисления органических веществ, SO₂, избыточных количеств SO₃ и хроматографировали.

Условия хроматографирования. Образцы анализировали методом ГХ-МС на хроматографе Agilent 6890N Network GC System (США) с масс-селективным детектором Agilent 5975 Inert MSD (США). Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS (5 % фенилметилсилоксана) длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий с постоянным потоком 1 мл/мин. Температурный градиент: изотерма 40 °С в течение 3 мин, нагрев до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, изотерма 300 °С в течение 10 мин. Температура инжектора – 250 °С, интерфейса – 280 °С, ионного источника – 150 °С, квадруполя – 230 °С. Использовалась электронная ионизация с энергией 70 эВ. Ввод пробы осуществляли автосамплером, объем вводимой пробы – 1 мкл. Идентификацию компонентов осуществляли по компьютерной библиотеке масс-спектров NIST17.

Результаты и их обсуждение. В табл. 2 представлены результаты определения физико-химических показателей исследованных образцов, а также наглядные фотоснимки для оценки внешнего вида образцов до и после проведения гидроочистки.

Теоретически при протекании только реакции гидрирования плотность продукта должна уменьшаться. Однако видно, что после гидроочистки плотность пиролизата неожиданным образом увеличивается. С одной стороны, это связано с тем, что при сбросе остаточного давления водорода частично удалялись наиболее летучие компоненты смеси. По-видимому, это было основной причиной увеличения плотности бензиновой фракции после гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе. С другой стороны, в процессе гидроочистки на алюмоникельмолибденовом катализаторе одновременно с гидрообессериванием молекул протекали процессы циклизации и ароматизации углеводородов [20].

Т а б л и ц а 2. Сводная таблица физико-химических показателей легкой фракции пиролизата до и после гидроочистки

Table 2. Summary table of physicochemical parameters of the light fraction of pyrolysate before and after hydrotreating

Показатель	До гидроочистки	После гидроочистки	
		Pt/Al ₂ O ₃	NiMoS _x
Образец	1	2	3
Внешний вид			
Плотность, кг/м ³ , при 20 °С	812	829	835
Йодное число, г I ₂ /100 г	113,7	74,1	4,3
Кислотное число, мг КОН/г	2,48	0	0
Показатель преломления при 20 °С	1,4721	1,4663	1,4696
Содержание серы, мас.%	0,36	0,35	0,02
Теплота сгорания высшая, кДж/кг	44 100	44 400	43 800
Средняя молекулярная масса	98	120	125
Анилиновая точка, °С	–	–6,2	10,4

Помимо этого о процессах ароматизации углеводородов на катализаторе гидроочистки свидетельствует и наличие окраски у образца 3 в отличие от образца 2. Вероятно, окрашенность связана с появлением сопряженных ароматических структур в результате высокотемпературных превращений ненасыщенных продуктов пиролиза.

Изменение показателя преломления фракций при гидрировании существенно и однонаправленно для различных катализаторов. Логично предположить, что уменьшение показателя преломления обусловлено падением концентрации непредельных соединений, для удаления которых и применяют процесс гидроочистки. Несколько большее значение показателя преломления у образца 3 по сравнению с образцом 2, в свою очередь, может быть связано с циклизацией и ароматизацией углеводородов в процессе гидроочистки на никельмолибденовом катализаторе.

Никельмолибденовый катализатор позволяет радикальным образом снизить йодное число и содержание серы в отличие от катализатора «платина на оксиде алюминия», что делает его предпочтительным для гидроочистки данного пиролизата.

Кислотное число, характеризующее наличие кислотных соединений, в обоих случаях уменьшилось до нуля, что иллюстрирует пригодность обоих катализаторов для удаления из сырья соединений с кислотными свойствами.

Представляет интерес влияние гидроочистки пиролизата на различных катализаторах на его анилиновую точку. Так, образец 1 смешивается с анилином вплоть до температуры кристал-

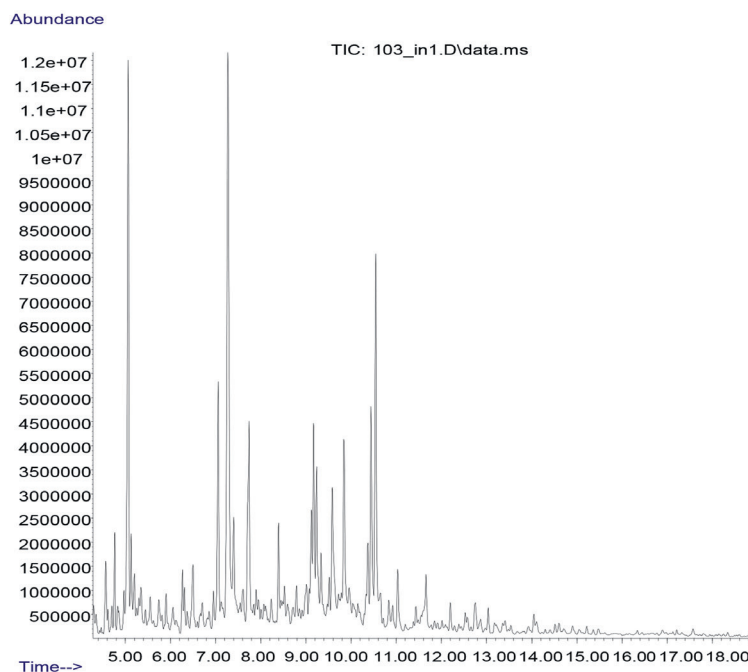


Рис. 1. Хроматограмма гексанового раствора образца 1

Fig. 1. Chromatogram of hexane solution of sample 1

лизации ($-19\text{ }^{\circ}\text{C}$), что, по-видимому, обусловлено высоким суммарным содержанием непредельных и ароматических углеводородов в исходном пиролизате. После гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе концентрация непредельных углеводородов в пиролизате несколько снизилась за счет увеличения содержания алканов и циклоалканов, что позволило зафиксировать расслоение смеси образца 2 и анилина при температуре выше точки кристаллизации. Наибольшее значение анилиновой точки оказалось у образца 3, полученного гидроочисткой пиролизата на алюмоникельмолибденовом катализаторе. Как будет показано ниже, этот образец характеризуется самым высоким содержанием насыщенных углеводородов.

Очевидно, что для получения более полной и детальной картины о составе образцов требуются дополнительные исследования. Общеизвестным и эффективным методом анализа такого рода объектов является метод ГХ-МС с предварительной экстракционной пробоподготовкой [10].

Газохроматографический анализ образцов пиролизата. На рис. 1 представлена хроматограмма образца 1, разбавленного в 500 раз *n*-гексаном.

Результаты хроматографического анализа образца 1 отражены в табл. 3. Здесь и в дальнейшем приведены данные преимущественно для соединений, достоверность идентификации которых превышает 80 %, а относительные площади пиков – 0,2 %.

Таблица 3. Компонентный состав исходного гексанового раствора бензиновой фракции пиролизного масла до гидроочистки

Table 3. Component composition of the initial hexane solution of the gasoline fraction of pyrolysis oil before hydrotreating

Название соединения	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика, %	Достоверность, %
1,3-Циклопентадиен, 5,5-диметил-	4,350	0,35	90
1,3,5-Гексатриен, 3-метил-, (Е)-	4,566	1,45	94
1,3,5-Гексатриен, 2-метил-	4,699	0,42	91
Циклобутан, (1-метилэтилиден)-	4,769	1,33	91
Циклопентан, этилиден-	4,832	0,58	87
1,4-Циклогексадиен, 1-метил-	4,972	0,66	87
Толуол	5,067	10,89	95

Окончание табл. 5

Название соединения	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика, %	Достоверность, %
1,3,5-Гексатриен, 3-метил-, (Z)-	5,200	0,76	93
1-Октен	5,555	0,53	87
Циклогексен, 1-этил-	6,126	0,46	80
1,3-Диметил-1-циклогексен	6,265	1,12	94
Циклогексен, 3,5-диметил-	6,309	0,54	90
Циклогексен, 4-этилен-	6,500	1,60	97
Циклопентен, 1,2-диметил-4-метилен-	6,703	0,49	90
Циклопентен, 3-этилен-1-метил-	6,950	0,69	94
Этилбензол	7,058	4,61	94
<i>p</i> -Ксилол	7,273	16,71	97
<i>o</i> -Ксилол	7,742	5,56	95
1,3-Циклогексадиен, 1,3,5,5-тетраметил-	8,231	0,44	93
Бензол, (1-метилэтил)-	8,396	1,71	90
2,4,6-Октатриен, 2,6-диметил-	8,522	0,44	90
1,3,6-Гептатриен, 2,5,6-триметил	8,789	0,52	90
Бензол, пропил-	9,017	0,74	83
<i>DL</i> -Лимонен	9,118	1,87	91
Бензол, 1-этил-3-метил-	9,169	3,48	94
Бензол, 1-этил-4-метил-	9,239	2,86	94
Мезитилен	9,334	1,36	97
α-Метилстирол	9,581	3,20	97
Бензол, 1,2,4-триметил-	9,841	3,40	87
Бензол, 1,2,3-триметил-	10,374	2,29	94
<i>p</i> -Цимол	10,444	4,37	95
<i>D</i> -Лимонен	10,545	6,64	99
Инден	10,830	0,54	94
Бензол, 1-метил-3-пропил-	10,919	0,52	90
Бензол, 4-этил-1,2-диметил-	11,033	1,46	93
<i>p</i> -(1-Пропенил)-толуол	11,661	1,08	96
Бензол, 1,2,4,5-тетраметил-	12,200	0,55	91

С достаточной достоверностью было идентифицировано 37 компонентов. Зарегистрированы соединения от C7 до C10, большая часть представляет вещества состава C8. Состав исходного образца представлен в основном ароматическими соединениями и олефинами. Среди индивидуальных веществ можно выделить большое содержание толуола, ксилолов, цимолов и лимонена. Образование лимонена вызвано процессом разрушения полимерной цепи изопренового каучука (основной компонент резины) при пиролизе. Многокольчатые ароматические углеводороды не детектированы. Насыщенные соединения и водорастворимые вещества в данном образце не идентифицируются в связи с интерференцией пиков.

С целью выяснения вопроса о наличии полярных органических компонентов в пиролизате была проведена его пробоподготовка согласно вышеуказанной методике.

После удаления в процессе пробоподготовки всех углеводов в водных экстрактах были обнаружены вещества как кислотной (фенол и *пара*-крезол), так и основной (4-метилпиридин, анилин и 2,4-диметилхинолин) природы, однако суммарное их содержание, оцененное по площадям пиков методом нормировки, не превышало 0,2 % по массе.

После очистки от водорастворимых компонентов в гексановом растворе пиролизата с высокой достоверностью было определено уже 43 компонента и на хроматограмме были дополнительно идентифицированы 3-метилциклогексен, 1,3-диметилциклогексен, 1-этил-2-метилбензол, камфен и 1-метил-1H-инден.

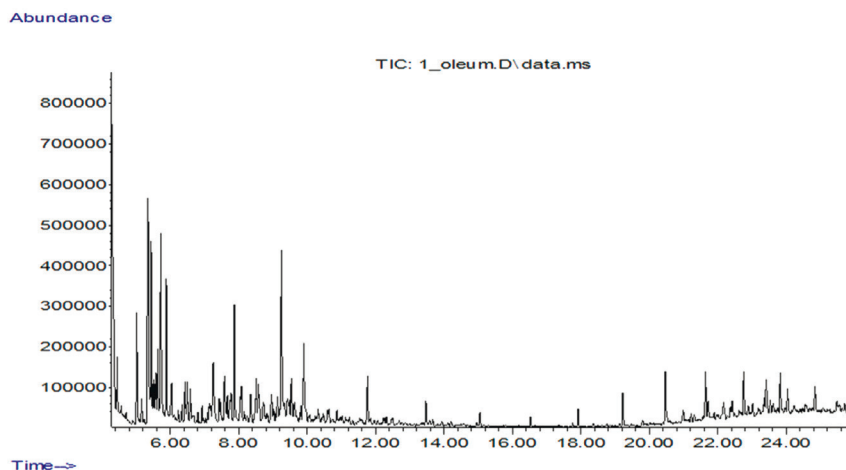


Рис. 2. Хроматограмма образца 1 после обработки олеумом

Fig. 2. Chromatogram of sample 1 after oleum treatment

Относительное содержание алкенов в исходном пиролизате, оцененное на основании его йодного числа и его средней молекулярной массы, составило 45 мас.%. Кажущееся отсутствие в пиролизате насыщенных углеводородов обусловлено наложением пиков многочисленных компонентов пиролизата, поэтому с целью корректной оценки наличия и содержания в пиролизате насыщенных углеводородов было проведено деструктивное удаление непредельных и ароматических углеводородов путем обработки гексанового раствора образца олеумом.

Хроматограмма образца 1 после обработки олеумом представлена на рис. 2.

С достаточной достоверностью было идентифицировано 26 соединений классов алканов и нафтеннов, не обнаруженных в исходном пиролизате. Можно заметить, что общее количество компонентов сильно уменьшилось. Компонентный состав данной пробы представлен в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Компонентный состав гексанового раствора бензиновой фракции исходного пиролизата после обработки олеумом

Table 4. Component composition of the hexane solution of the gasoline fraction of the initial pyrolysate after treatment with oleum

Название соединения	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика, %	Достоверность, %
Циклопентан, этил-	4,452	1,23	95
Гептан, 3-метил-	5,168	0,59	91
Циклогексан, 1,3-диметил-, цис-	5,346	9,52	94
Циклопентан, 1-этил-2-метил-, цис-	5,574	1,69	97
Циклогексан, 1,3-диметил-, транс-	5,891	3,71	96
Циклопентан, пропил-	6,436	1,32	87
Циклогексан, этил-	6,500	1,06	90
Циклогексан, 1,1,3-триметил-	6,588	0,81	90
Циклогексан, 1,2,4-триметил-	7,432	0,69	96
Циклогексан, 1-этил-4-метил-	7,755	0,79	91
Нонан	7,875	3,16	97
Циклогексан, 1,2,3-триметил-	8,047	0,69	86
Октан, 2,6-диметил-	8,573	1,67	81
Бицикло[2,2,1]гептан, 1,7,7-триметил-	8,960	1,12	93
Декан	9,905	3,58	97
Ундекан	11,769	1,56	96
Додекан	13,474	0,71	96
Пентадекан	17,919	0,51	96

Окончание табл. 4

Название соединения	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика, %	Достоверность, %
Гексадекан	19,232	0,95	96
Гептадекан	20,474	2,05	98
Октадекан	21,647	1,32	97
Гексадекан, 2,6,10,14-тетраметил-	21,717	0,57	90
Нонадекан	22,757	1,35	98
Эйкозан	23,829	1,29	98
Генэйкозан	24,843	0,80	90
Докозан	25,813	0,73	93

Оценочное содержание насыщенных углеводородов в исходном образце, рассчитанное как отношение суммы площадей пиков насыщенных углеводородов к сумме площадей пиков в необработанном олеумом образце, составило 6 %. Содержание ароматических углеводородов, не имеющих в молекулах изолированных двойных связей, рассчитывалось по разности и составило 49 %.

Указанный подход базируется на предположении, что для сходных по природе классов органических веществ, в данном случае углеводородов, площади пиков на хроматограмме при одинаковой концентрации веществ близки. Иного метода оценки содержания различных классов углеводородов, тем более в мультикомпонентных смесях, просто не имеется.

Образец, полученный гидрированием бензиновой фракции пиролизата на катализаторе «платина на оксиде алюминия». Аналогично вышеописанной процедуре были получены следующие результаты по содержанию углеводородов: насыщенные углеводороды – 19 %, алкены – 35 %, ароматические углеводороды – 46 %. Заметный рост содержания алканов подтверждается значимым ростом анилиновой точки.

Установлено также, что в процессе гидрирования почти полностью разрушаются водорастворимые компоненты пиролизата.

Образец, полученный гидрированием бензиновой фракции пиролизата на алюмоникельмолибденовом катализаторе. Содержание углеводородов: насыщенные углеводороды – 26 %, алкены – 2 %, ароматические углеводороды – 72 %. Указанный состав находится в хорошем соответствии с величиной анилиновой точки образца, поскольку наибольшее содержание насыщенных углеводородов обеспечивает наиболее высокую анилиновую точку. Аналогично предыдущему образцу при гидрировании также полностью разрушаются водорастворимые компоненты.

Обращает на себя внимание парадоксальное, на первый взгляд, существенное возрастание в образце содержания ароматических углеводородов, несмотря на проведение процесса под давлением водорода. Обусловлено это тем, что алюмоникельмолибденовый катализатор, взятый изначально в оксидной форме без предварительного сульфидирования, обладает недостаточно высокой гидрирующей активностью и при высокой температуре процесса гидроочистки в большей степени протекают реакции циклизации линейных полиенов с образованием ароматических систем, нежели насыщение двойных связей с образованием алканов.

Глубину ароматизации можно оценить как отношение количества ушедших из исходной смеси алкенов, за вычетом прогидрированных алкенов, к общему их содержанию. Количество прогидрированных алкенов, в свою очередь, можно оценить как приращение алканов в смеси при гидрировании. Количество ушедших на реакции из исходной смеси алкенов оценивается как разница между исходным количеством алкенов и оставшимся после проведения гидроочистки. Оценку глубины ароматизации можно провести следующим образом:

$$A \sim \frac{(\omega_1 - \omega_2) - (Z - X)}{\omega_1}, \quad (1)$$

где A – глубина ароматизации, %; ω_1 – количество алкенов в исходной смеси (образец 1), %; ω_2 – количество оставшихся после гидроочистки алкенов (образец 2), %; Z – количество алканов в образце 2, %; X – количество алканов в образце 1, %.

Из полученных данных следует, что примерно половина алкенов прогидрировалась и превратилась в насыщенные углеводороды, а остальная часть алкенов ароматизировалась. Таким образом, глубина ароматизации алкенов составила ~50 %. Указанное предположение справедливо при допущении, что алканы не ароматизируются и не дегидрируются.

Сравнение показателей товарного бензина и исследованных образцов бензиновой фракции пиролизного масла приведено в табл. 5.

Т а б л и ц а 5. Сравнение показателей образцов с техническими условиями автомобильного бензина повышенного качества АИ-92 Евро-5 [21]

Table 5. Comparison of sample indicators with technical specifications of high-quality motor gasoline AI-92 Euro-5 [21]

Наименование показателей	Значение для образцов			
	АИ-92	1	2	3
Плотность при 15 °С, кг/м ³	720,0–775,0	812	829	835
Объемная доля олефиновых углеводородов, %, не более	18,0	54	42	2,4
Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	35,0	62	55	86

Объемные доли углеводородов в образцах были оценены путем деления массовой доли на плотность образца.

Заключение. Для всех образцов бензиновой фракции пиролизата шинной резины характерна более высокая плотность, чем для товарного автомобильного бензина, что в данном случае обусловлено двумя факторами. Первый связан с высоким содержанием ароматических углеводородов в образцах. Второй фактор обусловлен техническими особенностями проведения гидроочистки для образцов 2 и 3, при которой сбрасывали избыточное давление и таким образом могли потерять легколетучие соединения, которые в автомобильном бензине сохраняются.

Существенного снижения доли олефиновых соединений удалось достигнуть только при проведении гидроочистки на никельмолибденсульфидном катализаторе, но из-за частичной ароматизации содержание аренов в смеси выросло и требованиям к бензину не удовлетворяет. Объемная доля ароматических углеводородов значительно превышает требуемую для всех образцов.

Образец 3, по всей видимости, может быть использован в качестве добавок к товарным бензинам, поскольку почти не содержит серы и олефинов. В то же время известно, что на нефтеперерабатывающих предприятиях специально получают высоко ароматизированные продукты, которые могут использоваться как растворители, разбавители и т. д.

Список использованных источников

1. Nkosi, N. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings / N. Nkosi, E. Muzenda // The World Congress on Engineering WCE 2014, July 2–4, 2014. – London, U.K., 2014. – Vol. 2. – P. 979–985.
2. Kalitko, U. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments / U. Kalitko, M. Chun Yao Wu // Pyrolysis: Types, Processes / eds. W. S. Donahue, J. C. Brandt. – Nova Science Publishers, Inc., 2009. – P. 1–37.
3. Quek, A. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review / A. Quek, R. Balasubramanian // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2013. – Vol. 101. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
4. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber / D. Perondi, B. S. Scopel, G. C. Collazzo [et al.] // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. – 2016. – Vol. 32, № 4. – P. 213–240. <https://doi.org/10.1177/147776061603200403>
5. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment / M. Rofiqul, R. Islam, M. Parveen [et al.] // International Journal of Environmental Science and Development. – 2010. – Vol. 1, № 1. – P. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>
6. Fuel properties of pyrolytic tyre oil and its blends with diesel fuel – towards waste management / M. Z. H. Khan, Md. I. Hossain, P. K. Halder [et al.] // International Journal of Environment and Waste Management. – 2016. – Vol. 18, № 4. – P. 335–348. <https://doi.org/10.1504/ijewm.2016.081835>
7. Ilkilic, C. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine / C. Ilkilic, H. Aydin // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92. – P. 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009>
8. Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor / J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio [et al.] // Energy. – 2017. – Vol. 128. – P. 463–474. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>

9. Rowhani, A. Scrap Tyre Management Pathways and Their Use as a Fuel – a Review / A. Rowhani, Th. J. Rainey // *Energies*. – 2016. – Vol. 9, № 11. – P. 888–913. <https://doi.org/10.3390/en9110888>
10. Генарова, Т. Н. Анализ жидких продуктов пиролиза резинотехнических отходов / Т. Н. Генарова, С. М. Лещев. – Мн. : ИТМО, 2022. – 243 с.
11. Радченко, Е. Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Е. Д. Радченко, Б. К. Нефедов, Р. Р. Алиев. – М. : Химия, 1987. – 224 с.
12. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности : ГОСТ 3900-2022. – Взамен ГОСТ 3900-85 : введ. РБ 01.01.2023. – Мн. : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2023. – 48 с.
13. Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления : ГОСТ 18995.2-2022. – Взамен ГОСТ 18995.2-73 : введ. РБ 01.01.2023. – М. : Рос. ин-т стандартизации, 2023. – 8 с.
14. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов : ГОСТ 2070-82. – Взамен ГОСТ 2070-55 : введ. РБ 01.07.1983. – М. : Гос. ком. по стандартам СССР, 1983. – 6 с.
15. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа : ГОСТ 5985-2022. – Взамен ГОСТ 5985-79 : введ. РБ 01.01.2023. – М. : Рос. ин-т стандартизации, 2023. – 16 с.
16. Нефтепродукты. Определение содержания серы (ламповый метод) : ГОСТ 32403-2013. – Введ. РБ 01.01.2015. – М. : Стандартиформ, 2014. – 24 с.
17. Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания : ГОСТ 21261-2021. – Взамен ГОСТ 21261-91 : введ. РБ 01.01.2023. – М. : Рос. ин-т стандартизации, 2022. – 30 с.
18. Рекомендации по измерению молекулярной массы нефти методом криоскопии в бензоле на установке Крион-1. – URL: cdn.termexlab.ru/files/c9a56e94/50bd/4281/8d68/b35f5373ac09.pdf. (дата обращения: 07.05.2024).
19. Нефтепродукты и углеводородные растворители. Метод определения анилиновой точки и ароматических углеводородов : ГОСТ 12329-2021. – Взамен ГОСТ 12329-77 : введ. РБ 01.01.2023. – М. : Рос. ин-т стандартизации, 2022. – 17 с.
20. Ouedraogo, A. S. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil / A. S. Ouedraogo, P. R. Bhoi // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 253. – Art. 119957. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119957>
21. Бензин неэтилированный АИ-92-К5-Евро «BN». – URL: <https://v.belorusneft.by/sitebeloil/ru/center/azs/center/fuelandService/quality/benzin-avtomobilnyj-bn92/>. (дата обращения: 02.05.2025).

References

1. Nkosi N., Muzenda E. A review and discussion of waste tire pyrolysis and derived products proceedings. *The World Congress on Engineering WCE 2014, July 2–4, 2014, vol. 2*. London, U.K., 2014, pp. 979–985.
2. Kalitko U., Chun Yao Wu M. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments. Donahue W. S., Brandt J. C. (eds.). *Pyrolysis: Types, Processes*. Nova Science Publishers, Inc., 2009, pp. 1–37.
3. Quek A., Balasubramanian R. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 101, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
4. Perondi D., Scopel B. S., Collazzo G. C., Silva J. P., Botomé M. L., Dettmer A., Godinho M., Vilela A. C. F. Characteristics of pyrolysis products from waste tires and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2016, vol. 32, no. 4, pp. 213–240. <https://doi.org/10.1177/147776061603200403>
5. Islam M. R., Parveen M., Haniu H., Sarker M. R. I. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>
6. Khan M. Z. H., Hossain Md. I., Halder P. K., Hasan Md. R., Mamun Md. R. A. Fuel properties of pyrolytic tire oil and its blends with diesel fuel – towards waste management. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2016, vol. 18, no. 4, pp. 335–348. <https://doi.org/10.1504/ijewm.2016.081835>
7. Ilkilic, C., Aydın H. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, pp. 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009>
8. Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Mkhize N. M., Danon B., van der Gryp P., Görgens J. F., Bilbao J., Olazar M. Evaluation of the properties of tire pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor. *Energy*, 2017, vol. 128, pp. 463–474. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>
9. Rowhani A., Rainey Th. J. Scrap Tire Management Pathways and Their Use as a Fuel – a Review. *Energies*, 2016, vol. 9, no. 11, pp. 888–913. <https://doi.org/10.3390/en9110888>
10. Genarova T. N., Leshchev S. M. *Analysis of liquid products of pyrolysis of rubber waste*. Minsk, ITMO, 2022. 243 p. (in Russian).
11. Radchenko E. D., Nefedov B. K., Aliev R. R. *Industrial catalysts for hydrogenation processes in oil refining*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 224 p. (in Russian).
12. State Standard 3900-2022. *Oil and oil products. Methods for determining density*. Minsk, Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification, 2023. 48 p. (in Russian).
13. State Standard 18995.2-2022. *Liquid chemical products. Method for determination of refractive index*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2023. 8 p. (in Russian).
14. State Standard 2070-82. *Light petroleum products. Methods for determination of iodine numbers and content of unsaturated hydrocarbons*. Moscow, State Committee for Standards of the USSR, 1983. 6 p. (in Russian).

