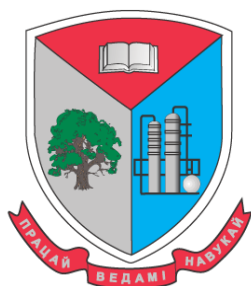


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Материалы докладов 87-й научно-технической
конференции профессорско-преподавательского состава,
научных сотрудников и аспирантов**

31 января – 17 февраля 2023 года

Минск 2023

УДК 661.7:005.745(06)

Технология органических веществ : материалы 87-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 17 февраля 2023 г. [Электронный ресурс] / Белорус. гос. технол. ун-т. – отв. за издание И.В. Войтов. – Минск : БГТУ, 2023. – 481 с. ISBN 978-985-897-077-2.

Сборник составлен по материалам докладов научно-технической конференции сотрудников Белорусского государственного технологического университета, которые являются отражением новейших достижений в области химической переработки древесины, а именно совершенствования технологий производства бумаги и картона, топливных пеллет, фурановых смол, в области безопасности технологических процессов и производств, синтеза и использования новых соединений с биологической активностью и оригинальными свойствами для использования в пищевой, косметической, лакокрасочной, лекарственной промышленности, регулирования свойств пластических масс путем введения модификаторов, а также содержат вопросы биотехнологии и биоэкологии, сертификации продуктов, разработки и применения новых методов анализа веществ и материалов.

Сборник предназначен для работников отраслей народного хозяйства, научных сотрудников, специализирующихся в соответствующих отраслях знаний, аспирантов и студентов ВУЗов.

Рецензенты: Прокопчук Н.Р., член-кор. НАН Беларуси,
д-р хим. наук, профессор;
Леонтьев В.Н., канд. хим. наук, доцент;
Черная Н.В., д-р техн. наук, профессор

Главный редактор ректор, д-р техн. наук, профессор Войтов И.В.

ISBN ISBN 978-985-897-077-2

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2023

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Чернышева Т.В., Черная Н.В., Герман Н.А., Мисюров О.А., Дашкевич С.А.</i> Влияние процессов нейтрализации и стабилизации на физико-химические свойства новых видов модифицированных канифольных продуктов.....	14
<i>Чернышева Т.В., Черная Н.В., Герман Н.А., Мисюров О.А., Дашкевич С.А.</i> Импортозамещающая технология получения нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий.....	20
<i>Чернышева Т.В., Черная Н.В., Герман Н.А., Мисюров О.А., Дашкевич С.А.</i> Разработка технологий получения новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий. Применение их для гидрофобизации бумаги и картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.....	27
<i>Чернышева Т.В., Черная Н.В., Герман Н.А., Дашкевич С.А.</i> Влияние способов варки и породы древесины на компонентные составы целлюлозных масс и черных щелоков.....	34
<i>Шишаков Е.П., Николайчик И.В., Гордейко А.С.</i> Новые упрочняющие добавки для бумаги	40
<i>Кузёмкин Д.В., Юсевич А.И., Дубоделова Е.В., Шпак С.И., Кожмяко А.А., Акимов А.В., Гончар А.Н.</i> Модифицирование поликарбонатным лигнином фенолформальдегидной смолы, используемой в плитном производстве.....	45
<i>Хмызов И.А., Халимонюк Т.В.</i> Исследование влияния гидрофобизации поверхности топливных гранул на их равновесную сорбционную влажность.....	47
<i>Босак В.Н., Кондраль А.Е., Домненкова А.В.</i> Правила по охране труда: новое в законодательстве.....	51
<i>Босак В.М., Сачыўка Т.У., Дамнянкова А.У.</i> Новыя правілы пажарнай бяспекі ў прыватнай гаспадарцы.....	53
<i>Ермак И.Т., Радченко Ю.С., Гармаза А.К.</i> К вопросу шума лесопильно-деревообрабатывающего оборудования.....	56
<i>Домненкова А.В., Чернушевич Г.А., Ермак И.Т., Босак В.Н.</i> Распределение территории лесного фонда Министерства лесного хозяйства Республики Беларусь по зонам радиоактивного загрязнения.....	60