15. State Standard 5985-2022. *Petroleum products. Method for determination of acidity and acid number*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2023. 16 p. (in Russian).
16. State Standard 32403-2013. *Petroleum products. Determination of sulfur content (lamp method)*. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 24 p. (in Russian).
17. State Standard 21261-2021. *Petroleum products. Method for determining the higher calorific value and calculating the lower calorific value*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2022. 30 p. (in Russian).
18. *Recommendations for measuring the molecular weight of oil by cryoscopy in benzene using the Krion-1 installation*. Available at: cdn.termexlab.ru/files/c9a56e94/50bd/4281/8d68/b35f5373ac09.pdf (Accessed 7 May 2024) (in Russian).
19. State Standard 12329-2021. *Petroleum products and hydrocarbon solvents. Method for determination of aniline point and aromatic hydrocarbons*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2022. 17 p. (in Russian).
20. Ouedraogo A. S., Bhoi P. R. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil. *Journal of Cleaner Production*. 2020, vol. 253, Art. 119957. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119957>.
21. *Unleaded gasoline AI-92-K5-Euro «BN»*. Available at: <https://v.belorusneft.by/sitebeloil/ru/center/azs/center/fuelandService/quality/benzin-avtomobilnyj-bn92/> (Accessed 2 May 2025) (in Russian).

Информация об авторах

Лещёв Сергей Михайлович – доктор химических наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Заяц Михаил Фёдорович – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhail_zayats@tut.by; <https://orcid.org/0000-0002-8400-6359>

Игнатенко Дарья Сергеевна – ведущий специалист, ООО «Белэкотехника» (пер. Промышленный, 9, 222823, Свислочь, Пуховичский р-н, Минская обл., Республика Беларусь). E-mail: dashaignatenko131213@gmail.com

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5592-4882>

Трусов Кирилл Игоревич – ассистент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: trusov2269@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8320-6570>

Осипёнок Екатерина Михайловна – ассистент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7418-3538>

Курман Петр Владимирович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: peter_kurman@tut.by

Information about the authors

Leschev Sergey M. – Dr. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Zayats Mikhail F. – Dr. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhail_zayats@tut.by; <https://orcid.org/0000-0002-8400-6359>

Ignatenko Darya S. – Leading Specialist, Belekotekhnika Ltd. (9, Promyshlenny lane, 222823, Svisloch, Pukhovich region, Minsk area, the Republic of Belarus). E-mail: dashaignatenko131213@gmail.com

Usevich Andrew I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5592-4882>

Trusau Kiryl I. – Assistant. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusov2269@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8320-6570>

Asipionak Katsiaryna M. – Assistant. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7418-3538>

Kurman Peter V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Akademician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: peter_kurman@tut.by

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

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
ORGANIC CHEMISTRY

УДК 547.556.3+ 547.826.1+ 681.7.064.844
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-315-326>

Поступила в редакцию 07.02.2024
Received 07.02.2024

**Е. А. Дикусар¹, Л. Н. Филиппович^{1, 2}, Н. В. Богданова³, Е. Е. Скидан³,
А. А. Муравский², Е. А. Акишина¹, С. Н. Шахаб^{1, 3}, В. И. Поткин¹**

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

²Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

³Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

**АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ
И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ ПИРИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АМИНОАЗОБЕНЗОЛА**

Аннотация. Конденсацией сложных эфиров никотиновой/изоникотиновой кислот с 4-аминоазобензолом в метаноле синтезированы различные (*E,E*)-азоазометины. Кватернизацией альдегидэфиров и (*E,E*)-азоазометин в растворе дихлорметана в присутствии избытка иодметана получены соответствующие иодиды *N*-метильных производных. Установлены оптические характеристики пленок из поливинилового спирта (ПВС) на основе синтезированных пиридиновых производных 4-аминоазобензола. Проведена оценка антибактериальной активности в отношении *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* методом диффузии в агар.

Ключевые слова: азометины, 4-аминоазобензол, никотиновая кислота, изоникотиновая кислота, гидроксibenзальдегиды, антибактериальные пленки, поливиниловый спирт, поляризаторы

Для цитирования. Антибактериальная активность и оптические характеристики пленок на основе пиридиновых производных 4-аминоазобензола / Е. А. Дикусар, Л. Н. Филиппович, Н. В. Богданова [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 315–326. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-315-326>

**E. A. Dikusar¹, L. N. Filippovich^{1, 2}, N. V. Bogdanova³, E. E. Skidan³, A. A. Muravsky²,
E. A. Akishina¹, S. N. Shahab^{1, 3}, V. I. Potkin¹**

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

²Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

³International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk, Belarus

**ANTIBACTERIAL ACTIVITY AND OPTICAL CHARACTERISTICS OF FILMS BASED
ON 4-AMINOAZOBENZENE PYRIDINE DERIVATIVES**

Abstract. Various (*E,E*)-azoazomethines were synthesized by condensation of nicotinic/isonicotinic acid esters with 4-aminoazobenzene in methanol. The corresponding iodomethylates were obtained by quaternization of aldehyde esters and (*E,E*)-azoazomethines in di-chloromethane in the presence of excess iodomethane. The optical characteristics of polyvinyl alcohol (PVA) films based on synthe-sized pyridine derivatives of 4-aminoazobenzene have been studied. Antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* was assessed using the agar diffusion method.

Keywords: azomethines, 4-aminoazobenzene, nicotinic acid, isonicotinic acid, hydroxybenzaldehydes, antibacterial films, polyvinyl alcohol, polarizers

For citations. Dikusar E. A., Filippovich L. N., Bogdanova N. V., Skidan E. E., Muravsky A. A., Akishina E. A., Shahab S. N., Potkin V. I. Antibacterial activity and optical characteristics of films based on 4-aminoazobenzene pyridine derivatives. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 315–326 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-315-326>

Введение. Поиск экологичных пленочных материалов с бактерицидными свойствами для создания перевязочных средств, а также упаковки пищевых продуктов является актуальным направлением в области создания новых композиционных полимерных материалов [1, 2]. Одним из самых удачных и широко используемых для создания перевязочных средств полимерных материалов является поливиниловый спирт (ПВС) благодаря его биосовместимости, биоинертности, а также возможности обеспечивать стабилизацию иммобилизованных биоактивных молекул и пролонгированное лечебное действие [3–5]. Кроме того, поиск пленочных поляризаторов с расширенным спектральным диапазоном, высокой свето- и термостойкостью на основе ПВС и новых дихроичных красителей является актуальной задачей [6–8], что обуславливает необходимость направленного органического синтеза широкого ассортимента красителей.

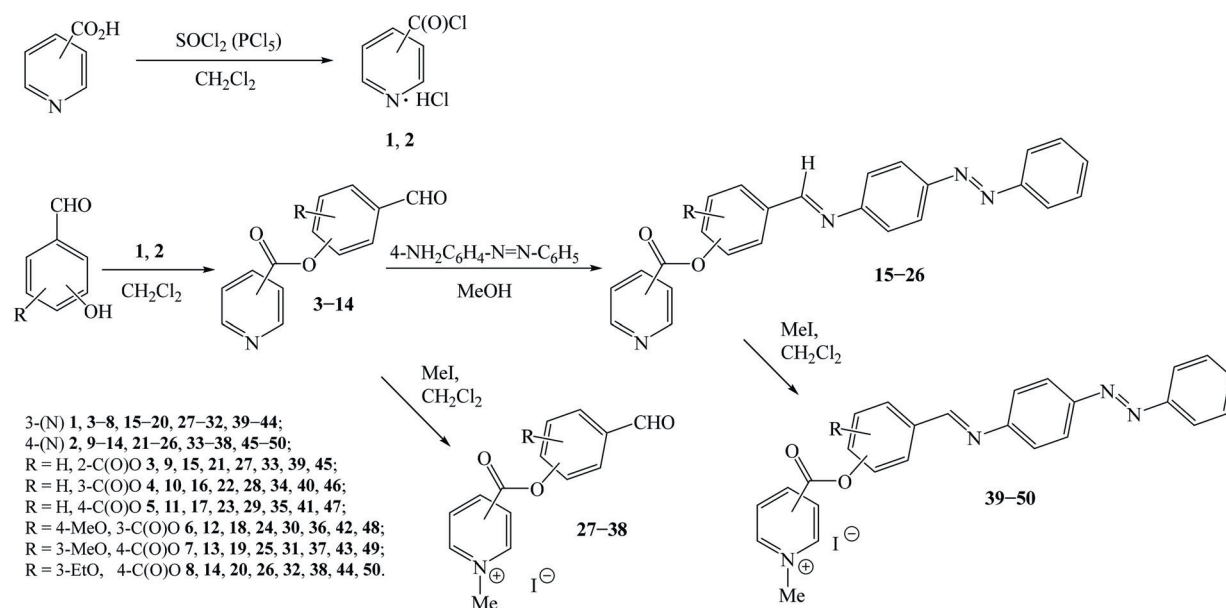
Производные азобензола давно зарекомендовали себя в качестве красителей и фоточувствительных материалов [9–12]. Благодаря своим уникальным свойствам производные азобензола привлекают внимание ученых для создания пролекарств и систем доставки нового поколения для направленной противоопухолевой терапии и лечения других заболеваний [13–15]. Производные азобензола интенсивно изучаются в качестве новых антибактериальных агентов как в индивидуальном виде, так и в составе полимерной матрицы [16, 17]. Применение ПВС как носителя антибактериальных препаратов может повысить их терапевтический эффект [17].

Цель настоящей работы состояла в получении новых пиридиновых производных аминоазобензола и исследовании антибактериальных свойств и оптических характеристик ПВС-пленок, полученных на их основе.

Результаты и их обсуждение. В настоящей работе представлены результаты синтеза производных *l*-аминоазобензола с фрагментами никотиновой и изоникотиновой кислот. Ацилированием хлорангидридами **1** и **2** замещенных гидроксibenзальдегидов в среде дихлорметана в присутствии триэтиламина были синтезированы сложные эфиры **3–14** с выходом 81–88 % [18]. Гидрохлориды хлорангидридов никотиновой кислоты **1** и изоникотиновой **2** кислот получены взаимодействием соответствующих кислот с хлористым тиоилом или пентахлоридом фосфора в среде дихлорметана.

Альдегидоэфиры **3–14** являются реакционноспособными соединениями и при их конденсации с 4-аминоазобензолом в среде метанола образуют азометины **15–26** с выходами 70–82 % (схема 1). Синтезированным азоазометинам приписана (*E,E*)-конфигурация (соединения **15–26**) на основании сравнения их спектров со спектрами ранее синтезированных родственных соединений [19, 20].

Схема 1



Альдегидозфирь 3–14 и (E,E)-азометинь 15–26 при взаимодействии с избытком иодметана в растворе дихлорметана при температуре 20–23 °С образуют иодметилаты 27–50 с выходом 75–85 %. Известно, что соли пиридиния подавляют рост различных микроорганизмов, таких как бактерии, вирусы и грибы, причем они обычно проявляют более высокую активность, чем исходные амины. Кватернизация также позволяет повысить растворимость соединений в воде, что важно для выбора наиболее рациональных путей введения лекарственного препарата в организм [21, 22].

Известно, что молекулы эффективных дихроичных красителей для поляризаторов содержат достаточно длинную цепочку из сопряженных двойных ($-N=N-$, $>C=C<$, $-N=C<$) связей, направленную вдоль длинной молекулярной оси. От длины цепи сопряжения и наличия ауксохромных групп ($-OH$, $-OAlk$, $-NH_2$, $-NO_2$, $-COOH$ и др.), оказывающих поляризующее влияние на единую π -электронную систему, зависит энергия возбуждения молекулы и, как результат, интенсивность и положение полосы длинноволнового поглощения [23, 24]. Значительное влияние на поглощение света органическими соединениями оказывает пространственное расположение функциональных групп в их молекулах. Если молекула расположена в одной плоскости (копланарно), то происходит перекрывание облаков π -электронов, облегчается их смещение по цепочке сопряженных двойных связей [25]. Из табл. 1 видно, что все пленки обладают высокой поляризующей способностью (90,0–96,0 %) в ближней УФ- и видимой областях спектра (390,0–459,0 нм). В табл. 1 представлены оптические характеристики анизотропных пленок на основе ПВС, окрашенного соединениями 17, 20, 21, 25.

Таблица 1. Оптические характеристики ПВС-пленок, содержащих соединения 17, 20, 21, 25 (толщина пленок 40–45 мкм)

Table 1. Optical characteristics of PVA films containing compounds 17, 20, 21, 25 (film thickness 40–45 μm)

Номер образца	λ , нм	T_{max}	T_{min}	ПС*	ПС, % (λ , нм)
17	440,0	24,6	0,53	96,0	90–96 (412–459)
20	428,0	28,1	0,81	94,0	90–94 (398–449)
21	421,0	44,3	1,16	95,0	90–95 (390–445)
25	418,0	39,8	1,05	95,0	90–95 (390–445)

* Поляризующая способность ПС = $\{(T_{max} - T_{min}) / (T_{max} + T_{min})\} \cdot 100$ %, где T_{max} и T_{min} – светопропускание пленки в перпендикулярном и параллельном направлениях оси растяжения) анизотропной окрашенной пленки [26, 27].

В качестве примера на рис. 1 представлены спектры пропускания для ПВС-пленки, содержащей соединение 21.

Проведена предварительная оценка антибактериальной активности азоазометинь 15–17, 20, 21, 25, ПВС-пленок на их основе, а также иодметилатов 41, 45, 49 методом диффузии в агар на тест-штаммах микроорганизмов *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*. Установлено, что тестируемые соединения проявляют антибактериальную активность в отношении данных патогенных тест-штаммов в различной степени (табл. 2). Умеренно выраженную активность показали азоазометинь 15 и иодметилат 49 в отношении *E. coli* и *St. aureus* соответственно. Слабую активность проявили азоазометинь 16, 17 в отношении *E. coli*, а также азоазометинь 20, 25 в составе ПВС-пленок в отношении обоих тест-штаммов. В то же время концентрация активного вещества в полимер-

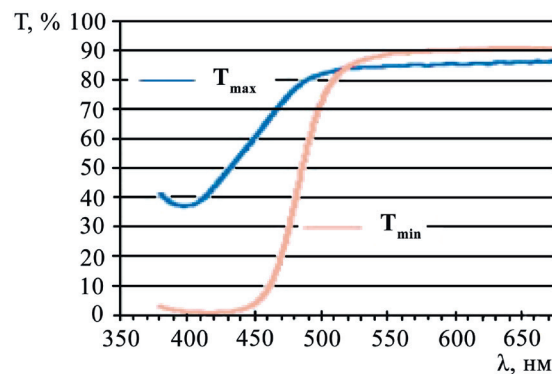


Рис. 1. Спектры пропускания ПВС-пленки, содержащей соединение 21

Fig. 1. Transmission spectra of PVA film containing compound 21

ной матрице была значительно ниже, чем в эксперименте с индивидуальными соединениями. По отношению к остальным образцам данные тест-штаммы микроорганизмов оказались не чувствительны.

Т а б л и ц а 2. Среднее значение зон подавления роста (мм) стандартных тест-культур микроорганизмов

Table 2. Average value of growth inhibition zones (mm) for microorganisms standard test cultures

Шифр образца	Азозометины		ПВС-пленки		Иодиды <i>N</i> -метильных производных 41, 45, 49	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
15	—	18 ± 0,2	—	—		
16	—	12 ± 0,2	—	—		
17	—	13 ± 0,1	—	—		
20	8 ± 0,2	—	12 ±	—		
21	—	—	—	7 ±	7 ±	8 ±
25	9 ± 0,1	—	14 ±	10 ±	20 ±	—
Цефотаксим	24 ± 0,1	21 ± 0,1	24 ± 0,1	21 ± 0,1	24 ± 0,1	21 ± 0,1

Экспериментальная часть. Методика проведения микробиологических исследований. Оценка антимикробной активности образцов проводилась методом диффузии в агар. Вещества (примерно 25 мг) взвешивали в пробирке Эппендорфа и растворяли в 1 мл дистиллированной воды при нагревании до 80 °С с использованием ультразвука на ультразвуковой бане. Полученный коллоидный раствор наносили на диск, предварительно сделанный из фильтровальной бумаги марки «Красная лента».

Все манипуляции с бактериальными клетками выполняли со строгим соблюдением правил стерильности. Исследуемую чистую культуру *St. aureus*, *E. coli* выращивали 18–20 ч на мясопептонном агаре (МПА) при 35 °С. Из полученной культуры готовили смесь плотностью в 10 ЕД оптического стандарта на изотоническом растворе (РУП «Белмедпрепараты», Беларусь), после чего наносили на чашку Петри с заранее приготовленной средой Мюллера–Хилтона 30 мкл бактериальной суспензии и с помощью шпателя Дрегалевского равномерно распределяли бактериальную суспензию по чашке, потом на предварительно расчерченные сегменты клали диски с антибиотиком (цефотаксим) и исследуемым веществом, а также диск контроля без нанесенных на него веществ. Инкубировали в термостате при 34 °С в течение 24 ч.

Антимикробная активность образца оценивалась по диаметру зон задержки роста тест-штаммов (мм) вокруг диска, включая диаметр самого диска: отсутствие зоны задержки роста (испытываемая культура не чувствительна к данной концентрации образца); диаметр зон задержки роста меньше 10 мм и сплошной рост в чашке (оценивали, как отсутствие антибактериальной активности); диаметр зон задержки роста 10–15 мм (слабая активность), диаметр зон задержки роста 15–20 мм (умеренно выраженная активность); диаметр зон задержки роста свыше 20 мм (выраженная активность). Для сравнительной характеристики антимикробной активности использовали диски с антибиотиком (цефотаксим).

Приготовление полимерной композиции. Для изготовления пленок использовался ПВС марки Mowiol 28-99 (Германия). Пленки формировали из полимерных растворов, в которых оптимальное соотношение компонентов составляло (мас.%): {9–10 ПВС, 4,0–4,5 ДМСО, 5,0–7,5 C₂H₅ОН, 0,05–0,10 Н₃ВО₃, 2,8–3,0 глицерин, 0,04 краситель и до 100 % Н₂О}. Ориентацию пленок осуществляли путем их одноосной механической вытяжки в растворе борной кислоты [26].

Спектры пропускания пленок в области 200–700 нм в поляризованном свете регистрировали на UV-NIR Spectrophotometer HR400 (Ocean optics, США).

Спектральные характеристики и методики синтеза пиридиновых производных. ИК-спектры соединений записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 фирмы Nicolet с приготовлением образцов в виде таблеток с КВг. Спектры ЯМР ¹H- и ¹³C-соединений сняты на спектрометре Avance-500 Bruker в ДМСО-*d*₆) относительно остаточных сигналов растворителя [ДМСО-*d*₆, δH 2,5, δC 40,1 м. д.; CDCl₃, δH 7,26, δC 77,2 м. д.]. Исследования методом ВЭЖХ-МС (жидкостной

хромато-масс-спектрометрии) 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.

(E,E)-Азометины 15–26 (общая методика). Смесь 2,2 ммоль альдегида **3–14**, 0,5 г (2,5 ммоль) 4-аминоазобензола в 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 **15–26** 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,E)-(4-Фенилдиазенилфенилиминометил)фенилникотинат 15. Выход 70 %, т. пл. 104–105 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 059, 3 040, 2 955, 2 921, 2 854, 1 728 (C=O), 1 619 (C=N), 1 610, 1 588, 1 572, 1 494, 1 483, 1 454, 1 418, 1 170, 1 130, 1 277, 1 240, 1 230, 1 194, 1 181, 1 166, 1 155, 1 122, 1 097, 1 083, 1 070, 1 022, 1 000, 970, 930, 875, 842, 766, 732, 697, 688, 620, 605, 580, 559. Найдено, %: C 74,13; H 4,54; N 13,47. C₂₅H₁₈N₄O₂. Вычислено, %: C 73,88; H 4,46; N 13,78.

3-(E,E)-(4-Фенилдиазенилфенилиминометил)фенилникотинат 16. Выход 72 %, т. пл. 110–111 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 080, 3 058, 3 050, 3 040, 3 010, 2 990, 2 885, 2 860, 2 845, 1 732 (C=O), 1 623 (C=N), 1 590, 1 574, 1 490, 1 485, 1 475, 1 440, 1 428, 1 350, 1 330, 1 311, 1 284, 1 256, 1 225, 1 198, 1 160, 1 150, 1 089, 1 075, 1 022, 999, 950, 920, 883, 875, 851, 840, 793, 760, 731, 600, 684, 520, 510, 490, 475, 546. Найдено, %: C 74,26; H 4,50; N 13,53. C₂₅H₁₈N₄O₂. Вычислено, %: C 73,88; H 4,46; N 13,78.

4-(E,E)-(4-Фенилдиазенилфенилиминометил)фенилникотинат 17. Выход 81 %, т. пл. 183–184 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 090, 3 080, 3 065, 3 055, 3 040, 3 025, 3 005, 2 985, 2 924, 2 878, 2 840, 1 732 (C=O), 1 622 (C=N), 1 590, 1 579, 1 506, 1 480, 1 460, 1 440, 1 425, 1 415, 1 355, 1 286, 1 213, 1 191, 1 162, 1 142, 1 125, 1 098, 1 077, 1 023, 970, 920, 885, 878, 842, 819, 802, 762, 731, 700, 685, 563, 540. Найдено, %: C 74,26; H 4,58; N 13,50. C₂₅H₁₈N₄O₂. Вычислено, %: C 73,88; H 4,46; N 13,78.

(E,E)-[2-Метокси-5-(4-фенилдиазенил)фенилиминометил]фенилникотинат 18. Выход 80 %, т. пл. 143–144 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 090, 3 064, 3 050, 3 015, 2 990, 2 950, 2 937, 2 917, 2 890, 2 868, 2 843, 1 743 (C=O), 1 620 (C=N), 1 610, 1 585, 1 570, 1 512, 1 470, 1 460, 1 450, 1 434, 1 420, 1 317, 1 275, 1 230, 1 219, 1 195, 1 154, 1 129, 1 120, 1 081, 1 020, 1 013, 970, 930, 902, 852, 830, 815, 770, 729, 700, 690, 620, 610, 597, 570, 552, 530. Найдено, %: C 71,83; H 4,72; N 12,52. C₂₆H₂₀N₄O₃. Вычислено, %: C 71,55; H 4,62; N 12,84.

(E,E)-[2-Метокси-4-(4-фенилдиазенил)фенилиминометил]фенилникотинат 19. Выход 82 %, т. пл. 142–143 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 110, 3 060, 3 030, 3 010, 2 975, 2 940, 2 916, 2 880, 2 840, 2 830, 1 739 (C=O), 1 624 (C=N), 1 590, 1 582, 1 574, 1 512, 1 490, 1 462, 1 435, 1 422, 1 413, 1 355, 1 315, 1 300, 1 288, 1 261, 1 224, 1 214, 1 196, 1 156, 1 113, 1 072, 1 033, 1 022, 1 000, 975, 869, 846, 822, 800, 760, 734, 702, 682, 660, 614, 602, 550, 530. Найдено, %: C 71,85; H 4,78; N 12,55. C₂₆H₂₀N₄O₃. Вычислено, %: C 71,55; H 4,62; N 12,84.

(E,E)-[2-Этокси-4-(4-фенилдиазенил)фенилиминометил]фенилникотинат 20. Выход 77 %, т. пл. 133–134 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 090, 3 070, 3 061, 3 040, 2 995, 2 978, 2 960, 2 928, 2 879, 2 855, 1 732 (C=O), 1 625 (C=N), 1 600, 1 587, 1 505, 1 490, 1 470, 1 460, 1 445, 1 430, 1 420, 1 390, 1 380, 1 373, 1 283, 1 259, 1 230, 1 220, 1 189, 1 161, 1 155, 1 120, 1 090, 1 080, 1 040, 1 022, 1 000, 980, 970, 906, 875, 845, 830, 820, 800, 770, 760, 732, 700, 688, 619, 599, 571, 552, 530, 520. Найдено, %: C 72,36; H 5,02; N 12,08. C₂₇H₂₂N₄O₃. Вычислено, %: C 71,99; H 4,92; N 12,44.

2-(E,E)-(4-Фенилдиазенилфенилиминометил)фенилизоникотинат 21. Выход 72 %, т. пл. 75–76 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 111, 3 059, 3 030, 3 010, 2 980, 2 926, 2 840, 2 822, 1 742 (C=O), 1 602, 1 588, 1 568, 1 521, 1 500, 1 488, 1 480, 1 456, 1 431, 1 409, 1 365, 1 357, 1 325, 1 309, 1 263, 1 212, 1 189, 1 155, 1 135, 1 104, 1 056, 1 020, 1 000, 980, 957, 910, 850, 832, 767, 749, 740, 725, 686, 660, 645, 630, 612, 549. Найдено, %: C 74,09; H 4,55; N 13,40. C₂₅H₁₈N₄O₂. Вычислено, %: C 73,88; H 4,46; N 13,78.

3-(E,E)-(4-Фенилдиазенилфенилиминометил)фенилизоникотинат 22. Выход 74 %, т. пл. 172–173 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 090, 3 065, 3 045, 3 034, 2 990, 2 960, 2 924, 2 889, 2 854,

1 744 (C=O), 1 621 (C=N), 1 575, 1 550, 1 492, 1 480, 1 470, 1 440, 1 408, 1 358, 1 325, 1 300, 1 274, 1 246, 1 225, 1 200, 1 170, 1 144, 1 095, 1 084, 1 063, 1 000, 985, 975, 940, 930, 897, 869, 847, 820, 790, 781, 775, 751, 740, 692, 682, 660, 610, 585, 565, 555, 525, 505. Найдено, %: C 74,20; H 4,51; N 13,34. $C_{25}H_{18}N_4O_2$. Вычислено, %: C 73,88; H 4,46; N 13,78.

3-(E,E)-(4-Фенилдиазенил)фенилиминометил]фенилизоникотинат 23. Выход 82 %, т. пл. 186–187 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 080, 3 060, 3 055, 3 040, 2 924, 2 882, 2 854, 1 737 (C=O), 1 622 (C=N), 1 601, 1 590, 1 577, 1 552, 1 506, 1 490, 1 470, 1 455, 1 435, 1 409, 1 354, 1 329, 1 290, 1 220, 1 207, 1 190, 1 162, 1 141, 1 100, 1 066, 1 012, 990, 970, 940, 920, 881, 852, 840, 820, 760, 752, 699, 686, 652, 590, 563, 535. Найдено, %: C 74,00; H 4,63; N 13,44. $C_{25}H_{18}N_4O_2$. Вычислено, %: C 73,88; H 4,46; N 13,78.

(E,E)-[2-Метокси-5-(4-фенилдиазенил)фенилиминометил]фенилизоникотинат 24. Выход 80 %, т. пл. 158–159 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 097, 3 080, 3 064, 3 055, 3 034, 3 006, 2 980, 2 960, 2 920, 2 896, 2 860, 2 841, 1 749 (C=O), 1 612 (C=N), 1 585, 1 570, 1 564, 1 510, 1 501, 1 470, 1 435, 1 408, 1 370, 1 323, 1 269, 1 220, 1 194, 1 150, 1 126, 1 087, 1 080, 1 060, 1 027, 990, 974, 925, 906, 865, 842, 808, 766, 751, 699, 686, 670, 596, 560, 555, 548, 535. Найдено, %: C 71,92; H 4,70; N 12,54. $C_{26}H_{20}N_4O_3$. Вычислено, %: C 71,55; H 4,62; N 12,84.

(E,E)-[2-Метокси-4-(4-фенилдиазенил)фенилиминометил]фенилизоникотинат 25 [28]. Выход 81 %, т. пл. 182–183 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 101, 3 085, 3 075, 3 065, 3 045, 3 020, 2 980, 2 945, 2 930, 2 870, 2 855, 1 746 (C=O), 1 629 (C=N), 1 587, 1 565, 1 555, 1 505, 1 490, 1 465, 1 460, 1 417, 1 411, 1 367, 1 325, 1 272, 1 253, 1 218, 1 199, 1 151, 1 140, 1 092, 1 083, 1 059, 1 030, 990, 968, 935, 871, 860, 848, 820, 801, 792, 779, 754, 730, 697, 681, 660, 619, 553. Найдено, %: C 71,87; H 4,80; N 12,58. $C_{26}H_{20}N_4O_3$. Вычислено, %: C 71,55; H 4,62; N 12,84.

(E,E)-[2-Этокс-4-(4-фенилдиазенил)фенилиминометил]фенилизоникотинат 26. Выход 72 %, т. пл. 146–147 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 065, 3 056, 3 034, 2 982, 2 960, 2 925, 2 876, 1 740 (C=O), 1 626 (C=N), 1 587, 1 556, 1 506, 1 492, 1 478, 1 460, 1 431, 1 406, 1 390, 1 370, 1 355, 1 320, 1 280, 1 258, 1 225, 1 217, 1 189, 1 161, 1 135, 1 122, 1 096, 1 090, 1 065, 1 041, 905, 880, 848, 830, 801, 764, 754, 701, 686, 655, 619, 599, 570, 549. Спектр ЯМР 1H (500 МГц, $DMCO-d_6$), δ , м. д.: 1,24 т (3H, OCH_2CH_3 , J 7,0 Гц), 4,16 к (2H, OCH_2CH_3 , J 7,0 Гц), 7,45–7,50 м (3H_{Ar}), 7,55–7,66 м (4H_{Ar}), 7,79 д (1H_{Ar}, J 1,7 Гц), 7,88–7,93 м (2H_{Ar}), 7,96–8,00 м (2H_{Ar}), 8,02 дд (2H_{Py}, J 6,0, 1,7 Гц), 8,73 с (1H, CH=N), 8,91 дд (2H_{Py}, J 6,0, 1,7 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, $DMCO-d_6$), δ С, м. д.: 15,01 (OCH_2CH_3), 64,90 (OCH_2CH_3), 113,35 (1CH_{Ar}), 122,72 (2CH_{Ar}), 123,08 (2CH_{Ar}), 123,17 (1CH_{Ar}), 123,51 (2CH_{Ar}), 123,91 (1CH_{Ar}), 124,46 (2CH_{Py}), 130,05 (2CH_{Ar}), 131,96 (1CH_{Ar}), 151,67 (1CH_{Py}), 161,71 (CH=N), 135,76, 136,38, 142,76, 150,56, 150,91, 152,61, 154,52, 163,46 (8 C_{четв}). Найдено, %: C 72,30; H 5,05; N 12,10. $C_{27}H_{22}N_4O_3$. Вычислено, %: C 71,99; H 4,92; N 12,44.

Иодметилаты 27–50 (общая методика). Раствор 1 ммоль соединения **3–26** в смеси, полученной из 5 мл иодметана и 15 мл дихлорметана, выдерживали при 20–23 °С в течение 10 сут. Осадок иодметилатов **27–50** отделяли фильтрованием на стеклянном пористом фильтре Шотта, промывали небольшим количеством охлажденного дихлорметана (3 × 5 мл) и сушили в вакууме при 40 °С 1 ч.

3-(2-Формилфенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 27. Выход 75 %, т. пл. 160–161 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 210, 3 150, 3 140, 3 094, 3 070, 3 060, 3 040, 3 010, 2 981, 2 960, 2 930, 2 910, 2 864, 2 835, 2 767, 1 749 (C=O), 1 702 (C=O), 1 640 (C=N⁺), 1 605, 1 576, 1 498, 1 482, 1 460, 1 440, 1 405, 1 327, 1 284, 1 259, 1 200, 1 189, 1 176, 1 150, 1 135, 1 119, 1 090, 1 078, 1 055, 1 030, 1 010, 990, 970, 918, 890, 864, 826, 812, 777, 759, 687, 665, 654, 590, 540, 530, 486, 462. Найдено, %: C 45,82; H 3,36; I 33,88; N 3,41. $[M-I]^+$ 242. $C_{14}H_{12}INO_3$. Вычислено, %: C 45,55; H 3,28; I 34,38; N 3,79. M 369,15.

3-(3-Формилфенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 28. Выход 77 %, т. пл. 142–143 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 180, 3 134, 3 088, 3 055, 3 031, 2 983, 2 924, 2 853, 2 821, 1 751 (C=O), 1 712, 1 686 (C=O), 1 630 (C=N⁺), 1 581, 1 499, 1 475, 1 466, 1 445, 1 405, 1 387, 1 315, 1 308, 1 292, 1 268, 1 238, 1 223, 1 200, 1 161, 1 137, 1 090, 1 079, 1 030, 1 022, 999, 980, 945, 930, 915, 897, 825, 785, 759, 730, 677, 664, 640, 467, 440, 435. Найдено, %: C 45,79; H 3,37; I 33,95; N 3,49. $[M-I]^+$ 242. $C_{14}H_{12}INO_3$. Вычислено, %: C 45,55; H 3,28; I 34,38; N 3,79. M 369,15.

3-(4-Формилфенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 29. Выход 85 %, т. пл. 184–185 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3 190, 3 160, 3 140, 3 108, 3 095, 3 080, 3 040, 3 010, 2 924, 2 865, 2 810, 1 747 ($\text{C}=\text{O}$), 1 697 ($\text{C}=\text{O}$), 1 637 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1 597, 1 580, 1 498, 1 472, 1 430, 1 410, 1 391, 1 300, 1 311, 1 299, 1 283, 1 212, 1 195, 1 169, 1 159, 1 114, 1 009, 995, 980, 950, 919, 880, 855, 839, 830, 817, 773, 733, 693, 666, 645, 610, 545, 520, 493, 466. Найдено, %: С 45,70; Н 3,32; I 33,99; N 3,62. $[\text{M}-\text{I}]^+$ 242. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{INO}_3$. Вычислено, %: С 45,55; Н 3,28; I 34,38; N 3,79. M 369,15.

3-(5-Формил-2-метоксифенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 30. Выход 80 %, т. пл. 203–204 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3 190, 3 145, 3 078, 3 065, 3 030, 3 013, 2 996, 2 955, 2 922, 2 839, 2 750, 1 753 ($\text{C}=\text{O}$), 1 679 ($\text{C}=\text{O}$), 1 641 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1 605, 1 578, 1 513, 1 469, 1 436, 1 392, 1 332, 1 284, 1 260, 1 216, 1 177, 1 131, 1 011, 960, 928, 836, 824, 745, 739, 725, 690, 667, 639, 581. Найдено, %: С 45,72; Н 3,66; I 31,18; N 3,23. $[\text{M}-\text{I}]^+$ 272. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{INO}_4$. Вычислено, %: С 45,13; Н 3,54; I 31,79; N 3,51. M 399,18.

3-(4-Формил-2-метоксифенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 31. Выход 81 %, т. пл. 182–183 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3 140, 3 120, 3 100, 3 070, 3 035, 3 000, 2 980, 2 940, 2 924, 2 850, 2 840, 2 735, 1 753 ($\text{C}=\text{O}$), 1 697, 1 682 ($\text{C}=\text{O}$), 1 637 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1 602, 1 589, 1 503, 1 485, 1 471, 1 423, 1 395, 1 320, 1 289, 1 273, 1 260, 1 199, 1 180, 1 160, 1 146, 1 120, 1 094, 1 031, 1 022, 990, 950, 946, 918, 870, 850, 810, 800, 790, 780, 733, 690, 664, 635, 583, 550, 535, 460. Найдено, %: С 45,52; Н 3,60; I 31,44; N 3,28. $[\text{M}-\text{I}]^+$ 272. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{INO}_4$. Вычислено, %: С 45,13; Н 3,54; I 31,79; N 3,51. M 399,18.

3-(4-Формил-2-этоксифенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 32. Выход 78 %, т. пл. 110–111 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3 140, 3 097, 3 067, 3 030, 2 977, 2 955, 2 930, 2 900, 2 884, 2 860, 2 850, 1 757 ($\text{C}=\text{O}$), 1 682 ($\text{C}=\text{O}$), 1 635 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1 602, 1 594, 1 499, 1 480, 1 465, 1 455, 1 437, 1 397, 1 370, 1 325, 1 310, 1 299, 1 286, 1 275, 1 257, 1 198, 1 187, 1 161, 1 149, 1 118, 1 090, 1 081, 1 039, 992, 970, 950, 911, 901, 874, 855, 811, 795, 747, 737, 690, 665, 636, 588, 540, 490, 475, 464. Найдено, %: С 46,84; Н 4,00; I 30,05; N 3,06. $[\text{M}-\text{I}]^+$ 286. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{INO}_4$. Вычислено, %: С 46,51; Н 3,90; I 30,71; N 3,39. M 413,01.

4-(2-Формилфенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 33. Выход 77 %, т. пл. 67–68 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3 108, 3 090, 3 060, 3 032, 2 997, 2 923, 2 853, 2 835, 2 756, 1 761 ($\text{C}=\text{O}$), 1 695 ($\text{C}=\text{O}$), 1 643 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1 603, 1 576, 1 482, 1 469, 1 455, 1 434, 1 403, 1 325, 1 271, 1 262, 1 215, 1 197, 1 155, 1 113, 1 094, 1 070, 1 046, 890, 880, 860, 810, 774, 760, 710, 669, 660, 653. Найдено, %: С 45,77; Н 3,39; I 33,96; N 3,45. $[\text{M}-\text{I}]^+$ 242. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{INO}_3$. Вычислено, %: С 45,55; Н 3,28; I 34,38; N 3,79. M 369,15.

4-(3-Формилфенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 34. Выход 79 %, т. пл. 60–62 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3 117, 3 095, 3 068, 3 032, 3 004, 2 922, 2 852, 2 745, 1 749 ($\text{C}=\text{O}$), 1 688 ($\text{C}=\text{O}$), 1 642 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1 604, 1 585, 1 579, 1 515, 1 447, 1 390, 1 320, 1 313, 1 273, 1 224, 1 210, 1 161, 1 135, 1 092, 1 048, 999, 950, 930, 920, 899, 860, 850, 814, 786, 755, 728, 701, 674, 661, 646, 630, 570, 545. Найдено, %: С 45,73; Н 3,30; I 34,02; N 3,40. $[\text{M}-\text{I}]^+$ 242. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{INO}_3$. Вычислено, %: С 45,55; Н 3,28; I 34,38; N 3,79. M 369,15.

4-(4-Формилфенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 35. Выход 82 %, т. пл. 149–150 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3 170, 3 120, 3 101, 3 070, 3 060, 3 030, 3 020, 3 004, 2 980, 2 944, 2 930, 2 899, 2 865, 2 848, 1 751 ($\text{C}=\text{O}$), 1 686 ($\text{C}=\text{O}$), 1 641 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1 598, 1 575, 1 498, 1 470, 1 440, 1 399, 1 333, 1 300, 1 273, 1 225, 1 206, 1 187, 1 175, 1 153, 1 093, 1 053, 1 013, 980, 950, 885, 865, 852, 824, 793, 770, 756, 679, 658, 643, 626, 600, 506, 501, 460, 430. Найдено, %: С 45,91; Н 3,28; I 34,00; N 3,40. $[\text{M}-\text{I}]^+$ 242. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{INO}_3$. Вычислено, %: С 45,55; Н 3,28; I 34,38; N 3,79. M 369,15.

4-(5-Формил-2-метоксифенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 36. Выход 85 %, т. пл. 206–207 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3 155, 3 115, 3 080, 3 055, 3 039, 3 002, 2 980, 2 930, 2 839, 2 747, 1 745 ($\text{C}=\text{O}$), 1 682 ($\text{C}=\text{O}$), 1 640 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1 608, 1 577, 1 508, 1 463, 1 434, 1 405, 1 320, 1 290, 1 278, 1 254, 1 210, 1 190, 1 180, 1 150, 1 122, 1 088, 1 060, 1 044, 1 023, 960, 952, 920, 860, 823, 812, 756, 751, 720, 679, 660, 645, 631, 571, 540, 490, 470, 433. Найдено, %: С 45,61; Н 3,61; I 31,25; N 3,36. $[\text{M}-\text{I}]^+$ 272. $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{INO}_4$. Вычислено, %: С 45,13; Н 3,54; I 31,79; N 3,51. M 399,18.

4-(4-Формил-2-метоксифенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 37. Выход 82 %, т. пл. 227–228 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3 160, 3 130, 3 090, 3 055, 3 030, 2 998, 2 950, 2 925, 2 852, 2 830, 1 750 ($\text{C}=\text{O}$), 1 708, 1 683 ($\text{C}=\text{O}$), 1 640 ($\text{C}=\text{N}^+$), 1 602, 1 587, 1 575, 1 504, 1 469, 1 450, 1 418, 1 368, 1 318, 1 288, 1 260, 1 218, 1 205, 1 170, 1 155, 1 107, 1 092, 1 024, 1 003, 970, 935, 888, 870, 862,

835, 814, 775, 762, 715, 677, 660, 645, 620, 581, 550, 540, 486, 452. Найдено, %: С 45,66; Н 3,64; I 31,48; N 3,30. $[M-I]^+$ 272. $C_{15}H_{14}INO_4$. Вычислено, %: С 45,13; Н 3,54; I 31,79; N 3,51. M 399,18.

4-(4-Формил-2-этоксифенокси)карбонил-1-метилпиридин-1-иум иодид 38. Выход 76 %, т. пл. 204–205 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 170, 3 118, 3 095, 3 081, 3 030, 3 007, 2 971, 2 965, 2 929, 2 900, 2 883, 2 865, 2 855, 1 758 (C=O), 1 691 (C=O), 1 647 (C=N⁺), 1 601, 1 581, 1 520, 1 498, 1 477, 1 437, 1 392, 1 370, 1 337, 1 324, 1 274, 1 257, 1 227, 1 194, 1 149, 1 120, 1 095, 1 039, 1 001, 990, 950, 901, 884, 864, 832, 810, 790, 757, 745, 672, 662, 649, 620, 585, 535, 464, 430. Найдено, %: С 46,87; Н 4,03; I 30,51; N 3,01. $[M-I]^+$ 286. $C_{16}H_{16}INO_4$. Вычислено, %: С 46,51; Н 3,90; I 30,71; N 3,39. M 413,01.

1-Метил-3-{2-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-пиридин-1-иум иодид 39. Выход 75 %, т. пл. 46–47 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 036, 2 923, 2 854, 1 747 (C=O), 1 680, 1 630 (C=N⁺), 1 618, 1 595, 1 569, 1 537, 1 499, 1 484, 1 450, 1 404, 1 361, 1 320, 1 300, 1 279, 1 204, 1 169, 1 155, 1 140, 1 120, 1 098, 1 071, 1 030, 1 020, 980, 930, 912, 892, 848, 830, 819, 751, 735, 726, 686, 662, 633, 612, 548, 514, 460, 438. Найдено, %: С 57,19; Н 4,01; I 22,88; N 9,99. $C_{26}H_{21}IN_4O_2$. Вычислено, %: С 56,95; Н 3,86; I 23,14; N 10,22.

1-Метил-3-{3-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-пиридин-1-иум иодид 40. Выход 75 %, т. пл. 62–63 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 070, 3 020, 3 006, 2 923, 2 853, 1 742 (C=O), 1 690, 1 636 (C=N⁺), 1 621, 1 595, 1 580, 1 540, 1 517, 1 500, 1 471, 1 445, 1 407, 1 364, 1 284, 1 221, 1 199, 1 169, 1 133, 1 091, 1 030, 998, 935, 890, 820, 770, 755, 729, 690, 680, 661, 643. Найдено, %: С 57,13; Н 4,04; I 22,80; N 9,90. $C_{26}H_{21}IN_4O_2$. Вычислено, %: С 56,95; Н 3,86; I 23,14; N 10,22.

1-Метил-3-{4-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}пиридин-1-иум иодид 41. Выход 84 %, т. пл. 252–253 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 105, 3 071, 3 045, 3 024, 2 933, 2 886, 2 850, 1 740 (C=O), 1 640 (C=N⁺), 1 622 (C=N), 1 600, 1 590, 1 573, 1 510, 1 477, 1 455, 1 435, 1 417, 1 360, 1 340, 1 320, 1 310, 1 291, 1 220, 1 202, 1 180, 1 164, 1 130, 1 120, 1 100, 1 094, 1 065, 1 022, 1 012, 900, 975, 945, 921, 880, 858, 816, 800, 778, 738, 732, 710, 690, 660, 560, 530, 490, 470, 459. Найдено, %: С 57,25; Н 4,10; I 22,71; N 9,92. $C_{26}H_{21}IN_4O_2$. Вычислено, %: С 56,95; Н 3,86; I 23,14; N 10,22.

3-{2-Метоки-5-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-1-метилпиридин-1-иум иодид 42. Выход 85 %, т. пл. 253–254 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 150, 3 097, 3 060, 3 050, 3 024, 3 008, 2 961, 2 940, 2 932, 2 900, 2 866, 2 838, 1 755 (C=O), 1 690, 1 647 (C=N⁺), 1 620, 1 612 (C=N), 1 585, 1 570, 1 508, 1 480, 1 462, 1 434, 1 370, 1 330, 1 310, 1 290, 1 278, 1 195, 1 180, 1 150, 1 130, 1 106, 1 080, 1 070, 1 030, 1 013, 970, 935, 915, 900, 860, 850, 830, 820, 765, 736, 725, 691, 661, 604, 571, 545, 530, 495, 465, 455. Найдено, %: С 56,47; Н 4,12; I 21,66; N 9,30. $C_{27}H_{23}IN_4O_3$. Вычислено, %: С 56,07; Н 4,01; I 21,94; N 9,69.

3-{2-Метоки-4-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-1-метилпиридин-1-иум иодид 43. Выход 81 %, т. пл. 60–61 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2 923, 2 853, 1 746 (C=O), 1 680, 1 635 (C=N⁺), 1 622 (C=N), 1 597, 1 540, 1 502, 1 462, 1 447, 1 420, 1 368, 1 263, 1 196, 1 167, 1 113, 1 090, 1 025, 840, 825, 805, 760, 728, 686, 611. Найдено, %: С 56,30; Н 4,26; I 21,60; N 9,41. $C_{27}H_{23}IN_4O_3$. Вычислено, %: С 56,07; Н 4,01; I 21,94; N 9,69.

3-{2-Этоки-4-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-1-метилпиридин-1-иум иодид 44. Выход 80 %, т. пл. 57–58 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 194, 3 021, 2 977, 2 925, 2 855, 1 749 (C=O), 1 690, 1 640 (C=N⁺), 1 621 (C=N), 1 597, 1 540, 1 520, 1 501, 1 474, 1 445, 1 432, 1 364, 1 325, 1 280, 1 260, 1 190, 1 167, 1 160, 1 145, 1 113, 1 092, 1 030, 998, 974, 945, 920, 892, 840, 820, 767, 729, 686, 661, 638, 616, 580, 544. Найдено, %: С 57,05; Н 4,27; I 21,13; N 9,08. $C_{28}H_{25}IN_4O_3$. Вычислено, %: С 56,77; Н 4,25; I 21,42; N 9,46.

1-Метил-4-{2-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-пиридин-1-иум иодид 45. Выход 76 %, т. пл. 128–130 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 105, 3 098, 3 080, 3 070, 3 045, 3 030, 3 020, 2 998, 2 945, 2 924, 2 854, 2 830, 1 717 (C=O), 1 676, 1 640 (C=N⁺), 1 614 (C=N), 1 591, 1 563, 1 540, 1 510, 1 489, 1 460, 1 455, 1 440, 1 420, 1 410, 1 390, 1 363, 1 321, 1 306, 1 281, 1 207, 1 184, 1 160, 1 146, 1 120, 1 110, 1 068, 1 030, 1 018, 1 000, 969, 943, 920, 908, 880, 860, 843, 810, 785, 763, 750, 740, 720, 677, 670, 611, 563, 541. Найдено, %: С 57,25; Н 3,97; I 22,93; N 9,96. $C_{26}H_{21}IN_4O_2$. Вычислено, %: С 56,95; Н 3,86; I 23,14; N 10,22.

1-Метил-4-{3-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-пиридин-1-иум иодид 46. Выход 78 %, т. пл. 237–238 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3 110, 3 095, 3 060, 3 055, 3 026,

2 996, 2 977, 2 937, 2 923, 2 895, 2 850, 2 835, 1 746 (C=O), 1 642 (C=N⁺), 1 622 (C=N), 1 577, 1 491, 1 471, 1 448, 1 439, 1 395, 1 365, 1 320, 1 281, 1 246, 1 219, 1 208, 1 195, 1 166, 1 144, 1 140, 1 095, 1 069, 1 048, 1 016, 1 000, 980, 970, 964, 920, 895, 857, 847, 820, 803, 773, 756, 735, 687, 680, 670, 662, 635, 605, 580, 551, 530, 497. Найдено, %: C 57,21; H 3,94; I 22,95; N 9,90. C₂₆H₂₁IN₄O₂. Вычислено, %: C 56,95; H 3,86; I 23,14; N 10,22.

1-Метил-4-{4-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-пиридин-1-иум иодид 47. Выход 78 %, т. пл. 268–269 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 120, 3 075, 3 032, 3 005, 2 985, 2 940, 2 925, 2 877, 2 845, 1 749 (C=O), 1 642 (C=N⁺), 1 626 (C=N), 1 578, 1 501, 1 470, 1 464, 1 437, 1 420, 1 360, 1 327, 1 280, 1 191, 1 157, 1 150, 1 097, 1 070, 1 050, 1 020, 1 000, 970, 930, 891, 855, 848, 810, 790, 782, 753, 740, 720, 694, 671, 630, 620, 561, 530. Найдено, %: C 57,34; H 3,97; I 22,84; N 9,85. C₂₆H₂₁IN₄O₂. Вычислено, %: C 56,95; H 3,86; I 23,14; N 10,22.

4-{2-Метоки-5-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-1-метилпиридин-1-иум иодид 48. Выход 83 %, т. пл. 53–54 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 192, 3 105, 3 030, 3 003, 2 927, 2 841, 1 751 (C=O), 1 682, 1 640 (C=N⁺), 1 620 (C=N), 1 597, 1 575, 1 542, 1 507, 1 455, 1 445, 1 434, 1 403, 1 365, 1 230, 1 270, 1 206, 1 170, 1 150, 1 140, 1 116, 1 083, 1 045, 1 012, 1 070, 1 040, 1 010, 990, 940, 910, 890, 860, 840, 820, 807, 760, 751, 720, 688, 671, 660, 636, 610, 590, 560, 544, 535, 510, 489, 469. Найдено, %: C 56,43; H 4,02; I 21,56; N 9,37. C₂₇H₂₃IN₄O₃. Вычислено, %: C 56,07; H 4,01; I 21,94; N 9,69.