<i>Домненкова А.В., Ермак И.Т., Чернушевич Г.А., Киселев С.В.</i> Распределение цезия-137 по компонентам лесного насаждения..	62
<i>Болтовский В.С., Андрюхова М.В., Захарчук Д.Д.</i> Перспективы получения пищевых волокон из отходов переработки сельскохозяйственных культур.....	65
<i>Флейшер В.Л., Андрюхова М.В., Чернышева Т.В.</i> Импортозамещающая технология применения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н для производства бумаги и картона в условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин».....	70
<i>Болтовский В.С., Сергеенко Л.А., Горбачев Н.М., Солнцева Н.Л., Макаренко Д.С.</i> Изменение состава растительного сырья методом паровзрывной обработки под действием СВЧ-энергии.....	74
<i>Зильберглейт М.А., Нестерова С.В., Габалов Е.В.</i> Современные спектральные методы определения разновидностей древесины.....	78
<i>Кожемяко А.А., Шпак С.И., Дубоделова Е.В., Кузёмкин Д.В., Заровский А.Д.</i> Кремнийсодержащие гидрофобизирующие добавки для древесных плитных материалов.....	81
<i>Кожемяко А.А., Шпак С.И., Дубоделова Е.В., Гончар А.Н., Быкова А.А.</i> Разработка рецептуры клея с использованием в композиции поликарбоксилатных лигнинов для производства фанеры общего назначения.....	84
<i>Чернушевич Г.А., Киселев С.В., Азовская Н.О.</i> Анализ профессионального риска здоровья работающих в деревообрабатывающей промышленности.....	87
<i>Логвинова Э.В., Болтовский В.С.</i> Применение комплексного биоконсерванта на основе ферментных препаратов и микроорганизмов для повышения сохранности питательных веществ зеленой массы растительного сырья.....	90
<i>Хазиахмедова Р.М., Макаров А.А.</i> Термическая модификация наполнителя в древесных композиционных материалах.....	94
<i>Бикбулатова Г.М., Шарафутдинов И.Ш., Забелкин С.А., Валеева А.Р.</i> Обзор применения органических растворителей в делигнификации древесины.....	98
<i>Валиуллина А.И., Башкиров В.Н.</i> Энергетический потенциал растительной биомассы.....	101

<i>Усс Е.П., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Кротова О.А., Ключев А.Ю.</i> Особенности технологических свойств эластомерных композиций с канифолесодержащими и наноразмерными добавками.....	104
<i>Шашок Ж.С., Усс Е.П., Кротова О.А., Лешкевич А.В., Люштык А.Ю., Каюшников С.Н.</i> Особенности кинетики вулканизации эластомерных композиций с кремнекислотными наполнителями и каплинг-агентом.....	107
<i>Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А., Вишневская Т.А., Асташкевич Е.В., Можейко Ю.М.</i> Влияние наночастиц диоксида титана на свойства ПЭТ.....	111
<i>Ходер В.Б., Кордикова Е.И., Дьякова Г.Н.</i> Влияние тощины слоя печати на характеристики фотополимерных материалов при введении наполнителя.....	115
<i>Петрушеня А.Ф., Касперович О.М., Касперович А.В., Ленартович Л.А., Любимов А.Г., Сиразетдинов А.В.</i> Дисперсные наполнители в составе термопластичных композиций.....	118
<i>Прокопчук Н.Р., Ключев А.Ю., Лаптик И.О.</i> Влияние наночастиц различной природы на линейную усадку модельного состава ЗГВ-101.....	123
<i>Егорова А.Л., Потапчик А.Н., Курашова М.П.</i> Применение нефтеполимерных смол в алкидных покрытиях.....	126
<i>Карпович О.И., Наркевич А.Л., Калинин А.Н., Подымако М.Э., Куцепенко А.В.</i> Тяговые элементы, альтернативные стальным канатам.....	129
<i>Богданович Д.А., Жолнеркевич В.И., Кротова О.А., Шашок Ж.С., Усс Е.П., <u>Грушова Е.И.</u></i> Физико-механические свойства вулканизатов, содержащих пластифицирующие компоненты.....	134
<i>Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В.</i> Использование отходов производства риса при изготовлении резинометаллических виброизоляторов.....	138
<i>Петрушеня А.Ф., Касперович О.М., Любимов А.Г., Касперович А.В., Никитенко В.Ю., Вольфсон С.И.</i> Высоконаполненные композиции на основе полиэтилена с модифицированной золой рисовой шелухи.....	142
<i>Касперович А.В., Боброва В.В., Кадыко А.А., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В.</i> Углерод-минеральный наполнитель для эластомерных композиций.....	146
<i>Василевич В.Г., Карпович О.И.</i> Температурные зависимости эксплуатационных характеристик материалов аддитивного синтеза.....	150