4-{2-Метоки-4-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-1-метилпиридин-1-иум иодид 49. Выход 85 %, т. пл. 222–223 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 104, 3 085, 3 030, 3 002, 2 975, 2 933, 2 870, 1 760 (C=O), 1 750 (C=O), 1 640 (C=N⁺), 1 626 (C=N), 1 600, 1 581, 1 504, 1 493, 1 463, 1 440, 1 414, 1 360, 1 319, 1 276, 1 225, 1 215, 1 204, 1 188, 1 149, 1 118, 1 094, 1 085, 1 069, 1 040, 1 026, 970, 940, 930, 880, 870, 848, 830, 810, 770, 758, 745, 730, 691, 673, 625, 612, 554. Найдено, %: C 56,40; H 4,21; I 21,50; N 9,47. C₂₇H₂₃IN₄O₃. Вычислено, %: C 56,07; H 4,01; I 21,94; N 9,69.

4-{2-Этоки-4-(E)-[4-(E)-фенилдиазенилфенилиминометилфенокси]карбонил}-1-метилпиридин-1-иум иодид 50. Выход 77 %, т. пл. 204–205 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3 120, 3 102, 3 080, 3 060, 3 033, 3 005, 2 977, 2 931, 2 889, 2 850, 2 830, 1 762 (C=O), 1 700, 1 643 (C=N⁺), 1 624 (C=N), 1 600, 1 581, 1 506, 1 490, 1 474, 1 465, 1 445, 1 433, 1 395, 1 321, 1 285, 1 269, 1 224, 1 214, 1 192, 1 159, 1 145, 1 119, 1 110, 1 090, 1 080, 1 039, 980, 970, 955, 935, 902, 880, 872, 840, 831, 810, 775, 760, 745, 730, 694, 670, 660, 620, 610, 560, 540, 460, 440. Найдено, %: C 56,98; H 4,29; I 21,15; N 9,16. C₂₈H₂₅IN₄O₃. Вычислено, %: C 56,77; H 4,25; I 21,42; N 9,46.

Заключение. Конденсацией сложных эфиров никотиновой/изоникотиновой кислот с 4-аминоазобензолом в метаноле синтезированы различные (E,E)-азоазометины. Кватернизацией альдегидоэфиров и (E,E)-азоазометинов в растворе дихлорметана в присутствии избытка иодметана получены соответствующие иодметилаты. Установлено, что все исследуемые пленки обладают высокой поляризующей способностью, равной 90,0–96,0 %, в ближней УФ- и видимой областях спектра (390,0–459,0 нм). Умеренно выраженную активность показали азоазометин **15** и иодид N-метильного производного **49** в отношении *E. coli* и *St. aureus* соответственно.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант № X23-012.

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research, grant No. X23-012

Список использованных источников

1. Progress on biodegradable films for antibacterial food packaging / G. Han, R. Guo, Z. Yu, G. Chen // E3S Web of Conferences. – 2020. – Vol. 145. – № 01036. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202014501036>
2. Kamoun, E. A. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings / E. A. Kamoun, E.-R. S. Kenawy, X. Chen // Journal of Advanced Research. – 2017. – Vol. 8, № 3. – P. 217–233. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.01.005>
3. Research Progress of Polyvinyl Alcohol (PVA) Based on Hydrogel Dressings / Y. Han, Y. Xu, L. Tian [et al.] // Zhongguo yi Liao qi xie za zhi = Chinese Journal of Medical Instrumentation. – 2018. – Vol. 42, № 6. – P. 437–439. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7104.2018.06.013>

4. Николаев, А. Ф. Поливиниловый спирт и сополимеры винилового спирта в медицине / А. Ф. Николаев, Л. П. Мосягина // Пластические массы. – 2000. – № 3. – С. 34–42.
5. Юданова, Т. Н. Полимерные раневые покрытия с ферментативным и антимикробным действием : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.06 / Юданова Татьяна Николаевна ; Моск. гос. текст. ун-т им. А. Н. Косыгина. – М., 2004. – 32 с.
6. Effect of dye structure on orientational behavior and transition dipole moments in coatable guest–host polarizers / J. B. Chang, J. W. Namgoong, S. H. Kim [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2015. – Vol. 121. – P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.007>
7. Two new dichroic dyes: Quantum chemical modeling, synthesis, optical properties and their application in polarizing films / S. Shahab, H. Yahyaee, M. Sheikhi [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2021. – Vol. 1239. – P. 130353. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130353>
8. Spectral properties of polarizing films containing mixture of dichroic dyes / H. A. Almodarresiyeh, S. N. Shahab, V. E. Agabekov, N. G. Ariko // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2013. – № 3. – С. 55–59.
9. Патент RU 2288243C2, МПК C09B 51/00, C09B 5/10 (2006.01). Азокрасители, способ их получения и их применение при окрашивании гидрофобных волокнистых материалов или печатании на них : № 2003124070/04 : заявлено 18.01.2002 : опуб. 27.11.2006 / Пихлер И., Лаук У. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2288243C2/ru> (дата обращения: 05.01.2024).
10. Characterizing azobenzene disperse dyes in commercial mixtures and children's polyester clothing / K. E. Overdahl, D. Gooden, B. Bobay [et al.] // *Environmental Pollution*. – 2021. – Vol. 287. – P. 117299. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117299>
11. Создание фоторегулируемых биологических молекул на основе производных азобензола / Т. С. Зацепин, Л. А. Абросимова, М. В. Монахова [и др.] // *Успехи химии*. – 2013. – Т. 82, № 10. – С. 942–963.
12. Патент BY 18134, МПК C09B 31/065, G02B 5/30, C09K 19/52, C09B 31/08 (2006.01). 6-Амино-4-гидроксиз-4-[[4-((фенилазо)фенилазо)-2-нафталинсульфокислота и ее применение : № а 20111794 : заявлено 21.12.2011 : опубл. 30.04.2014 / Агабеков В. Е., Арико Н. Г., Филиппович Л. Н., Малашко П. М., Шахаб С. Н., Алмодарресие Х. А. ; заявитель Ин-т физ.-орг. химии НАН Беларуси, Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси. – URL: <https://by.patents.su/8-18134-6-amino-4-gidroksi-3-4-fenilazofenilazo-2-naftalinsulfokislota-i-ee-primenenie.html> (дата обращения: 05.01.2024).
13. Triggered azobenzene-based prodrugs and drug delivery systems / J. Zhu, T. Guo, Z. Wang, Y. Zhao // *Journal of Controlled Release*. – 2022. – Vol. 345. – P. 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.03.041>
14. Cerón-Carrasco, J. P. Using Theory To Extend the Scope of Azobenzene Drugs in Chemotherapy: Novel Combinations for a Specific Delivery / J. P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin // *ChemMedChem*. – 2021. – Vol. 16, № 11. – P. 1765–1775. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202100046>
15. An azobenzene-based heteromeric prodrug for hypoxia-activated chemotherapy by regulating subcellular localization / S. Li, X. Jiang, R. Zheng [et al.] // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54, № 57. – P. 7983–7986. <https://doi.org/10.1039/C8CC03430C>
16. Small azobenzene derivatives active against bacteria and fungi / S. Piotta, S. Concilio, L. Sessa [et al.] // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – Vol. 68. – P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.07.030>
17. Azobenzene as Antimicrobial Molecules / M. Di Martino, L. Sessa, M. Di Matteo [et al.] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, № 17. – P. 5643. <https://doi.org/10.3390/molecules27175643>
18. Акишина, Е. А. Синтез функционально замещенных сложных эфиров никотиновой и изоникотиновой кислот / Е. А. Акишина, Д. В. Казак, Е. А. Дикусар // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 301–310. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-301-310>
19. Дикусар, Е. А. Синтез (E,E)-азоазометинов на основе 4-аминоазобензола / Е. А. Дикусар, Л. Н. Филиппович, С. Н. Шахаб [и др.] // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук*. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 58–71. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-1-58-71>
20. 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, M. Sheikhi, L. Filippovich [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2018. – Vol. 1157. – P. 536–550. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.094>
21. Синтез и исследование антимикробной и противовирусной активности иодметилата 4-бензоилпиридина / С. Э. Ржеуский, С. Г. Степин, Е. А. Дикусар, Ю. С. Манькова // *Физико-химическая биология как основа современной медицины : тез. докл. Междунар. науч. конф., посвящ. 75-летию со дня рождения проф. Е. В. Барковского, Минск, 21 мая 2021 г. / под ред. В. В. Хрусталёва, А. Д. Тагановича, Т. А. Хрусталёвой. – Минск, 2021. – С. 238–240.*
22. Pyridinium salts: from synthesis to reactivity and applications / S. Sowmiah, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, C. A. M. Afonso // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2018. – Vol. 5, № 3. – P. 453–493. <https://doi.org/10.1039/C7QO00836H>
23. Винюкова, Г. Н. Химия красителей / Г. Н. Винюкова. – М. : Химия, 1979. – 296 с.
24. Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М. : Химия, 1971. – 447 с.
25. 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.
26. Алмодарресие, Х. А. Поляризационные пленки широкого спектрального диапазона на основе поливинилового спирта, дихроичных красителей и наночастиц : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Алмодарресие Алхосейни ; Ин-т физ.-органич. химии НАН Беларуси. – Мн., 2015. – 23 с.
27. Han, S. E. Modeling of the optical anisotropy of a dye polarizer / S. E. Han, I. S. Hwang // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2002. – Vol. 40, № 13. – P. 1363–1370. <https://doi.org/10.1002/polb.10198>

28. Функциональные производные 4-формил-2-метоксифенилизоникотината / В. И. Поткин, Н. А. Бумагин, Е. А. Дикусар [и др.] // Журнал органической химии. – 2019. – Т. 55, № 10. – С. 1527–1539. <https://doi.org/10.1134/S0514749219100069>

References

1. Han G., Guo R., Yu Zh., Chen G. Progress on biodegradable films for antibacterial food packaging. *E3S Web of Conferences*, 2020, vol. 145, no. 01036. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202014501036>.
2. Han Y., Xu Y., Tian L., Zhou J., Zhou X., Kamoun E.A., Kenawy E.S., Chen X. A review on polymeric hydrogel membranes for wound dressing applications: PVA-based hydrogel dressings. *Journal of Advanced Research*, 2017, vol. 8, no. 3, pp. 217–233. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.01.005>
3. Zhongguo Yi., Liao Qi., Xie Za Zhi. Research Progress of Polyvinyl Alcohol (PVA) Based on Hydrogel Dressings. *Zhongguo yi Liao qi xie za zhi = Chinese Journal of Medical Instrumentation*, 2018, vol. 42, no. 6, pp. 437–439 (in Chinese). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1671-7104.2018.06.013>
4. Nikolaev A. F., Mosyagina L. P. Polyvinyl alcohol and vinyl alcohol copolymers in medicine. *Journal of Russian Plastics*, 2000, no. 3, pp. 34–42 (in Russian).
5. Yudanov T. N. *Polymer wound dressings with enzymatic and antimicrobial action*. Moscow, 2004. 32 p. (in Russian).
6. Chang J. B., Namgoong J. W., Kim S. H., Park S. H., Hwang B. H., Kim J. P. Effect of dye structure on orientational behavior and transition dipole moments in coatable guest–host polarizers. *Dyes and Pigments*, 2015, vol. 121, pp. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.05.007>
7. Shahab S., Yahyaie H., Sheikhi M., Filippovich L., Zhou H., Kaviani S., Alnajjar R., Potkin V., Dikumar E., Petkevich S., Agabekov V. Two new dichroic dyes: Quantum chemical modeling, synthesis, optical properties and their application in polarizing films. *Journal of Molecular Structure*, 2021, vol. 1239, pp. 130353. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130353>
8. Almodarresiyeh H. A., Shahab S. N., Agabekov V. E., Aliko N. G. Spectral properties of polarizing films containing mixture of dichroic dyes. *Vestsi Natsyonal'най akademii navuk Belarusi. Seriya himichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, no. 3, pp. 55–59.
9. Pikhler I., Lauk U. Azo dyes, method of their preparation and their use in dyeing or printing on hydrophobic fibrous materials : patent RU2288243C2. Publ. date 27 November 2006 (in Russian).
10. Overdahl K. E., Gooden D., Bobay B., Getzinger G.J., Stapleton H. M., Ferguson P. L. Characterizing azobenzene disperse dyes in commercial mixtures and children's polyester clothing. *Environmental Pollution*, 2021, vol. 287, pp. 117299. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117299>.
11. Zatselin T. S., Abrosimova L. A., Monakhova M. V., Le Thi Hien, Pingoud A., Kubareva E. A., Oretskaya T. S. Design of photocontrolled biomolecules based on azobenzene derivatives. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol. 82, no. 10, pp. 942–963. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n10ABEH004355>.
12. Agabekov V. E., Aliko N. G., Filippovich L. N., Malashko P. M., Shakhmat S. N., Almodarresiyeh Kh. *A 6-Amino-4-hydroxy-3-{{4-((phenylazo)phenyl)azo}-2-naphthalene sulfonic acid and its application* : patent BY18134. Publ. date 30 April 2014 (in Russian).
13. Zhu J., Guo T., Wang Zh., Zhao Y. Triggered azobenzene-based prodrugs and drug delivery systems. *Journal of Controlled Release*, 2022, vol. 345, pp. 475–493. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2022.03.041>.
14. Cerón-Carrasco J. P., Jacquemin D. Using Theory to Extend the Scope of Azobenzene Drugs in Chemotherapy: Novel Combinations for a Specific Delivery. *ChemMedChem*, 2021, vol. 16, no. 11, pp. 1765–1775. <https://doi.org/10.1002/cmde.202100046>
15. Li S., Jiang X., Zheng R., Zuo S., Zhao L., Fan G., Fan J., Liao Y., Yu X., Cheng, H. An azobenzene-based heteromeric prodrug for hypoxia-activated chemotherapy by regulating subcellular localization. *Chemical Communications*, 2018, vol. 54, pp. 7983–7986. <https://doi.org/10.1039/C8CC03430C>
16. Piotto S., Concilio S., Sessa L., Porta A., Calabrese E.C., Zanfardino A., Varcamonti M., Iannelli P. Small azobenzene derivatives active against bacteria and fungi. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, vol. 68, pp. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.07.030>
17. Martino M. Di, Sessa L., Matteo M. Di, Panunzi B., Piotto S., Concilio S. Azobenzene as Antimicrobial Molecules. *Molecules*, 2022, vol. 27, no. 17, pp. 5643. <https://doi.org/10.3390/molecules27175643>.
18. Akishina E. A., Kazak D. V., Dikumar E. A. Synthesis of functionally substituted esters of nicotinic and isonicotinic acid. *Vestsi Natsyonal'най akademii navuk Belarusi. Seriya himichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 3, pp. 301–310 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-301-310>
19. Dikumar E. A., Filippovich L. N., Shahab S. N., Petkevich S. K., Stepin S. G. Synthesis of (E,E)-azoazomethines based on 4-aminoazobenzene. *Vestsi Natsyonal'най akademii navuk Belarusi. Seriya himichnykh 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>
20. Shahab S., Sheikhi M., Filippovich L., Dikumar E., Yahyaie 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>

21. Rzhesskij S. Je., Stepin S. G., Dikuser E. A., Man'kova Ju. S. Synthesis and study of antimicrobial and antiviral activity of 4-benzoylpyridine iodomethylate. *Fiziko-khimicheskaya biologiya kak osnova sovremennoi meditsiny: tez. dokl. Mezhdunar. nauch. konf., posvyashch. 75-letiyu so dnya rozhdeniya prof. E. V. Barkovskogo, Minsk, 21 maya 2021 g.* [Physico-chemical biology as the basis of modern medicine: Abstracts of the reports of the international scientific conference dedicated to the 75th anniversary of the birth of Professor E. V. Barkovsky, Minsk, May 21, 2021]. Minsk, 2021, pp. 238–240 (in Russian).
22. Sowmiah S., Esperança J. M. S. S., Rebelo, L. P. N., Afonso, C. A. M. Pyridinium salts: from synthesis to reactivity and applications. *Organic Chemistry Frontiers*, 2018, vol. 5, no. 3, pp. 453–493. <https://doi.org/10.1039/C7QO00836H>
23. Vinyukova G. N. *Dye chemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 296 p. (in Russian).
24. Stepanov B. I. *Introduction to the chemistry and technology of organic dyes*. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 447 p. (in Russian).
25. Kiprianov A. I., Dyadyusha G. G., Mikhailenko 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>
26. Almodarresie H. A. *Polarizing films of a wide spectral range based on polyvinyl alcohol, dichroic dyes and nanoparticles*. Minsk, 2015. 23 p. (in Russian).
27. 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>
28. Potkin V. I., Bumagin N. A., Dikuser E. A., Petkevich S. K., Kurman P. V. Functional Derivatives of 4-Formyl-2-methoxyphenyl Pyridine-4-carboxylate. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2019, vol. 55, no. 10, pp. 1483–1494. <https://doi.org/10.1134/s1070428019100063>

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: dikuser@ifoch.bas-net.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 Наталья Валерьевна – старший преподаватель. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ (ул. Долгобродская, 23А, 220 070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tasha.bo@mail.ru

Скидан Елизавета Евгеньевна – студент. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ (ул. Долгобродская, 23А, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: skidanlizaveta@gmail.com

Муравский Анатолий Александрович – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией. Институт химии новых материалов НАН Беларуси, (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anatoli_murauski@ichnm.by

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

Шахаб Сиямак Насер – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой. Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова БГУ (ул. Долгобродская, 23А, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: siyamakshahab@mail.ru

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

Information about the authors

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

Filippovich Liudmila N. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov 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, Dolgobrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tasha.bo@mail.ru

Skidan Elizaveta E. – Student. International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University (23A, Dolgobrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: skidanlizaveta@gmail.com

Muravsky Anatoli A. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Head of the Laboratory. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anatoli_murauski@yahoo.com; <https://orcid.org/0000-0002-9755-7790>

Akishina Ekaterina 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: che.semenovaea@mail.ru

Shahab Siyamak N. – Dr. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department. International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University (23A, Dolgobrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: siyamakshahab@mail.ru

Potkin Vladimir I. – Academician, Dr. Sc. (Chemistry), Professor, 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: potkin@ifoch.bas-net.by

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

БИОАРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
BIOORGANIC CHEMISTRY

УДК 577.112+577.151
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-327-337>

Поступила в редакцию 26.02.2025
Received 26.02.2025

М. И. Шаладонова, Я. В. Диченко, В. В. Щур, М. Травкина, С. А. Усанов

Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ГАРМОНИЗАЦИЯ КОДОНОВ КАК СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ УРОВНЯ ЭКСПРЕССИИ
ФУНКЦИОНАЛЬНО-АКТИВНОГО CYP17A1 ЧЕЛОВЕКА**

Аннотация. CYP17A1 является ключевым ферментом в биосинтезе глюкокортикоидов и андрогенов, а дисфункция данного фермента сопровождается тяжелыми нарушениями в организме, в том числе гормон-зависимыми злокачественными новообразованиями (рак предстательной железы, рак молочной железы). Впервые проведена гармонизация нуклеотидной последовательности гена CYP17A1 человека и осуществлена оптимизация методики его выделения и очистки из бактериальных клеток различных штаммов. Установлено, что гармонизация кодонов гена, кодирующего CYP17A1 человека, позволяет увеличить уровень экспрессии целевого белка на 28 %. Проведенный анализ гармонизации кодонов позволил выявить, что редкими кодонами представлены только определенные аминокислоты (А, С, D, G, I, V, Y), также редкие кодоны встречаются в аминокислотных остатках активного центра белка. В ходе исследования доказано, что гармонизированный белок взаимодействует с природным субстратом CYP17A1 – прогестероном аналогично оптимизированному белку и обладает функциональной активностью. Полученные результаты дают основание считать, что гармонизация кодонов для CYP17A1 человека является методом, способным оптимизировать получение препаративных количеств терапевтически значимого фермента с сохранением его каталитической активности.

Ключевые слова: CYP17A1 человека, гармонизация кодонов, оптимизация кодонов, гетерологическая экспрессия, каталитическая активность, спектрофотометрическое титрование

Для цитирования. Гармонизация кодонов как способ увеличения уровня экспрессии функционально-активного CYP17A1 человека / М. И. Шаладонова, Я. В. Диченко, В. В. Щур [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 327–337. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-327-337>

M. I. Shaladonova, Ya. V. Dzichenka, V. V. Shchur, M. Trawkina, S. A. Usanov

Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

**CODON HARMONIZATION AS A WAY TO INCREASE THE EXPRESSION LEVEL
OF FUNCTIONALLY ACTIVE HUMAN CYP17A1**

Abstract. CYP17A1 is a key enzyme in the biosynthesis of glucocorticoids and androgens, and its dysfunction is associated with severe disorders, including hormone-dependent malignant neoplasms (prostate cancer and breast cancer). In this study, the codon harmonization of the human CYP17A1 gene was performed for the first time, and the method for its expression and purification from bacterial cells of various strains was optimized. It was found that harmonization of codons of the gene encoding human CYP17A1 increases the expression level of the target protein by 28 %. The analysis of codon harmonization revealed that only certain amino acids (A, C, D, G, I, V, Y) are represented by rare codons, and rare codons are also found in the amino acid residues of the active center of the protein. The study demonstrated that the harmonized protein interacts with the natural substrate of CYP17A1, progesterone, similarly to the optimized protein and exhibits functional activity. The results obtained indicate that codon harmonization for human CYP17A1 is an effective approach for producing preparative quantities of the therapeutically significant enzyme while maintaining its catalytic activity.

Keywords: human CYP17A1, codon harmonization, codon optimization, heterologous expression, catalytic activity, spectrophotometric titration

For citation. Shaladonova M. I., Dzichenka Ya. V., Shchur V. V., Trawkina M., Usanov S. A. Codon harmonization as a way to increase the expression level of functionally active human CYP17A1. *Vesti Natsyional'noi akademii nauk Belarusi. Seryya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 327–337 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-327-337>

Гармонизация кодонов представляет собой замену кодонов в соответствующем гене таким образом, чтобы их частоты встречаемости в микроорганизме, который используется для гетерологической экспрессии, были приблизительно такие же, как и в организме, из которого получен ген [4]. Наличие редких кодов в последовательности приводит к снижению скорости трансляции. В свою очередь, снижение скорости трансляции позволяет корректно сформировать вторичную и третичную структуры кодируемого белка, обеспечивающую его функцию, и повысить выход функционально-активного фермента [5, 6]. В научной литературе имеются неоднократные сведения о том, что использование гармонизации кодонов в генах, кодирующих мембранные белки, позволяет увеличить уровень экспрессии белка по сравнению с оптимизированной либо нативной последовательностью. Однако также было показано, что в некоторых случаях уровень экспрессии, наоборот, снижается [7]. В литературе представлена информация о том, что гармонизация по сравнению с оптимизацией кодонов обеспечивает получение наиболее стабильной формы белка [8], а также способствует сохранению или модификации биологической активности белка, например повышению его иммуногенности [9, 10]. Были получены данные об увеличении уровня экспрессии как цитозольных, так и мембранных белков [11, 12]. Исследования по влиянию гармонизации кодонов на уровень экспрессии и функциональную активность проводились с белками вирусов (HТН1), микроорганизмов (*K. pneumonia*, *B. xenovorans*, *P. falciparum*), грызунов (*M. musculus*), аллергенов растений (*B. verrucosa*), экспрессируемых в клетках *E. coli*. Исследования о влиянии гармонизации кодонов на экспрессию и функциональную активность цитохромов P450 человека в клетках *E. coli* в научной литературе не описаны.

Материалы и методы исследования. *Гармонизация кодонов CYP17A1 человека.* Нуклеотидную последовательность, кодирующую CYP17A1 человека, брали из базы данных UniProt (P05093). Для получения конструкции транскрибированного белка (CYP17TR) проводили множественное выравнивание последовательностей с использованием инструмента BLAST (алгоритм blastp) с аминокислотными последовательностями CYP17A1 человека из базы данных PDB (PDB ID: 3RUK, 3SWZ, 4NKV, 4NKW, 4NKX, 4NKY, 4NKZ, 5IRQ, 5IRV, 5UYS, 6CHI, 6CIR, 6CIZ, 6WR0, 6WR1, 6WW0). По результатам множественного выравнивания были удалены 23 аминокислотных остатка трансмембранного сегмента для улучшения растворимости белка и снижения его агрегации

при очистке. Для имитации трансмембранного сегмента со стороны N-конца добавлена оптимизирующая аминокислотная последовательность МАККТ [13]. Ввиду того что в дальнейшем очистку фермента планируется осуществлять с использованием металл-хелатной аффинной хроматографии, со стороны С-концевой последовательности добавляли последовательность, кодирующую гексагистиридиновый кластер.

Нуклеотидную последовательность гена, кодирующую CYP17TR, далее оптимизировали и гармонизировали с использованием инструмента Codon Harmonizer [6] для экспрессии в клетках *E. coli*. Для этого использовали следующие параметры: глобальный метод оптимизации кодонов (global_codons), исходный организм – Homo Sapiens (93487), организм для экспрессии – Escherichia coli (8087). В результате получена гармонизированная нуклеотидная последовательность (CYP17TR_H).

Молекулярное клонирование и создание плазмид. К гену, кодирующему CYP17TR_H, длиной 1488 п. н. добавляли стоп-кодон и сайты узнавания рестриктазами *Bam*HI и *Hind*III. Ген получали синтетическим путем. Для этого кодирующую последовательность разбивали на олигонуклеотиды с использованием программ DNAWorks [14, 15] и SnapGene 2.3.2 (GSL Biotech, США). На олигонуклеотидном синтезаторе H32 (K&A, Германия) получили 39 олигонуклеотидов, длиной преимущественно 65 п. н. Осуществили полимеразную цепную сборку двух фрагментов гена длиной 722 и 773 п. н. из смесей олигонуклеотидов, совместно очищенных методом твердофазной экстракции [16]. Фрагменты клонировали в вектор pJET1.2 blunt из набора CloneJET PCRCloningKit (ThermoFisherScientific, США) в соответствии с рекомендациями производителя. Нуклеотидную последовательность секвенировали по методу Сэнгера на генетическом анализаторе 3500 xL (AppliedBiosystems, США) с набором реагентов BrilliantDye™ Terminator (v3.1) Cycle Sequencing Kit (NimaGen, Нидерланды). Амплифицировали верные последовательности с концевыми праймерами. Далее два фрагмента объединили способом overlap extension ПЦР, а затем полученную центральную часть гена (1 474 п. н.) дорастили до 1 488 п. н. с использованием ПЦР, добавив на оба конца соответствующие сайты рестрикции и стоп-кодон. Данную конструкцию клонировали в вектор pJET1.2 blunt и снова убедились в корректности последовательности по результатам секвенирования. Для всех ПЦР использовали высокоточную ДНК полимеразу Q5 с горячим стартом (New England Biolabs, Великобритания). Затем плазмиду, несущую ген, кодирующий CYP17TR_H, обрабатывали рестриктазами *Bam*HI и *Hind*III (NEB, Великобритания) и разделяли получившиеся фрагменты методом электрофореза в агарозном геле. Далее фрагмент нужной длины вырезали из геля, очищали и клонировали в экспрессионную плазмиду pCW-LIC по соответствующим сайтам рестрикции. Продукты лигирования трансформировали в компетентные клетки *E. coli* DH5α, из которых проводили выделение плазмидной ДНК, несущей гармонизированную нуклеотидную последовательность (pCWori_CYP17TR_H). Синтезированную рекомбинантную плазмиду проверяли рестрикционным картированием и секвенированием.

Выбор оптимальной экспрессионной системы и оптимальных условий экспрессии для CYP17TR_H. Для выбора оптимальной экспрессионной системы хозяин–вектор с использованием экспрессионных тестовых систем 1-6 (табл. 1) проводили аналитическую экспрессию.

Т а б л и ц а 1. Экспрессионные тестовые системы для проведения аналитической экспрессии

Table 1. Expression test systems for analytical expression

Образец	Экспрессионная тестовая система
1	Плазмида pCWori_CYP17A1TR, клетки <i>Escherichia coli</i> штамм BL21
2	Плазмида pCWori_CYP17A1_TR, клетки <i>Escherichia coli</i> штамм C41
3	Плазмида pCWori_CYP17A1_TR, клетки <i>Escherichia coli</i> штамм C43
4	Плазмиды pCWori_CYP17A1_TR и pGroEL/ES, клетки <i>Escherichia coli</i> штамм BL21
5	Плазмиды pCWori_CYP17A1_TR и pGroEL/ES, клетки <i>Escherichia coli</i> штамм C41
6	Плазмиды pCWori_CYP17A1_TR и pGroEL/ES, клетки <i>Escherichia coli</i> штамм C43

Ночную культуру (5 мл) клеток необходимого штамма (BL21, C41 или C43) инокулировали в 0,1 л питательной среды TB (Conda, Испания), содержащей ампициллин (100 мкг/мл), микро-элементы, для образцов 4–6 – дополнительно канамицин (35 мкг/мл). Культивирование проводили в орбитальном термостатируемом шейкере при температуре 37 °С и интенсивности перемешивания 180 об/мин до достижения оптической плотности ~0,8–1,0 на длине волны 600 нм. Затем температуру снижали и добавляли индуктор синтеза белка ИПТГ (0,5 мМ – здесь и далее указана конечная концентрация компонента в среде), предшественник синтеза гема δ -аминолевулиновую кислоту (δ -АЛК) (0,65 мМ), индуктор синтеза шаперонов GroEL/ES (для образцов 4–6), арабинозу (4 мг/мл). Через 48 ч экспрессии из каждой колбы (образцы 1–6) отбирали по 1 мл клеточной культуры, затем клетки осаждали при 1 400 g в течение 5 мин, осадок ресуспендировали в 200 мкл SDS-восстанавливающего буфера. Оценку оптимальной экспрессионной системы проводили методом вестерн-блоттинга. Для интерпретации результатов применяли программу GelAnalyzer 23.1.1.

Далее использовали оптимальную экспрессионную систему для определения оптимальных условий из различных тестовых (температура экспрессии – 22, 26, 30 °С и время экспрессии – 24 или 48 ч). Оценку условий осуществляли с использованием метода вестерн-блоттинга, результаты которого анализировали в программе GelAnalyzer 23.1.1.

Гетерологическая экспрессия и очистка рекомбинантного CYP17TR_Н человека. Экспрессионную плазмиду pCwori_CYP17TR_Н совместно с плазмидой, кодирующей шапероны GroEL/ES, трансформировали в клетки *E. coli* (штамм C43), единичные колонии инокулировали в 5 мл среды LB и растили в течение ночи. Далее клеточную культуру добавляли в 1 л питательной среды TB, содержащей ампициллин (100 мкг/мл) и канамицин (35 мкг/мл). Клеточную культуру наращивали в колбах Эрленмейера при 37 °С до OD₆₀₀ ~0,8–1,0. Затем температуру уменьшали до 26 °С и индуцировали экспрессию добавлением ИПТГ (0,5 мМ), скорость перемешивания уменьшали до 120 об/мин и инкубировали клеточную культуру в течение 48 ч. В экспрессионную среду также добавляли δ -АЛК (0,65 мМ) и арабинозу (4 мг/мл). Затем клетки осаждали центрифугированием (3500 g, 20 мин, 4 °С), ресуспендировали в буферном растворе А (50 мМ калий-фосфатный буфер (pH 7,4), 0,3 М NaCl и 20 % глицерин) в соотношении 3 мл раствора на 1 г клеточной массы. К суспензии клеток добавляли ингибитор сериновых протеаз ФМСФ (0,4 мМ) и замораживали при –80 °С до процедуры очистки.

Для выделения белка клетки размораживали, после чего разрушали на гомогенизаторе высокого давления Emulsiflex C3 (Avestin, Канада). Для солюбилизации фермента к полученному гомогенату добавляли Эмульген-913 (1 %), бензоназу (10 U/мл клеточной суспензии) и перемешивали при 4 °С в течение 1 ч. Затем клеточные мембраны осаждали центрифугированием (100 000 g, 1 ч, 4 °С). Клеточный супернатант использовали для нанесения на колонку для металл-хелатной аффинной хроматографии HisTrap HP (Cytiva, США) (хроматограф Unique AutoPure 25-M604, Китай) с сорбентом Ni-NTA-Сефарозой (скорость потока 4 мл/мин), уравновешенную буфером В (50 мМ калий-фосфатный буфер (pH 7,4), 0,3 М NaCl, 0,2 % Эмульген-913, 1,4 мМ β -меркаптоэтанол). После промывки тем же буфером белок элюировали в градиентном режиме буфером W (50 мМ калий-фосфатный буфер (pH 7,4), 0,3 М NaCl, 0,2 % Эмульген-913, 1,4 мМ β -меркаптоэтанол, 250 мМ имидазола). Полученные белковые фракции с наиболее высоким спектрофотометрическим индексом чистоты (отношение поглощения на длинах волн 417 и 280 нм > 0,7) объединяли и концентрировали на мембране AmiconUltra-4 (MWCO 30 кДа). Полученные фракции наносили на колонку с гидроксипатитом кальция, уравновешенную в 10 мМ калий-фосфатным буфером (pH 7,4). Колонку промывали 10 объемами 10 мМ калий-фосфатного буфера (pH 7,4), содержащего 20 % глицерина, 0,3 М NaCl, 0,2 % Эмульген-913 и 1,4 мМ β -меркаптоэтанол. Белки элюировали с колонки увеличением концентрации фосфата до 600 мМ. Очищенный белок хранили при температуре –80 °С до использования. Чистоту рекомбинантного CYP17TR_Н оценивали по результатам электрофореза в 12%-м полиакриламидном геле в денатурирующих условиях. Электрофореграмму анализировали с применением программы GelAnalyzer 23.1.1. Концентрацию белка определяли спектрофотометрически (Nanodrop 2000, Thermo Fisher Scientific, США) по поглощению

в максимуме полосы Core на 417 нм (коэффициента молярной экстинкции $\varepsilon_{417} = 117 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ для гемопротейна в низкоспиновом состоянии).

Масс-спектрометрия. Запись спектров MALDI-TOF осуществляли на масс-спектрометре Microflex LRF system (Bruker Daltonics, Германия), в качестве матрицы использовали раствор синяпиновой кислоты (Bruker Daltonics, Германия) с концентрацией 10 мг/мл в 50 % об. ацетонитриле, 0,1 % об. трифторуксусной кислоте. Раствор матрицы готовили с использованием деионизированной воды, ацетонитрила (Fisher Chemical, США), трифторуксусной кислоты (Acros Organics, Франция). В ходе анализа на мишень наносили 1 мкл раствора матрицы и смешивали с 1 мкл раствора образца в 70 % об. муравьиной кислоты. Параметры работы масс-спектрометра использовали следующие: линейный режим, диапазон детектируемых масс 9 900–100 800 m/z , калибровочный стандарт Protein Calibration Standard II. Запись масс-спектров проводили с помощью программного обеспечения flexControl (Bruker Daltonics, Германия), анализ спектров осуществляли с помощью программного обеспечения flexAnalysis (Bruker Daltonics, Германия).

Оценка уровня экспрессии белков. Уровень экспрессии рекомбинантных CYP17TR_H (гармонизированный) и CYP17TR_O (оптимизированный) оценивали по результатам вестерн-блоттинга с интерпретацией полученных результатов в программе GelAnalyzer 23.1.1.

Спектрофотометрическое титрование белков с природным субстратом – прогестероном. Спектрофотометрическое титрование проводили по стандартному протоколу [17] на спектрофотометре Cary5000 UV-Vis NIR (Agilent Technologies, США) при 20 °C путем добавления к растворам очищенных белков CYP17TR_H и CYP17TR_O увеличивающейся концентрации субстрата (прогестерона) с последующей записью спектра. Разностные спектры использовались для расчета разницы поглощения при каждой концентрации субстрата. График зависимости полученных значений изменения поглощения от концентрации прогестерона применяли для определения равновесных констант диссоциации комплекса фермент–субстрат при помощи программы Origin Pro 9.1, аппроксимируя данные спектрофотометрического титрования нелинейной функцией по алгоритму Левенберга–Марквардта с использованием формулы:

$$A = A_{\max} \frac{[L] + [E] + K_d - \sqrt{([L] + [E] + K_d)([L] + [E] + K_d)^2 - 4[E][L]}}{2[E]},$$

где A – наблюдаемое изменение поглощения при концентрации лиганда $[L]$; $A_{\max}$ – изменение поглощения при концентрации лиганда $[L]$, при которой происходит насыщение; $[L]$ – общая концентрация лиганда; $[E]$ – общая концентрация белка; K_d – константа диссоциации для комплекса белок–лиганд.

Определение функциональной активности белков. 17 α -гидроксилазную активность CYP17TR_H и CYP17TR_O определяли по стандартному протоколу [17] в реконструированной системе, содержащей 10 mM MgCl_2 , 0,05 % Tween-20, 25 mM Hepes, 0,5 мкМ CYP17A1, 1 мкМ NADPH-цитохром P450 редуктазы, 50 мкМ прогестерона, 8 mM изоцитрата натрия и 1 U/мл изоцитрат дегидрогеназы. Реакцию запускали добавлением NADPH в конечной концентрации 0,25 mM. Аликвоты отбирали из инкубационной смеси через 0, 2, 5, 10 и 30 мин. Реакцию останавливали добавлением дихлорметана. Органическую фазу высушивали, растворяли в метаноле для HPLC-UV анализа на хроматографе (Agilent, США). Ферментативная активность рассчитывалась исходя из количества, образованного в ходе реакции продукта (мкмоль) в единицу времени (мин) на 1 мкмоль цитохрома P450 и выражалась в мин^{-1} . Кинетику реакций образования 17 α -ОН прогестерона оценивали при помощи программного обеспечения GraphPad Prism.

Результаты и их обсуждение. *Гармонизация кодонов CYP17A1 человека.* При гармонизации произведена замена 326 (29 % от общего количества) нуклеотидов и 292 кодонов (58,9 % от общего количества) в сравнении с изначальной оптимизированной последовательностью белка. Аминокислотные остатки и принимающие участие в формировании вторичной структуры белка отображены на рис. 1, а. Общее количество аминокислот в белке, соответствующих редким кодоном, составляет 159 (32 % от общего количества аминокислот в белке). Редкие кодоны в элементах вторичной структуры белка составляют 61 %, а в неструктурированных белковых фрагментах – 39 %, причем 30 % аминокислотного состава белка, отвечающего за формирование вторичной

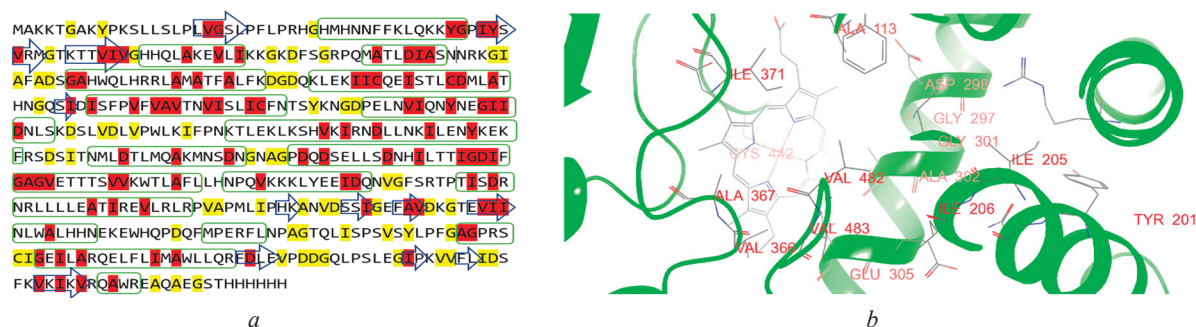


Рис. 1. Редкие кодоны в структуре гармонизированного CYP17A1 человека: *a* – аминокислотная последовательность CYP17A1 (элементы вторичной структуры представлены в виде скругленных прямоугольников (α -спирали) и в виде стрелок (β -слои); темным цветом выделены аминокислотные остатки (представленные редкими кодонами) вторичной структуры, светлым – аминокислотные остатки (содержащие редкие кодоны) неструктурированных фрагментов; *b* – активный центр CYP17A1 человека с обозначением аминокислотных остатков, представленными редкими кодонами

Fig. 1. Rare codons in the structure of harmonized human CYP17A1: *a* – amino acid residues of CYP17A1 (elements of the secondary structure are shown as rounded rectangles (α -helices) and as arrows (β -sheets); amino acid residues (represented by rare codons) of the secondary structure are highlighted in dark color, and amino acid residues (containing rare codons) of unstructured fragments are highlighted in light color; *b* – active site of human CYP17A1 with the designation of amino acid residues represented by rare codons

структуры, представлено редкими кодонами. Анализ рис. 1, *b* показывает, что редкие кодоны также содержатся в аминокислотных остатках активного центра CYP17A1 (65 % аминокислот активного центра). Выявлено, что в белке с гармонизированными последовательностями редкие кодоны соответствуют только определенным аминокислотам: А (аланин) – 16,9 %, С (цистеин) – 2,51 %, D (аспарагиновая кислота) – 16,9 %, G (глицин) – 18,2 %, I (изолейцин) – 22,6 %, V (валин) – 18,2 %, Y (тирозин) – 4,4 %. Из них 73 % аминокислот являются гидрофобными (А, I, V), 21 % – полярными (С, G, Y) и 16 % – гидрофильными с отрицательным зарядом (D). Определено, что 82 % от количества аминокислот, соответствующих редким кодам вторичной структуры, приходится на α -спирали, а 18 % – на β -слои. Из них 17,5 % аминокислот находится в начале или конце элемента вторичной структуры, а 80 % – в середине. Следует отметить, что редкие кодоны преимущественно соответствуют гидрофобным остаткам и это необходимо для формирования гидрофобных контактов сразу после трансляции на рибосоме, что снижает агрегацию белка и вероятность формирования телец включения при экспрессии [10]. В научной литературе отмечены данные о том, что гидрофобные аминокислотные остатки А, I, V, представленные редкими кодами в гармонизированной последовательности, являются важными для формирования стабильной корректной структуры белка при фолдинге [18]. Необходимо заметить, что редкие кодоны преимущественно расположены в середине α -спиралей, что, по-видимому, необходимо для правильной укладки сформированной α -спирали в структуре белка [19].

Выбор оптимальной экспрессионной системы и оптимальных условий экспрессии для гармонизированного CYP17TR_Н человека. Оценка и сравнение уровня экспрессии белков CYP17TR_Н и CYP17TR_О. Анализ графика нормализованных величин для CYP17TR_Н (рис. 2, *a*) показывает, что на 1 мл препарата наилучшие и достаточно сходные показатели наблюдаются для экспрессионных тестовых систем 3, 5 и 6. На 1 г клеток лучший показатель зафиксирован для экспрессионной системы 6.

Исходя из результатов тестовой экспрессии, оцененной с использованием метода вестерн-блоттинга (рис. 2, *b*), можно сделать вывод о том, что система под номером 6 (клетки штамма С43 *E. coli*) является наилучшей. Стоит отметить, что для достижения оптимальных показателей необходимо наличие плазмиды, обеспечивающей экспрессию белков-шаперонов GroEL/ES для регуляции фолдинга. Экспериментально установлено, что оптимальными условиями экспрессии для белка CYP17TR_Н является температура 26 °С и время 48 ч (образец 4, рис. 2, *c*). Выявлено, что уровень экспрессии гармонизированного белка превышает уровень экспрессии оптимизированного при тех же условиях на 28 % (из оценки по результатам вестерн-блоттинга (рис. 2, *d*)).

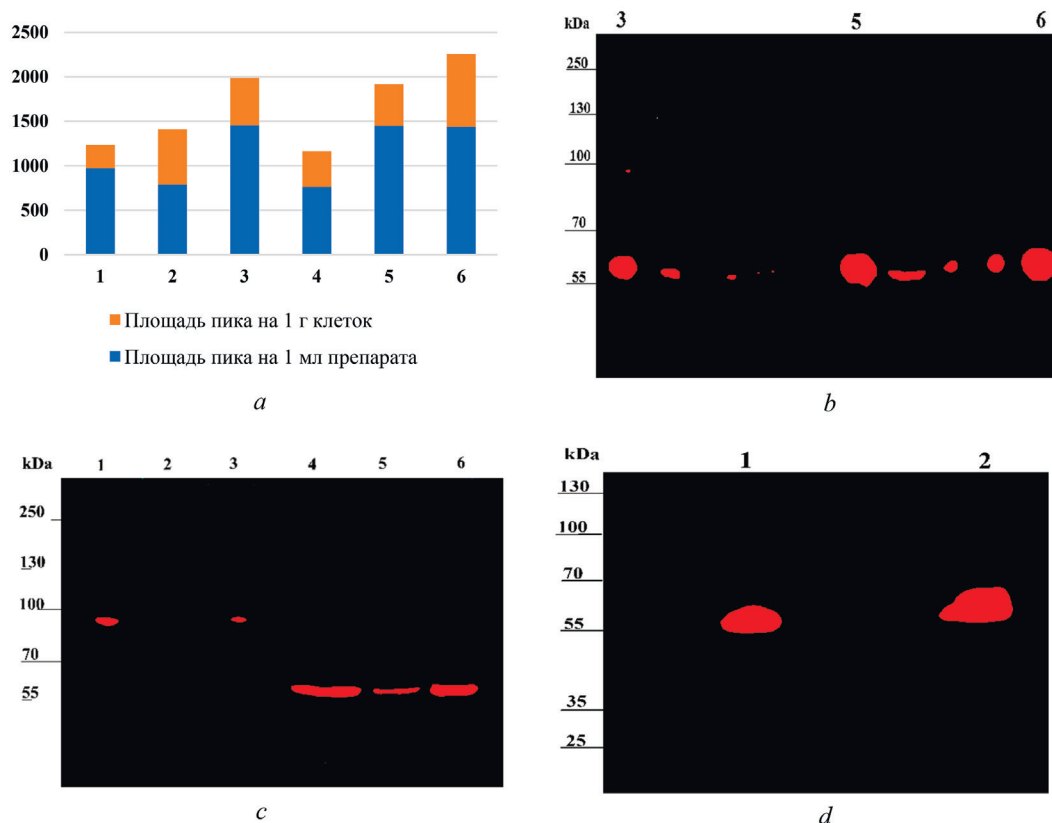


Рис. 2. Оценка экспрессионных тестовых систем и сравнение уровня экспрессии: *a* – нормализованные величины, оцененные исходя из площади хроматографического пика для образцов экспрессионных тестовых систем 1–6; *b* – результаты вестерн-блоттинга для экспрессионных систем 3, 5, 6, имеющих наиболее приемлемые показатели; *c* – результаты вестерн-блоттинга для различных условий экспрессии (1 – 26 °C, 24 ч; 2 – 22 °C, 24 ч; 3 – 30 °C, 24 ч; 4 – 26 °C, 48 ч; 5 – 22 °C, 48 ч; 6 – 30 °C, 48 ч; *d* – результаты вестерн-блоттинга для оценки уровня экспрессии оптимизированного (1) CYP17TR_O и гармонизированного (2) CYP17TR_H белков человека

Fig. 2. Evaluation of expression test systems and comparison of expression levels: *a* – normalized values, estimated based on the chromatographic peak area for samples of expression test systems 1–6; *b* – western blotting results for expression systems 3, 5, 6, which have the most acceptable indicators; *c* – western blotting results for different expression conditions (1 – 26 °C, 24 hours; 2 – 22 °C, 24 hours; 3 – 30 °C, 24 hours; 4 – 26 °C, 48 hours; 5 – 22 °C, 48 hours; 6 – 30 °C, 48 hours); *d* – western blotting results for assessing the expression level of optimized (1) CYP17TR_O and harmonized (2) CYP17TR_H human proteins

Гетерологическая экспрессия и очистка CYP17TR_H. При использовании двух последовательных очисток методами металл-хелатной аффинной хроматографии на сорбенте Ni²⁺-NTA и адсорбционной хроматографии на гидроксипатите получен CYP17TR_H, для абсолютного спектра которого характерно наличие двух основных пиков: на 280 нм (апофермент) и на 417 нм (гемовая группа в составе белка), что соответствует низкоспиновой форме цитохрома P450 (рис. 3, *a*). Электрофоретический анализ белка в денатурирующих условиях показал наличие полосы с молекулярной массой около 55 кДа (рис. 3, *b*), значение степени чистоты CYP17TR_H составило не менее 90 %. Анализ MALDI-TOF указывает на наличие основного пика с массой 55,8 кДа, что соответствует расчетной теоретической массе фермента (рис. 3, *c*).

Спектрофотометрическое титрование белков CYP17TR_H и CYP17TR_O с природным субстратом – прогестероном. Связывание прогестерона с активным центром цитохрома CYP17A1 сопровождается переходом из шестикоординированного низкоспинового состояния в пятикоординированное высокоспиновое, что приводит к увеличению поглощения на 393 нм и уменьшению на 419 нм в разностном спектре. Разностные спектры поглощения для оптимизированного и гармонизированного белков представлены на рис. 4. Анализ рисунка свидетельствует о том, что существенных отличий в спектральном ответе для двух белков не выявлено, а значения K_d для оптимизированного и гармонизированного белков составляют $1,93 \pm 0,61$ и $1,05 \pm 0,35$ мкМ

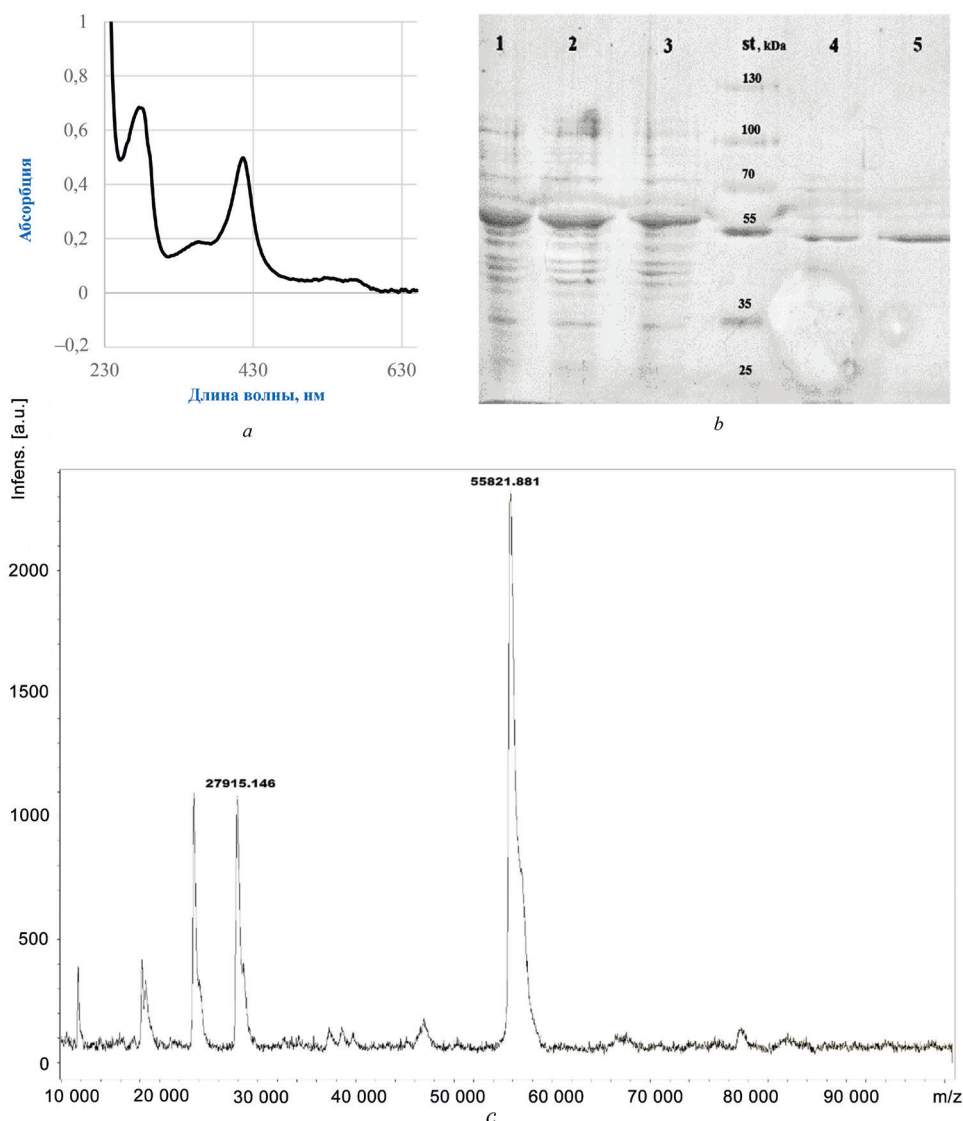


Рис 3. Физико-химические характеристики полученного препарата CYP17TR_H: *a* – абсолютный спектр поглощения фракции CYP17TR_H после двухстадийной очистки; *b* – результаты электрофореза фракций, содержащих CYP17TR_H: **1** – клеточный гомогенат после разморозки, **2** – клеточный гомогенат после солюбилизации с детергентом, **3** – фракция после очистки на сорбенте Ni²⁺-NTA, **st** – стандарт молекулярных масс, **4** – фракция после ультрафильтрации через мембрану 30 кДа, **5** – фракция после адсорбционной хроматографии; *c* – MALDI-TOF масс-спектр очищенного препарата белка

Fig. 3. Physicochemical characteristics of the obtained CYP17TR_H preparation: *a* – absolute absorption spectrum of the CYP17TR_H fraction after two-stage purification; *b* – results of electrophoresis of fractions containing CYP17TR_H: **1** – cell homogenate after defrosting, **2** – cell homogenate after solubilization with detergent, **3** – fraction after purification on Ni²⁺-NTA sorbent, **st** – molecular weight standard, **4** – fraction after ultrafiltration through a 30 kDa membrane, **5** – fraction after adsorption chromatography; *c* – MALDI-TOF mass spectrum of purified protein preparation

соответственно. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что гармонизированный белок взаимодействует с субстратом аналогично оптимизированному.