<i>Яблонская Е.И., Прокопчук Н.Р.</i> Органорастворимые алкидно-стирольные смолы на основе дегидратированного касторового масла.....	153
<i>Прищепенко Д.В., Прокопчук Н.Р.</i> Получение модифицированных солями металлов нановолоконных раневых покрытий их хитозана.	157
<i>Вишневский К.В., Калейник А.С.</i> Технологические свойства резиновых смесей на основе силоксанового каучука с различными наполнителями.....	161
<i>Жолнеркевич В.И., Горащук Ю.А., Грушова Е.И.</i> Особенности формирования частиц асфальтенов в процессе термоокисления нефтяного гудрона.....	163
<i>Кузьменок Н.М., Михалёнок С.Г., Безбородов В.С., Макуцеля Д.И.</i> Аннелирование пиразолов к 6-ацетилциклогексенонам.....	166
<i>Безбородов В.С., Михалёнок С.Г., Кузьменок Н.М., Савельев А.И., Орёл А.С.</i> Аминирование/ароматизация 3,6-арилзамещенных циклогексенонов.....	169
<i>Юсевич А.И., Кузёмкин Д.В., Малахова К.Н.</i> Получение неплавкого пека из тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья.....	172
<i>Савельев А.И., Михалёнок С.Г., Безбородов В.С.</i> Изучение реакции конденсации тетрагидрокарбазол-1-она с цианукусусным эфиром.....	176
<i>Юсевич А.И., Осипёнок Е.М., Трусов К.И., Д.В. Прищепенко, А.С. Барановская.</i> Влияние условий синтеза на выход и свойства сополимерных терпено-стирольных смол.....	179
<i>Каток Я.М.</i> Синтез функционализированных производных 2-аминопиримидина.....	182
<i>Юсевич А.И., Францкевич В.С., Павлечко В.Н., Козловский В.И., Трусов К.И., Малахова К.Н.</i> Проектирование пилотной проточной установки приготовления наноразмерных дисперсий прекурсоров катализаторов гидроконверсии тяжёлого нефтяного сырья.....	186
<i>Юсевич А.И., Кузёмкин Д.В., Осипёнок Е.М., Жолнеркевич В.И., Барановская А.С.</i> Состав и свойства жидких продуктов пиролиза шинной резины.....	190
<i>Крутько Э.Т., Мартинкевич А.А., Якимцова Л.Б.</i> Модифицированный отвердитель для эпоксидиановых смол.....	193

<i>Якимцова Л.Б., Мартинкевич Я.К., Крутько Э.Т.</i>	
Водорастворимые клеи на основе сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия.....	195
<i>Глоба А.И., Богдан Е.О., Балаш А.Ю.</i>	
Получение устойчивых дисперсий стирол-акриловых сополимеров, обладающих термореактивными свойствами.....	197
<i>Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р.</i>	
Ресурсосберегающая технология производства рукавов.....	201
<i>Егорова А.Л., Ропот В.И.</i> Влияние функциональных наполнителей на эффективность огнезащитных покрытий.....	
	205
<i>Сабадаха Е.Н., Божелко И.К, Гончарова И.А.</i>	
Разработка огне- и биозащитной водно-дисперсионной пигментированной композиции.....	208
<i>Варисова Р.Р.</i> Получение каучука и исследование его свойств...	
	211
<i>Шашок Ж.С., Лешкевич А.В., Усс Е.П., Турко А.В., Карманова О.В., Голякевич А.А.</i> Комплексный активатор вулканизации в составе эластомерных композиций.....	
	214
<i>Минибаев А.С.</i> Технология получения 4-хлор-2-пентена.....	
	217
<i>Мальцева Е.В.</i> Реакции [2+1] циклоприсоединения дихлоркарбенов к полихлор-, бромалкенам.....	
	221
<i>Мальцева Е.В.</i> Синтез замещенных 4-(гем-дихлорциклопропил)-1,3-диоксоланов.....	
	225
<i>Мальцева Е.В.</i> Области практического использования некоторых синтезированных соединений.....	
	227
<i>Белобородова Т.Г.</i> Технологии производства композиционных материалов на основе вторичного полимерного сырья.....	
	230
<i>Павлов В.Б.</i> Применение плазменной полимеризации для придания поверхности материалов специфичных свойств.....	
	234
<i>Кордикова Е.И., Дьякова Г.Н., Сырокваш М.Г., Ошмяна Т.С.</i> Влияние типа и параметров постобработки на свойства напечатанных изделий из фотополимерных материалов.....	
	237
<i>Дьякова Г.Н., Кордикова Е.И., Ходер В.Б., Смеян В.Е.</i> Оценка влияния направления печати на свойства фотополимерных изделий.....	
	240
<i>Медведская М.Д., Карпович О.И., Левко К.Д.</i> Моделирование процесса формообразования элемента модульного покрытия спортивных площадок.....	
	243