Определение функциональной активности белков. Функциональная активность для гармонизированного и оптимизированного белков изучалась путем определения каталитической способности фермента осуществлять реакцию гидроксилирования прогестерона (рис. 5).

Каталитическая активность составила $0,385 \pm 0,027 \text{ мин}^{-1}$ для оптимизированного белка и $0,37 \pm 0,018 \text{ мин}^{-1}$ для гармонизированного. Полученные результаты свидетельствуют о том, что функциональная активность изучаемых белков является сопоставимой и существенно не отличается в реконструированной системе.

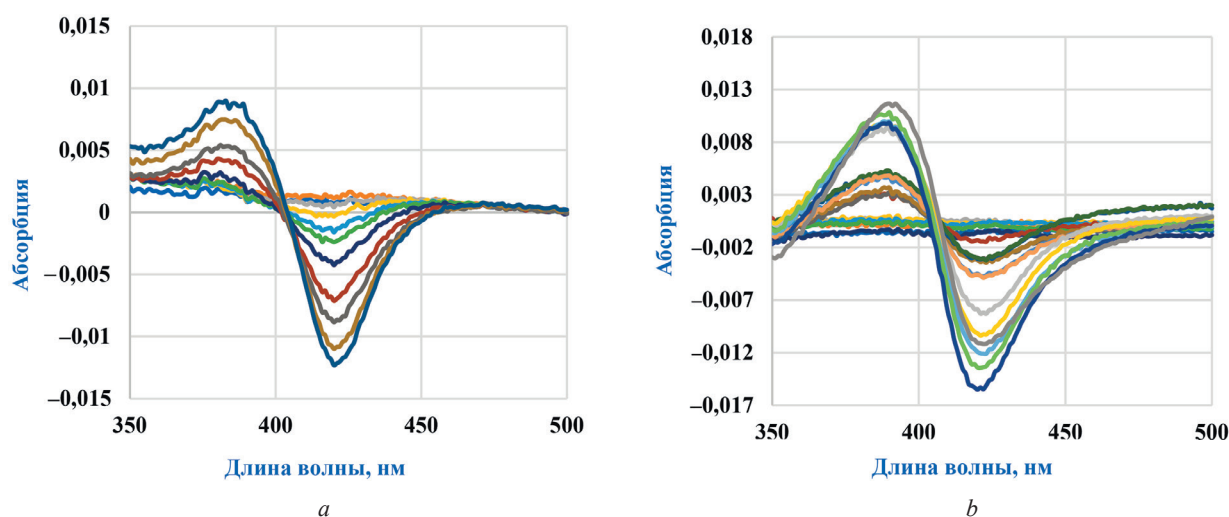


Рис. 4. Разностные спектры, полученные при титровании прогестероном, для оптимизированного (а) и гармонизированного (b) CYP17A1 человека

Fig. 4. Difference spectra obtained by titration with progesterone for optimized (a) and harmonized (b) human CYP17A1

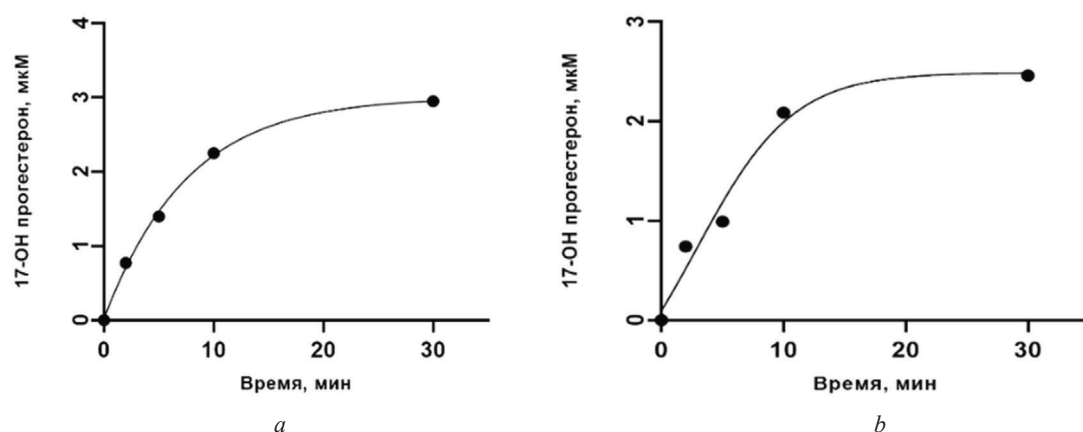


Рис 5. Кинетика реакций образования 17-ОН прогестерона, катализируемых CYP17A1 человека с оптимизированной (а) и гармонизированной (b) последовательностью

Fig. 5. Kinetics of 17-OH progesterone formation reactions catalyzed by human CYP17A1 with optimized (a) and harmonized (b) sequence

Заклучение. В результате работы впервые проведена гармонизация последовательности гена CYP17A1 человека и осуществлена оптимизация методики его выделения и очистки из бактериальных клеток. Установлено, что гармонизация кодонов гена, кодирующего CYP17A1 человека, позволяет увеличить уровень экспрессии целевого белка на 28 %, причем редкими кодонами представлены только определенные аминокислоты (A, C, D, G, I, V, Y), составляющие 30 % аминокислот, обеспечивающих формирование вторичной структуры белка. В ходе исследования доказано, что гармонизированный белок взаимодействует с природным субстратом CYP17A1 – прогестероном аналогично оптимизированному белку и обладает сходной каталитической активностью. Из этого следует вывод о том, что гармонизация нуклеотидных последовательностей позволяет корректно сформировать пространственную структуру кодируемого белка, обеспечивающую его функцию, и повысить выход функционально-активного фермента. Полученные результаты дают основание считать, что гармонизация кодонов для CYP17A1 человека является методом, способным оптимизировать условия получения больших количеств терапевтически значимого фермента с сохранением его каталитической активности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Non-steroidal CYP17A1 Inhibitors: Discovery and Assessment / T. Wrobel, F. S. Jorgensen, A. V. Pandey [et al.] // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 2023. – Vol. 66. – P. 6542–6566. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.3c00442>
2. Tight binding of cytochrome b5 to cytochrome P450 17A1 is a critical feature of stimulation of C21 steroid lyase activity and androgen synthesis / D. Kim, V. Kim, K. D. McCarty, F. P. Guengerich // *Journal of Biological Chemistry*. – 2021. – Vol. 296. – Art. 100571. <https://doi.org/10.1016/j.jbc.2021.100571>
3. Heterologous Expression of Human Cytochrome P450 (CYP) in *Escherichia coli*: N-Terminal Modification, Expression, Isolation, Purification, and Reconstitution / T. Shang, C. M. Fang, C. E. Ong, Y. Pan // *Biotech (Basel (Switzerland))*. – 2023. – Vol. 12, № 1. – Art. 17. <https://doi.org/10.3390/biotech12010017>
4. Codon Harmonization: going beyond the speed limit for protein expression / C. Mignon, N. Mariano, G. Stadthagen [et al.] // *FEBS Letters*. – 2018. – Vol. 592, № 9. – P. 1554–1564. <https://doi.org/10.1002/1873-3468.13046>
5. Angov, E. Adjustment of codon usage frequencies by codon harmonization improves protein expression and folding / E. Angov, P. Legler, R. M. Mease // *Methods in molecular biology*. – 2011. – Vol. 75. – P. 1–13. https://doi.org/10.1007/978-1-61737-967-3_1
6. Codon Harmonizer. – URL: <http://biocatalysis.uni-graz.at/sites/codonharmonizer.html> (date of access: 17.12.2022).
7. Improving heterologous membrane protein production in *Escherichia coli* by combining transcriptional tuning and codon usage algorithms / N. J. Claassens, M. F. Siliakus, S. K. Spaans [et al.] // *PLOS One*. – 2017. – Vol. 12, № 9. – Art. e0184355. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0184355>
8. Exploring Codon Adjustment Strategies towards *Escherichia coli*-Based Production of Viral Proteins Encoded by HTH1, a Novel Prophage of the Marine Bacterium *Hypnocyclus* / H. Arsin, A. Jasilionis, H. Dahle [et al.] // *Viruses*. – 2021. – Vol. 13, № 7. – Art. 1215. <https://doi.org/10.3390/v13071215>
9. Codon harmonization reduces amino acid misincorporation in bacterially expressed *P. falciparum* proteins and improves their immunogenicity / N. Punde6 J. Kookan, D. Leary [et al.] // *AMB Express*. – 2019. – Vol. 9, № 1. – Art. 167. <https://doi.org/10.1186/s13568-019-0890-6>
10. Codon Harmonization of a Kir3.1-KirBac1.3 Chimera for Structural Study Optimization / E. van Aalst, M. Yekefallah, A. K. Mehta [et al.] // *Biomolecules*. – 2020. – Vol. 10, № 3. – Art. 430. <https://doi.org/10.3390/biom10030430>
11. Harmonization of the Genetic Code Effectively Enhances the Recombinant Production of the Major Birch Pollen Allergen Bet v 1 / C. Asam, A. Roulias, M. A. Parigiani [et al.] // *International Archives of Allergy and Immunology*. – 2018. – Vol. 177, № 2. – P. 116–122. <https://doi.org/10.1159/000489707>
12. Van Aalst, E. Cholesterol Is a Dose-Dependent Positive Allosteric Modulator of CCR3 Ligand Affinity and G Protein Coupling / E. van Aalst, B. J. Wylie // *Frontiers in Molecular Biosciences*. – 2021. – Vol. 8. – Art. 724603. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2021.724603>
13. Microsomal P450 2C3 is expressed as a soluble dimer in *Escherichia coli* following modification of its N-terminus / C. von Wachenfeldt, T. H. Richardson, J. Cosme, E. F. Johnson // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. – 1997. – Vol. 339, № 1. – P. 107–114. <https://doi.org/10.1006/abbi.1996.9859>
14. Hoover, D. M. DNAWorks: an automated method for designing oligonucleotides for PCR-based gene synthesis / D. M. Hoover, J. Lubkowski // *Nucleic Acids Research*. – 2002. – Vol. 30, № 10. – P. 1–7. <https://doi.org/10.1093/nar/30.10.e43>
15. DNAWorks (v3.2.4). – URL: <https://hpcwebapps.cit.nih.gov/dnaworks/> (date of access: 28.03.2022).
16. Yantsevich, A. V. Oligonucleotide Preparation Approach for Assembly of DNA Synthons / A. V. Yantsevich, V. V. Shchur, S. A. Usanov // *SLAS Technology*. – 2019. – Vol. 24, № 6. – P. 556–568. <https://doi.org/10.1177/2472630319850534>
17. Modified bile acids and androstanes – novel promising inhibitors of human cytochrome P450 17A1 / Y. Dzichenka, M. Shapira, A. Yantsevich [et al.] // *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology*. – 2021. – Vol. 205. – Art. 105777. <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2020.105777>
18. Important amino acid residues involved in folding and binding of protein-protein complexes / A. Kulandaisamy, V. Lathi, K. ViswaPoorani [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – Vol. 94. – P. 438–444. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.045>
19. Комар, А. А. Распределение синонимических кодонов в мРНК определяет путь котрансляционного сворачивания белка в клетке / А. А. Комар // *Молекулярная биология*. – 2019. – Т. 53, № 6. – С. 883–898. <https://doi.org/10.1134/s0026898419060090>

References

1. Wrobel T., Jorgensen, F. S., Pandey A., Grudzinska A., Sharma K., Yakuby J., Bjorkling F. S. Non-steroidal CYP17A1 Inhibitors: Discovery and Assessment. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2004, vol. 23, pp. 6542–6566. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.3c00442>
2. Kim D., Kim V., McCarty K. D., Guengerich F. P. Tight binding of cytochrome b5 to cytochrome P450 17A1 is a critical feature of stimulation of C21 steroid lyase activity and androgen synthesis. *Journal of Biological Chemistry*, 2023, vol. 296, art. 100571. <https://doi.org/10.1016/j.jbc.2021.100571>
3. Shang T., Fang C. M., Ong C. E., Pan Y. Heterologous Expression of Human Cytochrome P450 (CYP) in *Escherichia coli*: N-Terminal Modification, Expression, Isolation, Purification, and Reconstitution. *Biotech (Basel (Switzerland))*, 2023, vol. 12, no. 1, art. 17. <https://doi.org/10.3390/biotech12010017>
4. Mignon C., Mariano N., Stadthagen G., Lugari A., Lagoutte P., Donnat S., Chenavas S., Perot C., Sodoyer R., Werle B. Codon Harmonization: going beyond the speed limit for protein expression. *FEBS Letters*, 2018, vol. 592, no. 9, pp. 1554–1564. <https://doi.org/10.1002/1873-3468.13046>

5. Angov E., Legler P., Mease R. M. Adjustment of codon usage frequencies by codon harmonization improves protein expression and folding. *Methods in molecular biology*, 2011, vol. 75, pp. 1–13. https://doi.org/10.1007/978-1-61737-967-3_1
6. *Codon Harmonizer* (2024). Available at: <https://biocatalysis.uni-graz.at/sites/codonharmonizer.html> (Accessed 17 December 2024).
7. Claassens N. J., Siliakus M. F., Spaans S. K., Creutzburg S. C. A., Nijssse B., Schaap P. J., Quax T. E. F., van der Oost J. Improving heterologous membrane protein production in *Escherichia coli* by combining transcriptional tuning and codon usage algorithms. *PLOS One*, 2017, vol. 12, no. 9, art. 0184355. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0184355>
8. Arsin H., Jasilionis A., Dahle H., Sandaa R.-A., Stokke R., Karlsson E. N., Steen I. H. Exploring Codon Adjustment Strategies towards *Escherichia coli*-Based Production of Viral Proteins Encoded by HTH1, a Novel Prophage of the Marine Bacterium *Hypnocyclicus*. *Viruses*, 2021, vol. 13, no. 7, art. 1215. <https://doi.org/10.3390/v13071215>
9. Punde N., Kookan J., Leary D., Legler P. M., Angov E. Codon harmonization reduces amino acid misincorporation in bacterially expressed *P. falciparum* proteins and improves their immunogenicity. *AMB Express*, 2019, vol. 9, no. 1, art. 167. <https://doi.org/10.1186/s13568-019-0890-6>
10. Van Aalst E., Yekefallah M., Mehta A. K., Eason I., Wylie B. Codon Harmonization of a Kir3.1-KirBac1.3 Chimera for Structural Study Optimization. *ACS Biomolecules*, 2020, vol. 10, no. 3, art. 430. <https://doi.org/10.3390/biom10030430>
11. Asam C., Roulias A., Parigiani M. A., Haab A., Wallner M., Wolf M., Briza P., Bohle B., Ferreira F., Hauser M. Harmonization of the Genetic Code Effectively Enhances the Recombinant Production of the Major Birch Pollen Allergen Bet v 1. *International archives of allergy and immunology*, 2018, vol. 177, no. 2, pp. 116–122. <https://doi.org/10.1159/000489707>
12. Van Aalst E., Wylie B. J. Cholesterol Is a Dose-Dependent Positive Allosteric Modulator of CCR3 Ligand Affinity and G Protein Coupling. *Frontiers in molecular biosciences*, 2021, vol. 8, art. 724603. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2021.724603>
13. von Wachenfeldt C., Richardson T. H., Cosme J., Johnson E. F. Microsomal P450 2C3 is expressed as a soluble dimer in *Escherichia coli* following modification of its N-terminus. *Archives of biochemistry and biophysics*, 1997, vol. 339, no. 1, pp. 107–114. <https://doi.org/10.1006/abbi.1996.9859>
14. Hoover D. M., Lubkowski J. DNAWorks: an automated method for designing oligonucleotides for PCR-based gene synthesis. *Nucleic Acids Research*, 2002, vol. 30, iss. 10, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1093/nar/30.10.e43>
15. *DNAWorks* (v3.2.4). Available at: <https://hpcwebapps.cit.nih.gov/dnaworks> (Accessed 28 March 2022).
16. Yantsevich A. V., Shchur, V. V., Usanov, S. A. Oligonucleotide Preparation Approach for Assembly of DNA Synthons. *SLAS Technology*, 2019, vol. 24, iss. 6, pp. 556–568. <https://doi.org/10.1177/2472630319850534>
17. Dzichenka Y., Shapira M., Yantsevich A., Cherkesova T., Grbovic L., Savic M., Usanov S., Jovanovic-Santa S. Modified bile acids and androstanes – novel promising inhibitors of human cytochrome P450 17A1. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 2021, vol. 205, art. 105777. <https://doi.org/10.1016/j.jsbmb.2020.105777>
18. Kulandaisamy A., Lathi V., ViswaPoorani K., Yugandhar K., Gromiha M. Important amino acid residues involved in folding and binding of protein-protein complexes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 94, pp. 438–444. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.045>
19. Komar A. A. Synonymous codon usage – a guide for co-translational protein folding in the cell. *Molecular Biology*, 2019, vol. 53, no. 6, pp. 883–898 (in Russian).

Информация об авторах

Шаладонова Марина Игоревна – аспирант, младший научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: m.shaladonova@gmail.com

Диченко Ярослав Владимирович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dichenko@iboch.by

Щур Вероника Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shchur931@gmail.com

Травкина Мария – научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: maria_trawkina@iboch.by

Усанов Сергей Александрович – член-корреспондент, доктор химических наук, профессор. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: usanov@iboch.by

Information about the authors

Shaladonova Marina I. – Postgraduate Student, Junior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: m.shaladonova@gmail.com

Dzichenka Yaroslau V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dichenko@iboch.by

Shchur Veronika V. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shchur931@gmail.com

Trawkina Maria – Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: maria_trawkina@iboch.by

Usanov Sergei A. – Corresponding Member, Dr. Sc. (Chemistry), Professor. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Academician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usanov@iboch.by

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ
TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING

УДК 661.631.85
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-338-347>

Поступила в редакцию 06.03.2025
Received 06.03.2025

А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

**ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОРИТОВ ПЛАСТОВОГО ТИПА (БАСЕЙН КАРАТАУ)
БЕСКИСЛОТНЫМ МЕТОДОМ**

Аннотация. Рассматривается бескислотная переработка фосфоритов пластового типа месторождения Жанатас бассейна Каратау. Обоснован выбор фосфатных руд бассейна Каратау (Казахстан) в качестве перспективного сырья для производства фосфорсодержащих комплексных удобрений в Республике Беларусь по бескислотным технологиям. В качестве сред, активирующих фосфат, использованы водные растворы хлорида, сульфата и нитрата аммония, карбамида и хлорида калия с концентрациями, соответствующими насыщенным растворам при стандартных условиях. Исследовано влияние химического состава солей, массового соотношения между солевыми компонентами и фосфоритом и использования операции предварительной механической обработки фосфорита на степень активации фосфоритной муки в водно-солевых суспензиях. Показано, что наибольший активирующий эффект оказывает использование растворов аммонийных солей при взаимодействии с фосфоритной мукой, подвергшейся механической активации. Установлено, что процесс разложения карбонатного минерала в составе фосфатной руды растворами минеральных солей приводит к активации фосфатного компонента. В оптимальных условиях в усвояемую форму может быть переведено до 45 % P_2O_5 фосфорита, что является предпосылкой для разработки ресурсосберегающей и экологически безопасной технологии переработки фосфатного сырья в комплексные удобрения пролонгированного действия.

Ключевые слова: фосфоритная мука, усвояемая форма P_2O_5 , суспензия, механохимическая активация, хлорид аммония, нитрат аммония, сульфат аммония, карбамид, хлорид калия

Для цитирования. Минаковский, А. Ф. Переработка фосфоритов пластового типа (бассейн Каратау) бескислотным методом / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 338–347. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-338-347>

A. F. Minakouski, V. I. Shatsilo

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

PROCESSING OF BEDDED PHOSPHATE ROCK (KARATAU BASIN) BY ACID-FREE METHOD

Abstract. This article is devoted to the acid-free processing of bedded phosphorites from the Zhanatas deposit of the Karatau basin. The choice of phosphate ores from the Karatau basin (Kazakhstan) as a promising raw material for the production of phosphorus-containing complex fertilizers in the Republic of Belarus using acid-free technologies was substantiated. Aqueous solutions of ammonium chloride, sulfate and nitrate, urea and potassium chloride with concentrations corresponding to saturated solutions under standard conditions were used as phosphate activating agents. The influence of the chemical composition of salts and mass ratio between salt and phosphate rock on the degree of phosphate flour activation in water-salt suspensions was researched. It is shown that the greatest activating effect is produced by the use of solutions of ammonium salts in interaction with phosphate flour subjected to mechanical activation. It is established that the process of decomposition of carbonate mineral in the composition of phosphate ore by solutions of mineral salts leads to activation of phosphate component. It was established that the greatest activating effect is provided by the use of ammonium salt solutions when interacting with phosphate flour subjected to mechanical activation. Under optimal conditions, up to 45 % P_2O_5 of phosphorite can be converted into a digestible form, which is a prerequisite for the development of resource-saving and environmentally safe technology for processing phosphate raw materials into complex fertilizers of prolonged action.

Keywords: ground phosphate rock, digestible form of P_2O_5 , suspension, mechanochemical activation, ammonium chloride, ammonium nitrate, ammonium sulphate, urea, potassium chloride

For citation. Minakouski A. F., Shatsilo V. I. Processing of bedded phosphate rock (Karatau basin) by acid-free method. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 338–347 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-338-347>

Введение. Основная составляющая прироста урожая обеспечивается именно внесением минеральных удобрений. Традиционно высокий интерес проявляется к обеспечению фосфорного питания сельскохозяйственных культур, так как ресурсы для производства фосфорсодержащих удобрений более ограничены по сравнению с источниками калия и азота, что особенно характерно для Республики Беларусь.

По оценке экспертов, мировые ресурсы фосфоритных руд составляют более 300 млрд т. [1]. В мировой структуре минерально-сырьевой базы фосфориты существенно преобладают над апатитовыми рудами, поэтому большое внимание уделяется поиску простых и доступных технологий переработки фосфоритов в фосфорсодержащие удобрения, что позволит получить экономично высококонцентрированного апатитового сырья.

Низкосортное фосфатное сырье принципиально пригодно для переработки на сложные удобрения кислотным разложением, однако при этом значительно снижается производительность технологической системы и увеличиваются производственные издержки. Так, затраты на кислотную переработку фосфоритов на 10–30 % выше, чем кольского апатитового концентрата [2].

В связи с этим основными приемлемыми направлениями переработки и применения бедных фосфатных руд являются: прямое применение в виде фосфоритной муки, ее механохимическая активация, переработка на удобрения типа суперфосфатов [3]. При этом с агрохимической точки зрения не требуется высокая скорость растворения удобрения, а более предпочтительной является постепенная мобилизация фосфата из почвенного раствора [4]. Для таких способов переработки достаточно лишь первичное обогащение сырья, включающее измельчение, классификацию и исключающее образование, накопление большого количества отходов.

Потенциальными источниками доступного фосфатного сырья для Республики Беларусь могут служить фосфориты желвакового и пластового типов. Месторождения желваковых фосфоритов широко распространены и встречаются почти в каждой стране. Месторождения пластовых фосфоритов встречаются реже, но они характеризуются более высоким содержанием P_2O_5 .

В современных условиях наиболее целесообразным представляется использование предприятиями – производителями удобрений Беларуси фосфатного сырья государств – членов ЕАЭС.

Большой потенциальный интерес представляют фосфориты бассейна Каратау Республики Казахстан, которые относятся к пластовому типу и имеют зернистую структуру. На территории Каратауского фосфоритоносного бассейна выявлено 45 месторождений, при этом основные промышленные запасы руд сосредоточены на пяти: Чулактау, Аксай, Жанатас, Кокджон и Коксу.

В бассейне Каратау ежегодно добывается 19,2 млн т руды. Для ее переработки создано 10 рудоподготовительных производств общей мощностью около 20 млн т в год. Например, в месторождении Жанатас добывают свыше 6 млн т в год фосфорита [5].

В настоящее время фосфатные руды месторождения перерабатываются на предприятиях ТОО «Казфосфат» с применением термических (фосфор желтый, термическая ортофосфорная кислота и соединения на ее основе) и кислотных (экстракционная фосфорная кислота, простой суперфосфат, сульфаммофос, нитроаммофос, аммофос) методов. Кроме того, на филиале «Горно-перерабатывающий комплекс «Каратау»» осуществляется выпуск фосфатного сырья тонкого помола (фосфоритная мука) с массовым содержанием фосфорного ангидрида не менее 22 % [6].

Природные фосфориты Каратау характеризуются рядом минералогических и химических особенностей. Для них характерно взаимное прорастванье минералов, что затрудняет либо вовсе делает невозможным обогащение руды. Кроме того, руды месторождений Кокджон и Аксай отличаются повышенным содержанием карбонатов (до 8–10 % CO_2) и сравнительно низким содержанием кремнезема (10–15 % SiO_2). В месторождениях Чулактау, Жанатас, Коксу и частично Аксай развиты карбонатно-кремнистые, кремнистые и пелитоморфно-кремнистые руды, характеризующиеся повышенным содержанием нерастворимого остатка (15–25 %) и меньшей карбонатностью (5–8 % CO_2) [5].

На основании исследований корреляции структурных особенностей фосфатного сырья и химической активности фосфатной муки утверждается, что вследствие особенностей структуры кристаллической решетки фосфатного минерала, обуславливающей переход фосфора в усвояемую лимоннорастворимую форму, фосфориты Каратау не могут быть рекомендованы для прямого внесения в почву в виде фосфоритной муки [7]. В то же время фосфориты желвакового типа, более молодые по геологическому возрасту и не имеющие хорошо выраженного кристаллического строения, доступнее для растений. При их размоле получается мука, пригодная для непосредственного удобрения почв.

Одним из экологически чистых методов переработки фосфоритов является механохимическая активация с получением готового удобрения. Исследование химического и качественного составов фосфоритов выявило, что до 30 % их фосфатной составляющей может находиться в усвояемой форме [8]. Это может быть связано с наличием в руде не столь прочного, как в апатите, фосфорсодержащего минерала – франколита, что делает возможным переработку фосфоритов методом механохимического диспергирования. Преимуществом механохимического метода является возможность использования растворов солей и других веществ, которые неэффективны при обычной химической обработке, но вступают во взаимодействие с фосфатом, а также минералами-примесями в процессе механической активации [9].

Ранее был проведен комплекс исследований по механической активации желваковых (фосфоритная мука Вятско-Камского месторождения, РФ) и пластовых (месторождение Жанатас, Республика Казахстан) фосфоритов, а также их смесей с азот- и калийсодержащими компонентами [10–12]. Результаты исследований, приведенные в указанных работах, позволили определить оптимальные условия проведения механохимической активации изучаемых фосфоритов, а также их смесей с сульфатом аммония, карбамидом, хлористым калием.

Установлено, что наилучший эффект для фосфорита месторождения Жанатас достигается при механохимической активации в истирающем режиме, то есть с применением шаровых мельниц-активаторов и вибромельниц. Следует отметить, что механическая активация оказывает меньший эффект на фосфориты микрозернистого (пластового) типа по сравнению с фосфоритами желвакового типа, но это не исключает возможности применения данного способа переработки с целью получения комплексных удобрений. Несомненный интерес представляет и процесс активации фосфоритов при обработке их растворами и водно-солевыми суспензиями сульфата аммония, карбамида, хлористого калия, что позволяет достигать перевода в усвояемую форму (в фосфоритах желвакового типа) до 75 % P_2O_5 от общего содержания в сырье [13, 14].

Целью настоящего исследования явилось изучение процесса активации минералов фосфорита пластового типа в водно-солевых суспензиях с азот- и калийсодержащими солями – традиционными компонентами комплексных удобрений на примере руды месторождения Жанатас бассейна Каратау (Республика Казахстан).

Поставленная цель предусматривает необходимость решения следующих задач: изучение влияния химического состава соли и ее нормы на степень перехода P_2O_5 в усвояемую форму (степень активации фосфатного минерала); установление влияния предварительной механической активации фосфорита на степень перехода P_2O_5 в усвояемую форму при обработке фосфорита растворами азот- и калийсодержащих солей; изучение изменения содержания CO_2 в фосфорите в зависимости от химического состава соли.

Результаты и их обсуждение. Исследования проводили с образцами товарного фосфорита месторождения Жанатас бассейна Каратау (ФМЖ), который имеет состав (мас.%): CaO – 39,44; $P_2O_{5\text{общ}}$ – 25,5; $P_2O_{5\text{усв}}$ – 5,1 (20,0 % от общего содержания); SiO_2 – 17,66; Al_2O_3 – 1,69; Fe_2O_3 – 0,94; MgO – 2,83; CO_2 – 3,75. Основными кристаллическими фазами являются: франколит, доломит, везувианит, карбонатфторапатит, α -кварц [12].

В качестве солевых компонентов выбраны сульфат, хлорид, нитрат аммония, а также карбамид и хлорид калия. Выбор солевых компонентов и их концентраций обусловлены экономическими и технологическими соображениями: во-первых, все выбранные соли являются основными компонентами комплексных удобрений, производимых в промышленности; во-вторых, химический состав соли и концентрация ее водного раствора максимально соответствуют растворам,

образующимся в производстве сульфата аммония, нитрата аммония и карбамид-аммиачной смеси, нитрата калия конверсионным методом, кальцинированной соды аммиачным методом (фильтровальная жидкость), карбамида и хлористого калия. В работе использовали близкие к насыщенным при 20 °С водные растворы солей (мас.%): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 40; NH_4NO_3 – 50; NH_4Cl – 20; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – 50; KCl – 20.

Исследования были направлены на изучение изменения содержания усвояемой формы P_2O_5 с применением различных способов получения дву- и трехкомпонентных удобрительных композиций: обработкой нативной и механохимически активированной ФМЖ водными растворами азотсодержащих солей и хлорида калия.

Механохимическую активацию ФМЖ осуществляли в вибромельнице в установленном ранее оптимальном режиме [12] (активирующая нагрузка – смесь стальных шаров диаметром 6 мм, 12 мм, 18 мм в массовом соотношении 1 : 1 : 1; массовое соотношение фосфорит : мелющие тела 1 : 8; продолжительность активации 15 мин).

Исследование процесса активации фосфорита растворами солей проводили в периодическом стеклянном реакторе с пропеллерной мешалкой. В предварительно подготовленный раствор соли, близкий к насыщенному при 20 °С, подавали фосфорит в заданном массовом соотношении фосфорит : добавка (от 1 : 2 до 2 : 1) и интенсивно перемешивали 5–15 мин. При приготовлении трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций хлористый калий вводили в кристаллическом виде вместе с фосфоритом. Полученную суспензию упаривали на водяной бане и сушили при температуре не более 70–80 °С.

В каждой серии экспериментов осуществлялся отбор проб готовых продуктов, которые анализировали на содержание усвояемой формы P_2O_5 , экстрагируемой 2%-м раствором лимонной кислоты, в соответствии с ГОСТ 20851.2-75 «Удобрения минеральные. Методы анализа». Был выполнен рентгенофазовый анализ полученных образцов. Съемка рентгенограмм осуществлялась на рентгеновском дифрактометре Bruker AXS (Германия).

Степень активации фосфорита (К) оценивали по изменению содержания усвояемой (лимоннорастворимой) формы $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$, а критерием оценки было принято относительное содержание усвояемой формы P_2O_5 :

$$K = (\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}} / \text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}) 100 \, \%.$$

Зависимость степени активации ФМЖ от способа подготовки фосфатного сырья в образцах двухкомпонентных фосфоритно-солевых композиций различного состава представлена в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 (степень активации К, отн.%) в образцах двухкомпонентных фосфоритно-солевых композиций от их состава и способа подготовки фосфатного сырья, мас.%

Table 1. Dependence of the content of the digestible form of P_2O_5 (degree of activation K, rel.%) in the samples of two-component phosphate-salt compositions on their composition and the method for preparing phosphate raw materials, wt.%

Массовое соотношение фосфорит : соль	Содержание усвояемой формы P_2O_5 в образцах в пересчете на фосфорит, мас. % (степень активации К, отн.%)				
	40%-й р-р $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20%-й р-р NH_4Cl	50%-й р-р NH_4NO_3	50%-й р-р $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	20%-й р-р KCl
Фосфоритно-солевая композиция на основе неактивированного ФМЖ					
1 : 2	10,47 (41,07)	11,76 (46,13)	11,80 (46,30)	11,35 (44,53)	9,84 (38,60)
1 : 1	8,88 (34,81)	9,97 (39,09)	9,48 (37,16)	8,17 (32,02)	8,54 (33,50)
2 : 1	6,74 (26,42)	7,85 (30,80)	8,05 (31,56)	5,24 (20,53)	5,07 (19,90)
Фосфоритно-солевая композиция на основе механически активированного ФМЖ					
1 : 2	12,42 (48,72)	15,68 (61,48)	11,99 (47,02)	11,30 (44,32)	11,92 (46,75)
1 : 1	9,41 (36,91)	12,83 (50,30)	10,45 (40,99)	9,57 (37,53)	10,01 (39,26)
2 : 1	7,76 (30,45)	10,34 (40,53)	7,93 (31,11)	6,50 (25,50)	7,85 (30,78)

Из представленных в табл. 1 данных следует, что эффект активации фосфатной составляющей отмечается во всех фосфоритно-солевых композициях. Экспериментально доказано, что на фосфориты мелкозернистого типа наибольшее активирующее действие оказывают растворы хлорида аммония, нитрата и сульфата аммония. Содержание усвояемой формы $P_2O_{5\text{усв}}$ в образцах ФМЖ, обработанных растворами указанных солей, увеличивается в 1,5–3,0 раза и достигает (в среднем) 9–11 мас. %.

Данные табл. 1 показывают также, что степень перехода фосфора в усвояемую форму для предварительно механически активированного ФМЖ выше, чем для неактивированного. Повышение степени активации P_2O_5 в зависимости от содержания раствора соли в композиции составляет от 25,5 до 46–61 %. Так, наибольшее активирующее действие на механически активированный ФМЖ оказывают следующие растворы: 20%-й раствор хлорида аммония (увеличение содержания усвояемой формы P_2O_5 в 2–3,1 раза в зависимости от содержания раствора соли в композиции); 50%-й раствор нитрата аммония (1,55–2,35 раза); 40%-й раствор сульфата аммония (1,53–2,43 раза); 20%-й раствор хлорида калия (1,54–2,34 раза). Раствор карбамида при низком его содержании оказывает наименьшее влияние на степень активации фосфорита, однако с увеличением доли карбамида степень активации ФМЖ повышается и достигает 44 отн. %. Высокая активирующая способность раствора хлорида аммония может быть объяснена воздействием на фосфорит соляной кислоты, образующейся при гидролизе NH_4Cl , с образованием хорошо растворимых хлоридов металлов, присутствующих в структуре фосфорита. Взаимодействие ФМЖ с раствором сульфата аммония сопровождается образованием веществ с низкой растворимостью, в частности двойной соли – коктеита $(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O$. [13].

Повышение содержания усвояемых форм фосфатов может происходить вследствие увеличения свободной энергии кристаллической решетки фосфата, образования новой поверхности и углубления дефектности структуры решетки. Механизм активации фосфатной составляющей фосфоритов растворами солей предположительно объясняется образованием комплексных соединений со свободными связями катионов кальция, образующимися на дефектных участках поверхности фосфатного материала. Данный процесс вызывает ослабление связей фосфатных групп в кристаллах фосфатного минерала. На основании изучения механохимической активации фосфатного сырья было сделано аналогичное предположение [15].

С целью определения возможного химического взаимодействия фосфорита и исследуемыми растворами солей был выполнен рентгенофазовый анализ отдельных композиций с массовым соотношением компонентов фосфорит : чистая соль 1 : 1, результаты которого приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Фазовый состав двухкомпонентных фосфоритно-солевых композиций

Table 2. Phase composition of two-component phosphorite-salt compositions

Фосфоритно-солевая композиция	Основные кристаллические фазы
ФМЖ + 20%-й раствор NH_4Cl	Франколит, кварц, хлорид аммония
ФМЖ + 40%-й раствор $(NH_4)_2SO_4$	Франколит, кварц, маскагнит (сульфат аммония), коктеит
ФМЖ + 20%-й раствор KCl	Франколит, кварц, сильвин (хлорид калия)
ФМЖ + 50%-й раствор NH_4NO_3	Франколит, кварц, нитрат аммония
ФМЖ + 50%-й раствор $CO(NH_2)_2$	Франколит, кварц, доломит, карбамид

Рентгенофазовый анализ всех изучаемых композиций, за исключением «ФМЖ + 50%-й раствор $CO(NH_2)_2$ », показал отсутствие фазы доломита в продукте в определяемом данным методом количестве, хотя в исходных фосфоритах она присутствовала. В композициях «ФМЖ + 20%-й раствор NH_4Cl », «ФМЖ + 20%-й раствор KCl » и «ФМЖ + 50%-й раствор NH_4NO_3 » новых фаз не наблюдается, а фазовый состав представлен франколитом, кварцем и хлоридом аммония, нитратом аммония либо хлоридом калия соответственно. На рентгенограмме композиции «ФМЖ + 40%-й раствор $(NH_4)_2SO_4$ » наблюдается образование новой фазы – коктеита $((NH_4)_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O)$.

В фосфоритах осадочного происхождения анион CO_3^{2-} включен в кристаллическую решетку минерала франколита либо присутствует в виде кальцита или доломита, поэтому одним из механизмов активации может являться деформация структуры фосфатного минерала при разложении карбонатов под действием растворов солей с выделением газообразных продуктов. Эти процессы вызывают ослабление связей фосфатных групп в кристаллах фосфатного минерала и, как следствие, увеличение доли усвояемых фосфатов.

Для определения степени разложения карбонатных примесей в процессе обработки ФМЖ растворами солей (солевого разложения) определяли содержание CO_2 в твердой фазе образцов композиций, полученных после фильтрации суспензии и отмывки осадка от растворимых солей, а также проводили рентгенофазовый анализ этого осадка. Содержание CO_2 в образцах исходного фосфорита и в отмытом остатке определяли по общепринятой методике [16]; по изменению содержания рассчитывали степень выделения карбонатов из фосфорита в результате солевого разложения (табл. 3).

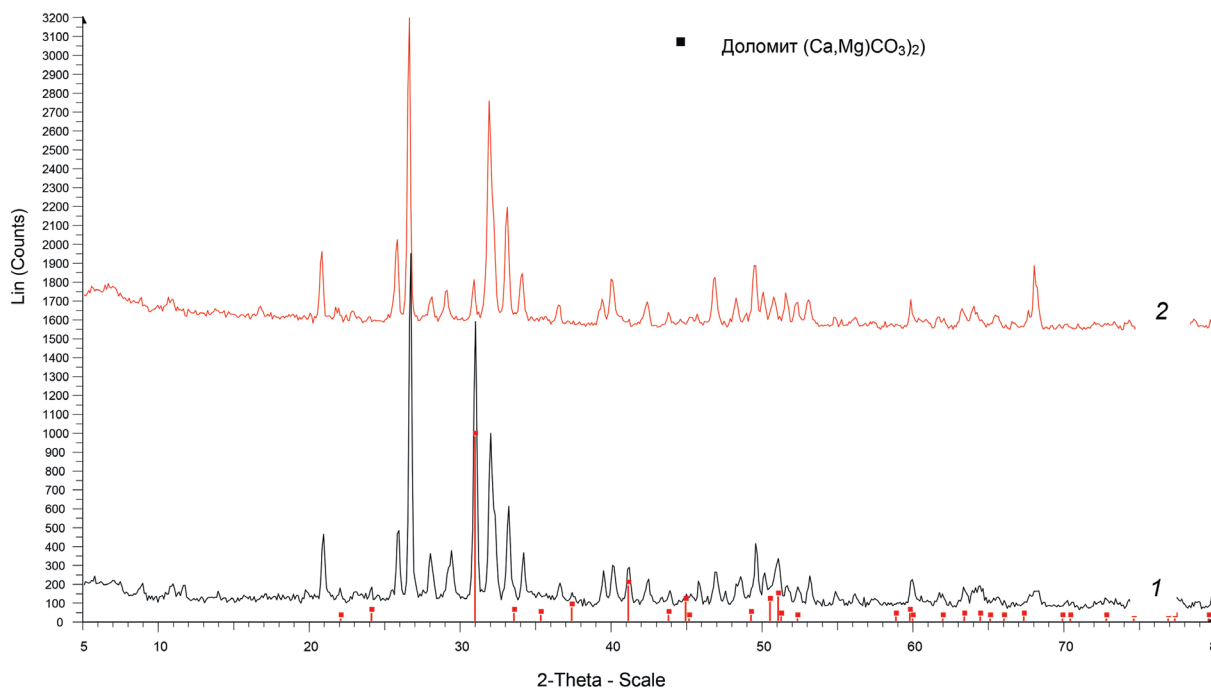
Т а б л и ц а 3. Изменение содержания CO_2 в фосфорите в зависимости от вида солевой добавки (соотношение фосфорит : соль 1 : 1), мас.%

Table 3. The dependence of changes in the CO_2 content in phosphorite from the type of salt additive (mass ratio phosphorite : salt 1 : 1), wt.%

Показатель	ФМЖ	ФМЖ + 40%-й раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	ФМЖ + 50%-й раствор NH_4NO_3	ФМЖ + 20%-й раствор NH_4Cl	ФМЖ + 20%-й раствор KCl
Содержание CO_2 , мас.%	3,75	3,13	3,16	3,55	3,58
Степень выделения CO_2 , %	—	16,53	15,73	5,33	4,53

Полученные результаты доказывают, что в процессе взаимодействия фосфорита с растворами минеральных солей происходит частичное разложение карбонатов.

На рисунке представлены данные рентгенофазового анализа исходного ФМЖ и образца отмытого осадка после взаимодействия ФМЖ с 20%-м раствором NH_4Cl .



Рентгенограммы исходного фосфорита (1) и отмытого осадка ФМЖ после обработки 20%-м раствором хлорида аммония (2)

X-ray diffraction pattern of the original phosphorite (1) and phosphorite after treatment with 20 % solution of ammonium chloride (2)

Значительное снижение интенсивности пиков, соответствующих доломиту, на рентгенограмме отмытого осадка (2) подтверждает данные химического анализа и свидетельствует о частичном разложении этого соединения. В частности, интенсивность 100%-го пика доломита снижается в 7 раз. Результатом этого процесса является разупрочнение структуры фосфорита, вследствие чего повышается доступность поверхности материала для экстрагента, что способствует увеличению степени перехода соединений фосфора в усвояемую форму.

Наибольшая степень выделения CO_2 достигается при использовании растворов NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 . Это объясняется тем, что аммонийные соли являются гидролитически и физиологически кислыми в отличие от хлористого калия и карбамида, которые показали более низкий эффект активации [13].

Представлял практический интерес процесс получения трехкомпонентных удобрений на основе ФМЖ с использованием водных растворов азотсодержащих солей и твердого хлористого калия. В качестве модельных композиций принимали смеси компонентов из расчета массового соотношения $\text{N} : \text{P} : \text{K} = 1 : 1 : 1$ и $1 : 0,8 : 1,2$, наиболее востребованные в агрохимии в качестве базовых удобрений [17].

Таким образом, задачей следующего этапа исследований было определение степени активации ФМЖ при ее обработке хлористым калием и раствором азотсодержащей соли «мокрым» способом с целью получения модельных трехкомпонентных удобрительных композиций.

Зависимость степени активации ФМЖ от способа подготовки фосфатного сырья в образцах трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций различного состава при «мокром» способе приготовления представлена в табл. 4.

Таблица 4. Зависимость содержания усвояемой формы P_2O_5 (К, отн.%) в образцах трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций от их состава и способа подготовки фосфатного сырья, мас.%

Table 4. Dependence of the content of the digestible form of P_2O_5 (degree of activation K, rel.%) in the samples of three-component phosphate-salt compositions on their composition and the method for preparing phosphate raw materials, wt.%

Фосфоритно-солевая композиция	Массовое соотношение $\text{N} : \text{P} : \text{K}$	Содержание усвояемой формы P_2O_5 в образцах в пересчете на фосфорит, мас.%(К, отн.%)	
		Неактивированный ФМЖ	Механически активированный ФМЖ
ФМЖ + KCl + 50%-й раствор $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1 : 1 : 1	5,85 (22,94)	7,47 (29,30)
	1 : 0,8 : 1,2	6,22 (24,39)	7,75 (30,39)
ФМЖ + KCl + 40%-й раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1 : 1 : 1	7,95 (31,18)	10,48 (41,10)
	1 : 0,8 : 1,2	8,25 (32,35)	11,52 (45,18)
ФМЖ + KCl + 20%-й раствор $(\text{NH}_4)\text{Cl}$	1 : 1 : 1	7,88 (30,90)	8,33 (32,67)
	1 : 0,8 : 1,2	8,12 (31,84)	8,60 (33,73)

Анализируя данные табл. 4, можно сделать вывод о том, что при использовании механически активированного фосфорита Каратау степень перехода P_2O_5 в усвояемую форму выше, чем при использовании неактивированного. Наибольшее активирующее действие на ФМЖ, смешанной с хлористым калием, оказывает раствор сульфата аммония (увеличение содержания усвояемой формы P_2O_5 в 1,6–2,3 раза). Такой эффект можно объяснить совместным воздействием на фосфорит растворенных сульфата аммония совместно с хлоридом аммония, образовавшимся в результате конверсии хлористого калия.

Выполнен рентгенофазовый анализ полученных трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций.

Данные рентгенофазового анализа, приведенные в табл. 5, позволили установить присутствие в сухих продуктах франколита, кварца, доломита, гиниита – фаз, характерных для фосфорита Жанатас. Кристаллические фазы – сульфат аммония, хлорид аммония, сильвин, карбамид – минеральные соли, вводимые в качестве активирующих добавок. В отличие от двухкомпонентных во всех трехкомпонентных композициях присутствует доломит, что свидетельствует о его неполном разложении в процессе. Это обуславливает более низкую степень активации фосфата

по сравнению с двухкомпонентными композициями. Отмечено также образование коктеита $((\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ в системе фосфорит–хлорид калия–сульфат аммония. Здесь присутствуют также в небольших количествах сульфат калия и хлорид аммония–продукты конверсии сульфата аммония с хлоридом калия. В системах фосфорит–хлорид калия–хлорид аммония и фосфорит–хлорид калия–карбамид рентгенофазовый анализ не позволил выявить химического взаимодействия между компонентами.

Таблица 5. Фазовый состав трехкомпонентных фосфоритно-солевых композиций

Table 5. Phase composition of three-component phosphorite-salt compositions

Фосфоритно-солевая композиция	Основные кристаллические фазы
ФМЖ + KCl + 50%-й раствор $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Франколит, кварц, доломит, сильвин, карбамид, гиниит, гидрофосфат кальция
ФМЖ + KCl + 40%-й раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Франколит, кварц, доломит, сильвин, сульфат аммония, хлорид аммония, сульфат калия, гиниит, брусит, коктеит, гидрофосфат кальция
ФМЖ + KCl + 20%-й раствор $(\text{NH}_4)\text{Cl}$	Франколит, кварц, доломит, сильвин, хлорид аммония, гиниит, гидрофосфат кальция

Сравнивая полученные результаты с комплексом исследований по активации фосфорита желвакового типа растворами этих же солей, проведенным авторами [13], можно отметить, что достигаемая степень активации фосфорита пластового (микрозернистого) типа (ФМЖ) ниже на 10–30 отн.%. Это обусловлено наличием в составе фосфорита большого количества минерала доломита, в то время как в фосфорите желвакового происхождения карбонатный минерал представлен кальцитом. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, в которых отмечено, что скорость и степень разложения карбонатных минералов кислотами возрастает в ряду магнезит–доломит–кальцит [18].

Заключение. Изучен процесс активации фосфатных минералов (на примере фосфоритов пластового типа) в водно-солевых средах, а также комплексным воздействием в сочетании с механической активацией сырья. Установлено увеличение содержания усвояемой формы P_2O_5 фосфатного минерала в 1,5–2,5 раза, причем применение механической активации позволяет повысить этот показатель.

Установлено, что процесс декарбонизации (разложение доломита под действием растворов минеральных солей) приводит к активации фосфатных минералов за счет изменения их структуры.

Показана применимость метода механохимической активации как альтернативного способа переработки фосфорита бассейна Каратау с получением на его основе комплексных удобрений. Реализация такого способа предполагает ресурсосберегающий подход к переработке сырья, так как позволяет экономно расходовать высококачественное фосфатное сырье – апатитовый концентрат.

Список использованных источников

1. Mineral commodity summaries 2020: Report. – Reston, Virginia : U.S. Geological Survey, 2020. – 200 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>
2. Дормешкин, О. Б. Влияние видов фосфатного сырья на технологический процесс производства экстракционной фосфорной кислоты и комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, Г. Х. Черчес // Труды БГТУ. № 3. Химия и технология неорганических веществ, 2013. – С. 71–76.
3. Беглов, Б. М. Нетрадиционные методы переработки фосфатного сырья в минеральные удобрения / Б. М. Беглов, Г. И. Ибрагимов, Б. Б. Садыков // Химическая промышленность. – 2005. – Т. 82, № 9. – С. 453–468.
4. Самсонова, Н. Е. Научное обоснование эффективности фосфорных удобрений пониженной растворимости и кремнийсодержащих соединений на почвах Центрального Нечерноземья : автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук : 06.01.04 / Самсонова Наталия Евгеньевна ; Смолен. с.-х. ин-т. – М., 2001. – 45 с.
5. Ангелов, А. И. Фосфатное сырье для производства минеральных удобрений / А. И. Ангелов, П. Л. Денисов. – М. : НИИТЭХИМ, 1984. – 53 с.
6. Сырье фосфатное тонкого помола Каратау // ТОО «Казфосфат». – URL: <https://www.kpp.kz/ru/products/karatau-fine-phosphate-rock> (дата обращения: 20.02.2025).

7. Бушуев, Н. Н. Физико-химические основы влияния примесей фосфатного сырья в технологии фосфорсодержащих удобрений и чистых веществ : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.01 / Бушуев Николай Николаевич ; ОАО НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам им. Я. В. Самойлова. – М., 2000. – 32 с.
8. Чайкина, М. В. Перспективы механохимической технологии получения фосфорных удобрений / М. В. Чайкина. – М. : СО РАН, 2007. – 261 с.
9. Малявин, А. С. Разработка технологических приемов использования низкосортного фосфатного сырья в производстве нитроаммофосфатов : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Малявин Андрей Станиславович ; Науч.-исслед. ин-т по удобрениям и инсектофунгицидам. – М., 2006. – 164 с.
10. Изучение бескислотного метода переработки фосфорита Вятско-Камского месторождения в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило, О. И. Ларионова [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 8. – С. 43–50.
11. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers / K. T. Zhantasov, Sh. Moldabekov, M. K. Zhantasov [et al.] // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2015. – Vol. 17, № 4. – P. 317–326. <https://doi.org/10.18321/ectj276>
12. Минаковский, А. Ф. Бескислотный метод переработки фосфоритов (бассейн Каратау) в комплексные удобрения / А. Ф. Минаковский, В. И. Шатило // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 376–384. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384>
13. Шатило, В. И. Бескислотная активация вятско-камской фосфоритной муки в присутствии азот- и калийсодержащих солей / В. И. Шатило, А. Ф. Минаковский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 464–471. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471>
14. Патент ВУ 21800, МПК C05G1/00, C05B17/00/ (2006.01). Способ получения комплексного удобрения : № a20140509 : заявл. 26.09.2014 : опубл. 30.04.2018 / Дормешкин О. Б., Минаковский А. Ф., Шатило В. И., Ларионова О. И. ; заявитель УО БГТУ. – URL: <https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/59748/1/21800.pdf> (дата обращения: 20.02.2025).
15. Чайкина, М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов / М. В. Чайкина ; Рос. акад. наук. Сиб. отд-ние. Ин-т химии твердого тела и механохимии. – Новосибирск : Изд-во СО РАН. Филиал «Гео», 2002. – 218 с.
16. Винник, М. М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / М. М. Винник. – М. : Химия, 1975. – 218 с.
17. Справочник агрохимика / В. В. Лапа, Н. И. Смяян, И. М. Богдевич [и др.] ; Ин-т почвоведения и агрохимии. – Минск : Бел. наука, 2007. – 390 с.
18. Анализ минерального сырья : сб. методов хим. анализа, принятых лаб. геохим. сектора Центр. науч.-исслед. геологоразведоч. ин-та / под ред. Б. Г. Карпова, Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л. : ОНТИ. Химтеорет, 1936. – 676 с.

References

1. *Mineral commodity summaries 2020: Report*. Reston, Virginia U.S. Geological Survey, 2020. 200 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>
2. Dormeshkin O. B., Haurlyuk A. N., Cherches G. H. Influence of types of phosphate raw materials on the technological process of production of extractive phosphoric acid and complex fertilizers. *Trudy BGTU. Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh veshchestv = Proceedings of BSTU. Chemistry and Technology of Inorganic Substances*, 2013, no. 3, pp. 71–76 (in Russian).
3. Beglov B. M., Ibragimov G. I., Sadykov B. B. Non-traditional methods of processing phosphate raw materials into mineral fertilizers. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*, 2005, vol. 82, no. 9, pp. 453–468 (in Russian).
4. Samsonova N. E. *Scientific justification of the efficiency of low-solubility phosphorus fertilizers and silicon-containing compounds on the soils of the Central non-black earth region*. Moscow, 2001. 45 p. (in Russian).
5. Angelov A. I., Denisov P. L. *Phosphate raw materials for the production of mineral fertilizers*. Moscow, Scientific Research Institute of Technical and Economic Studies of the Chemical Industry, 1984. 53 p. (in Russian).
6. Karatau fine phosphate rock. *Kazphosphate LLP*. Available at: <https://www.kpp.kz/ru/products/karatau-fine-phosphate-rock> (Accessed 20 February 2025) (in Russian).
7. Bushuev N. N. *Physicochemical bases of the influence of impurities of phosphate raw materials in the technology of phosphorus-containing fertilizers and pure substances*. Moscow, 2000. 32 p. (in Russian).
8. Chaykina M. V. *Prospects of mechanochemical technology for phosphate fertilizer production*. Moscow, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2007. 261 p. (in Russian).
9. Malyavin A. S. *Development of the technological methods of using low-grade phosphate raw materials in the production of nitroammophosphate*. Moscow, 2006. 164 p. (in Russian).
10. Minakovskii A. F., Shatilo V. I., Larionova O. I., Dormeshkin O. B., Stoyanova L. F., Ahtyamova S. S. *The study of an acid-free method for processing the phosphorite of the Vyatka-Kama deposit into complex fertilizers. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Herald of Technological University*, 2016, vol. 19, no. 8, pp. 43–50 (in Russian).
11. Zhantasov K. T., Moldabekov Sh., Zhantasov M. K., Baibolov K. S., Nalibayev M. I., Zhantasova D. M. [et al.]. Mechanical activation of the phosphorites (Karatau pool) by using organic-mineral co-activators for multicomponent mineral fertilizers. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2015, vol. 17, no. 4, pp. 317–326. <https://doi.org/10.18321/ectj276>
12. Minakouski A. F., Shatilo V. I. Non-acid method for processing of the Karatau phosphorites into complex fertilizers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy*

of Sciences of Belarus. Chemical series, 2018, vol. 54, no. 3, pp. 376–384 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-376-384>

13. Shatsilo V. I., Minakouski A. F. Acid-free activation process of Vyatka – Kama phosphate in the presence of nitrogen – and potassium-containing salts. *Vestsi Natsyyanal'nal akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 4, pp. 464–471 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-4-464-471>

14. Dormeshkin O. B., Minakovskii A. F., Shatilo V. I., Larionova O. I. *The method of production of complex fertilizer*. Patent Republic of Belarus no. 21800. Publ. date 30 April 2018. Available at: <https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/59748/1/21800.pdf> (Accessed 20 February 2025) (in Russian).

15. Chaikina M. V. *Mechanochemistry of natural and synthetic apatites*. Novosibirsk, SD RAS Publ, Branch “Geo”, 2002. 218 p. (in Russian).

16. Vinnik M. M. *Methods of analysis of phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates*. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p. (in Russian).

17. Lapa V. V., Smeyan N. I., Bogdevich I. M. [et al.]. *Agrochemist's Handbook*. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2007. 390 p. (in Russian)

18. Karpov B. G., Knipovich Yu. N., Morachevskii Yu. V. (eds). *Analysis of mineral raw materials: a collection of methods of chemical analysis adopted by the laboratories of the Geochemical Sector of the Central Research Geological Prospecting Institute*. Leningrad, ONT, Khimteoret Publ., 1936. 676 p. (in Russian).

Информация об авторах

Минаковский Александр Федорович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sashmin@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4253-3414>

Шатило Виктория Ивановна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shatsilo@belstu.by; <https://orcid.org/0009-0007-0835-2800>

Information about the authors

Minakouski Aliaksandr F. – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Associate Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sashmin@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0003-4253-3414>

Shatsilo Viktoryia I. – Ph. D. (Engineering), Assistant Professor, Associate Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus), E-mail: shatsilo@belstu.by; <https://orcid.org/0009-0007-0835-2800>

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 661.152.2

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-348-352>

Поступила в редакцию 23.12.2024

Received 23.12.2024

В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, А. А. Стромский

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

ХОЛОДНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИГАЛИТА

Аннотация. Изучено выщелачивание прокаленного и отмытого от хлорида натрия полигалита водой и щелочами при температуре окружающей среды. Показано влияние времени контактирования и концентрации выщелачивающего раствора, соотношения полигалит : выщелачивающий раствор на извлечение составляющих полигалит солей в раствор. В результате холодного разложения полигалита происходит разделение прокаленного полигалита на осадок, содержащий сульфат калия в виде сингенита, и щелок, который в дальнейшем можно использовать для получения сульфата магния.

Ключевые слова: полигалитовые руды, выщелачивание, щелок, сульфат калия, сульфат магния

Для цитирования. Шевчук, В. В. Холодное растворение полигалита / В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, А. А. Стромский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 348–352. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-348-352>

V. V. Shevchuk, T. N. Potkina, A. A. Stromskiy

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

COLD POLYHALITE DECOMPOSITION

Abstract. The leaching of calcined and washed with water and liquor polyhalite – free from sodium chloride – at ambient temperature is studied. The influence of contact time, leaching liquor concentration, and the ratio of polyhalite to leaching liquor on the extraction of salts constituting polyhalite into the solution is shown. It is shown that as a result of polyhalite cold decomposition, the calcined polyhalite is separated into a precipitate containing potassium sulfate in the form of syngenite and liquor, which can be used to obtain magnesium sulfate in the future.

Keywords: polyhalite ores, leaching, lye, potassium sulfate, magnesium sulfate

For citation. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Stromskiy A. A. Cold polyhalite decomposition. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 348–352 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-348-352>

Введение. В настоящее время производство бесхлорных сульфатных удобрений является перспективным направлением в развитии промышленности минеральных удобрений. В последнее время наличие сульфатов считается основным требованием к комплексным удобрениям для сельскохозяйственных культур и пастбищ. Преимуществом таких удобрений является возможность использования их для растений, не переносящих хлор. К таким удобрениям относят сульфат калия и магния.

Одним из методов получения сульфатных удобрений является переработка полиминеральных руд. Для получения сульфатных удобрений могут быть использованы полигалитовые руды [1]. Впервые технология переработки полигалитсодержащей породы была разработана для таких пород Западно-Техасского соленосного бассейна [2]. Технология переработки полигалитовых руд заключается в прокаливании породы при температуре 500 °С для перевода полигалита в водорастворимую форму и в дальнейшем горячем выщелачивании (100 °С) прокаленной руды, при этом в раствор переходят сульфаты калия и магния, а гипс направляется в отвал. Известны способы разложения полигалита различными кислотами. Наиболее перспективной оказалась переработка полигалита азотной кислотой с получением азотно-магниевое удобрения [3, 4]. Нами ранее показана возможность разложения полигалитовой руды соляной кислотой [5], а также соляной кислотой в присутствии органических растворителей [6].

Целью работы является разложение полигалита без дополнительного нагрева на составляющие его соли для использования их в качестве сульфатных удобрений и исследование условий проведения этого процесса.

Материалы и методы исследований. Основой полигалитсодержащих пород является минерал полигалит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), в состав которого входят 28,91 % K_2SO_4 и 19,97 % $MgSO_4$, которые могут быть извлечены путем растворения с последующей кристаллизацией.

Для выщелачивания сульфата магния из полигалитовой руды была выбрана схема холодного разложения (температура окружающей среды). Исследования проводились на прокаленной, отмытой от галита полигалитовой руде следующего состава (табл. 1).

Таблица 1. Состав прокаленной полигалитовой руды для исследований

Table 1. Composition of calcined polyhalite ore for research

Состав	$MgSO_4$	K_2SO_4	$CaSO_4$	NaCl
Содержание, %	21,10	30,55	47,69	0,66

К навеске полигалита добавляли воду или выщелачивающий раствор при определенном соотношении и перемешивали при температуре окружающей среды в течение заданного времени. Полученную суспензию разделяли на жидкую и твердую фазы фильтрованием и проводили анализ на содержание ионов калия, магния и сульфат-ионов.

Результаты и их обсуждение. При растворении прокаленного полигалита холодной водой в раствор переходит сульфат магния, а сульфат калия в виде сингенита остается в осадке, который затем разлагается теплой водой, при этом сульфат калия переходит в раствор, а в осадке остается сульфат кальция.

Реакция прокаленного полигалита с водой представлена следующим образом:



Сульфат кальция можно рассматривать как реагент, с помощью которого сульфат калия удаляется в твердую фазу и тем самым отделяется от сульфата магния, который остается в растворе. Полигалит при разложении (растворении) выделяет 2 моля сульфата кальция и 1 моль сульфата калия, но при образовании сингенита только 1 моль сульфата кальция может объединяться с сульфатом калия. Второй моль сульфата кальция осаждается в виде гипса, смешиваясь с образовавшимся сингенином. Образование сингенита в результате растворения полигалита является способом отделения сульфата магния от сульфатов калия и кальция.

При образовании сингенита из полигалита составляющие его соли проходят через фазу раствора. Следовательно, скорость образования сингенита зависит от скорости, при которой сульфат калия и сульфат кальция поступают в раствор при разложении полигалита, и от скорости, с которой эти компоненты удаляются из раствора в результате кристаллизации сингенита.

При растворении полигалита в воде в раствор переходят все три входящих в его состав сульфата: сульфат калия, сульфат магния и сульфат кальция. Равновесное содержание сульфата кальция в растворе минимально, поэтому он почти сразу начинает осаждаться в виде гипса – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Концентрации двух других сульфатов до некоторого момента (точка А на диаграмме равновесия, рисунок) продолжают увеличиваться эквимолярно. В точке А достигается равновесная концентрация сульфата калия относительно сингенита, который начинает осаждаться вместе с гипсом. Концентрация сульфата калия при этом составляет примерно 3,0 мас.% (при температуре 25 °С). Далее при растворении полигалита до точки В на диаграмме равновесия наблюдается увеличение содержания сульфата магния в растворе и накопление в твердой фазе гипса и сингенита. При этом концентрация сульфата калия в растворе уменьшается. В точке В достигается равновесие состава раствора относительно полигалита и процесс растворения заканчивается. При этом содержание сульфата калия в растворе составляет 2,8 мас.%, сульфата магния – 25,5 мас.%. На рисунке представлены более благоприятные условия равновесия, чем те,

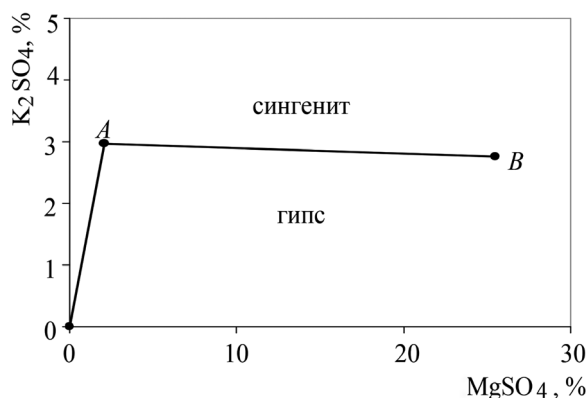


Диаграмма состояния системы
 K_2SO_4 – $CaSO_4$ – $MgSO_4$ – H_2O при 25 °C

State diagram of the K_2SO_4 – $CaSO_4$ – $MgSO_4$ – H_2O system
 at 25 °C

которые наблюдаются на практике. Количественные показатели процесса растворения полигальита в воде зависят от присутствия в растворе других солей, в частности хлорида натрия, а также от температуры.

Изучено влияние времени контактирования и соотношения жидкое : твердое (Ж : Т) на разложение прокаленного полигальита водой (табл. 2). Как показали эксперименты, с увеличением времени выщелачивания концентрация сульфата магния в щелоче повышается, при этом концентрация сульфата калия уменьшается. При длительном времени растворения прокаленного полигальита холодной водой в раствор переходит сульфат магния, а сульфат калия в виде сингенита остается в осадке.

Т а б л и ц а 2. Влияние времени перемешивания и соотношения Ж : Т
 на степень разложения полигальита водой

Table 2. Influence of mixing time and L : S ratio on the degree of polyhalite decomposition with water

Время, мин	Ж : Т	Солевой состав, %			Извлечение, %			Сумма солей, %
		$MgSO_4$	K_2SO_4	$CaSO_4$	$MgSO_4$	K_2SO_4	$CaSO_4$	
15	2 : 1 3 : 1	5,99	3,37	0,17	37,63	15,65	0,44	9,53
		4,95	3,08	0,17	54,65	25,07	0,87	8,20
30	2 : 1	6,88	3,21	0,16	43,22	14,90	0,41	10,47
	3 : 1	5,74	3,01	0,17	63,37	24,50	0,87	8,99
60	2 : 1	7,48	3,16	0,14	46,99	14,67	0,36	10,87
	3 : 1	5,99	2,92	0,14	66,14	23,77	0,72	9,05
90	2 : 1	9,36	2,94	0,14	58,80	13,65	0,36	12,44
	3 : 1	6,34	2,72	0,14	70,00	22,14	0,72	9,20

Максимальное содержание сульфата кальция в растворе наблюдается в течение 15 мин от начала растворения, затем начинает уменьшаться и через час устанавливается постоянным. Такое поведение сульфата кальция в первые минуты растворения объясняется образованием пересыщенных растворов по отношению к гипсу. Затем наблюдается снижение концентрации ионов кальция и калия, что связано с образованием сингенита. Участие $CaSO_4$ в образовании сингенита замедляет процесс выщелачивания магния по причине низкой растворимости гипса и необходимости для всех образующихся соединений пройти через жидкую фазу. Концентрация сульфата кальция в растворе в течение всего процесса конверсии составляет 0,18–0,20 %. Этот факт оказывает существенное влияние на скорость образования сингенита.

При соотношении Ж : Т = 2 : 1 в течение 90 мин содержание сульфата магния в растворе составляет 9,36 % и в раствор извлекается 58,8 % сульфата магния, а при увеличении расхода воды для разложения полигальита этот показатель возрастает до 70,0 %, но содержание сульфата магния уменьшается до 6,3 %, а сульфата калия и особенно сульфата кальция – увеличивается. В результате получаются растворы, содержащие 6–9 % сульфата магния, 2,7–2,9 % сульфата калия с суммой растворенных солей 9–12 %. Для получения сульфата магния из таких щелоков путем кристаллизации необходимо выпаривать большое количество воды, что приводит к большим затратам энергии.

Для обеспечения более высокого содержания $MgSO_4$ в растворах выщелачивания без необходимости выпаривания больших количеств воды изучено выщелачивание сульфата магния из полигальита обратными растворами, полученными после промывки сингенито-гипсового осадка водой и содержащими сульфаты магния и калия с суммой солей 12–19 %.

Осадки после выщелачивания сульфата магния из полигалита представлены в основном сингениом и гипсом с небольшими примесями вторичного полигалита (1,0–1,5 %). Сингенио-гипсовая смесь содержит значительное количество маточного раствора с высоким содержанием сульфата магния. Влажность таких осадков после фильтрации высокая – 35–40 %. Осадки загрязнены солями рассола, в основном сульфатом магния. Так как оставшийся сингенио-гипсовый осадок в дальнейшем подвергается горячей экстракции с целью извлечения из него сульфата калия, то необходимо тщательное удаление MgSO_4 из сингенио-гипсовой смеси для предотвращения потери K_2SO_4 в виде вторичного полигалита во время этого процесса. Для того чтобы избежать потерь, необходимо вымыть оставшийся в осадке сульфат магния водой и получить разбавленный раствор, который затем используется в качестве выщелачивающего раствора при следующей экстракции.

Изучено влияние концентрации выщелачивающего раствора и соотношения Ж : Т (табл. 3, 4) на выщелачивание сульфата магния из полигалита.

Т а б л и ц а 3. Влияние исходной концентрации выщелачивающего раствора при Ж : Т = 3 : 1 на состав получаемых продуктов

Table 3. Influence of the initial concentration of the leaching solution at L : S = 3 : 1 on the composition of the resulting products

Наименование	Солевой состав, %			Извлечение MgSO_4	Сумма солей, %
	MgSO_4	K_2SO_4	CaSO_4		
Растворяющий щелок	8,76	2,83	0,12		11,72
Раствор после выщелачивания	15,25	2,74	0,14	63,2	18,13
Растворяющий щелок	13,56	3,19	0,10		16,86
Раствор после выщелачивания	19,55	2,97	0,08	36,9	22,65
Растворяющий щелок	15,89	3,14	0,20		19,24
Раствор после выщелачивания	21,73	2,61	0,07	29,9	24,42

Т а б л и ц а 4. Влияние Ж : Т растворяющего щелока на состав получаемых продуктов

Table 4. Influence of L : S solvent liquor on the resulting products composition

Наименование	Ж : Т	Солевой состав, %			Извлечение MgSO_4	Сумма солей, %
		MgSO_4	K_2SO_4	CaSO_4		
Растворяющий щелок	2 : 1	13,56	3,19	0,10		16,86
Раствор после выщелачивания		22,37	2,81	0,07	59,21	25,31
Растворяющий щелок	3 : 1	13,56	3,19	0,10		16,86
Раствор после выщелачивания		19,55	2,97	0,08	36,9	22,65
Растворяющий щелок	4 : 1	13,56	3,19	0,10		16,86
Раствор после выщелачивания		18,12	2,65	0,12	49,40	20,89

Показано, что при использовании для разложения полигалита концентрированного рабочего раствора с увеличением его концентрации с 8,76 до 15,89 % по сульфату магния концентрация получаемого раствора по MgSO_4 увеличивается с 15,25 до 21,7 %. При этом содержание ионов калия в растворе почти одинаковое, не зависит от состава разлагающего щелока и составляет ~1,2–1,3 %. При увеличении Ж : Т до 4 : 1 (табл. 4) содержание сульфата магния уменьшается с 22,37 % при Ж : Т = 2 : 1 до 18,12 %. Соотношение щелок : полигалит равное 2 : 1 является достаточным для того, чтобы получить насыщенный щелок.

Заключение. Показано, что в процессе холодного выщелачивания полигалита сульфат магния извлекается в раствор с достаточно высокой селективностью. Щелок, полученный в результате разложения полигалита, по содержанию сульфата калия соответствует равновесной концентрации, а максимальная концентрация сульфата магния составляет 22 %. Щелок сульфата магния с концентрацией 17,5–22,5 % является исходным сырьем для получения твердого сульфата

магния в виде эпсомита и (или) других кристаллогидратов. Осадок, полученный после выщелачивания сульфата магния из полигалита, представляет собой сингенито-гипсовую смесь, которая может быть использована как в качестве удобрения пролонгированного действия, так и в качестве исходного сырья для получения сульфата калия.

Список использованных источников

1. Вишняков, А. К. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова, В. И. Габрахманова // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 11. – С. 29–33.
2. Konley, J. E. Potash salts from Texas – New Mexico polyhalite deposits / J. E. Konley, E. P. Patridge. – Washington, 1944. – 153 p.
3. Обогащение и переработка полигалитсодержащих пород на бесхлоридные удобрения / В. А. Хуснутдинов, А. К. Вишняков, Р. Х. Хузиахметов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 356–363.
4. Шакирзянова, Д. Р. Переработка полигалитсодержащих пород на комплексные бесхлоридные удобрения (на примере Шарлыкского проявления) : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Шакирзянова Дилера Рафаиловна ; Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2008. – 20 с.
5. Шевчук, В. В. Разложение полигалита соляной кислотой / В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, О. В. Сметанина // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 340–345. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-340-345>
6. Кислотное разложение труднорастворимых калийных руд с использованием органических растворителей / В. Е. Яворский, К. И. Блаживский, Т. В. Перекупко [и др.] // Неорганический синтез и промышленная неорганическая химия. – 2009. – № 5. – С. 767–771.

References

1. Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R., Gabrakhmanova V. I. Polyhalite rocks – a new raw material for the production of scarce sulfate potassium-magnesium fertilizers. *Razvedka i ohrana nedr = Prospect and Protection of Mineral Resources*, 2007, no. 11, pp. 29–33 (in Russian).
2. Konley J. E., Patridge E. P. *Potash salts from Texas – New Mexico polyhalite deposits*. Washington, 1944. 153 p.
3. Khusnutdinov V. A., Vishnyakov A. K., Khuziahmetov R. Kh., Shakirzyanova D. R., Nizamova A. N. Enrichment and processing of polyhalite-containing rocks for chloride-free fertilizers. *Vestnic Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Herald Kazan Technological University*, 2010, no. 8, pp. 356–363 (in Russian).
4. Shakirzyanova D. R. *Processing of polyhalite-containing rocks for complex chloride-free fertilizers (on the example of the Sharlyk manifestation)*. Kazan, 2008. 20 p. (in Russian).
5. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Smetanina O. V., Decomposition of polyhalite with hydrochloric acid. *Vestsi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 3, pp. 340–345 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-340-345>
6. Yavorsky V. E., Blazhevsky K. I., Perekupko T. V., Kostiv I. Yu., Maksimovich I. E. Acid decomposition of sparingly soluble potash ores using organic solvents. *Neorganicheskiy sintez i promyshlennaya neorganicheskaya khimiya = Inorganic synthesis and industrial inorganic chemistry*, 2009, no. 5, pp. 767–771 (in Russian).

Информация об авторах

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, доктор химических наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Поткина Татьяна Николаевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Стромский Александр Анатольевич – руководитель лаборатории. Горно-обогатительный центр ООО «ПротехЛаб» (8-я линия ВО, 83а, Санкт-Петербург, Россия). E-mail: aleksandr.stromsky@pte.eurochem.ru

Information about the authors

Shevchuk Viacheslav V. – Corresponding Member, Dr. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Potkina Tatyana N. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Stromskiy Aleksandr A. – Head of the Laboratory. Haulage Mining and Processing Center ООО ProTechLab (83a, 8th line VO, St. Petersburg, Russia). E-mail: aleksandr.stromsky@pte.eurochem.ru