<i>Потапчик А.Н., Егорова А.Л., Ропот В.И.</i> Устойчивость лакокрасочных покрытий к гидротермическому воздействию растворов электролитов.....	247
<i>Грядунова Ю.Е., Латынин А.В., Никулин С.С.</i> Получение магнитообработанного бутадиен-альфа-метилстирольного каучука.....	250
<i>Карманова О.В., Голякевич А.А., Шашок Ж.С., Лешкевич А.В.</i> Повышение вулканизационной активности сшивающих систем для ненасыщенных каучуков.....	254
<i>Фирсова А.В., Карманова О.В., Бердников В.В.</i> Применение полифункциональных модификаторов при синтезе статистических бутадиен-стирольных сополимеров	257
<i>Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Кулигина М.А., Шашок Ж.С.</i> Метод расчета плотности пространственной сетки при радиационной деструкции резин на основе бутилкаучука.....	260
<i>Саввин П.Н., Болотов В.М., Комарова Е.В.</i> Природные пигменты как биодобавки функционального действия.....	263
<i>Воронцов И.Н., Болотов В.М., Саввин П.Н., Комарова Е.В.</i> Влияние аминсоединений на содержание красящих веществ в технологии «сульфитно-аммиачных» сахарных колеров.....	266
<i>Седых В.А., Казакова А.С., Щербакова М.С.</i> Уточнение методики определения предельной вязкости раствора ПЭТФ с помощью вискозиметра ВПЖ-2.....	270
<i>Чурилина Е.В., Никулин С.С., Шаталов Г.В.</i> Изучение возможности применения сополимеров на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида для выделения бутадиен-нитрильного каучука из латекса.....	273
<i>Никулина Н.С., Никулин С.С., Власова Л.А., Вережников В.Н.</i> Соли акридиния в производстве эмульсионных каучуков.....	276
<i>Молоканова Л.В., Пугачёва И.Н., Никулин С.С.</i> Сравнительная оценка коагулирующей способности отходов пивоваренного производства.....	280
<i>Батурина Е.В., Рудыка Е.А., Санникова Н.Ю.</i> Повышение экологической безопасности на перерабатывающих предприятиях	283

<i>Санникова Н.Ю., Батурина Е.В., Никулин С.С.</i> Отход пищевого производства – эффективный компонент коагулирующих систем в производстве эмульсионных каучуков.....	286
<i>Боброва В.В., Касперович А.В., Долинская Р.М., Фарафонов В.Н., Радченко Ю.С.</i> Анализ причин возникновения теплообразования во внутренних слоях покрышек.....	289
<i>Боброва В.В., Касперович А.В., Тихомиров С.Г., Карманова О.В.</i> Технические свойства протекторных резин, обработанных ускоренными электронами.....	291
<i>Никифоров А.А., Сиразетдинов А.В., Вольфсон С.И., Казаков Ю.М.</i> Изучение влияния хлоридов лития, кальция, цинка и бромида меди на свойства композиций на основе полиамида 1010.....	293
<i>Горбачёв А.В., Вольфсон С.И., Файзуллин И.З., Казаков Ю.М., Касперович А.В., Боброва В.В.</i> Разработка полимерного композиционного материала на основе полипропилена и модифицированной рисовой шелухи.....	298
<i>Антонов А.С., Струк В.А., Клочко П.В., Нахват Д.В., Крутько Э.Т.</i> Композиты на основе полиамидов для функциональных покрытий.....	300
<i>Краева И.С., Фомин С.В., Широкова Е.С., Касперович А.В.</i> Разработка технологии получения и модификации мембран на основе фторсодержащих полимеров для микрофльтрации.....	304
<i>Паль В.А., Черезова Е.Н.</i> Эпоксидные материалы, включающие модифицированные полые стеклянные микросферы.....	307
<i>Краев А.Д., Бояринцев Д.А., Шестакова У.А., Бурков А.А.</i> Разработка полимерных композиций на основе возобновляемых ресурсов.....	310
<i>Дерюгина О.П., Шабарчин А.А.</i> Исследование дезмульгаторов, применяемых при подготовке нефти.....	313
<i>Шекаева А.Р., Спиридонова Р.Р.</i> Мировые тенденции катализа полимеризации гликолида.....	316
<i>Валеева А.Р., Грачёв А.Н., Толибхонова К.Т.</i> Обработка жидких продуктов пиролиза древесины с целью удаления воды и повышения энергетической плотности.....	319

<i>Гайдадин А.Н., Ефремова С.А., Петрюк И.П., Курбатов А.Е.</i> Прогнозирование прочностных характеристик резин, претерпевающих порообразование при воздействии высоких температур.....	322
<i>Сиразетдинов А.В., Хисамиева Д.Р., Галимзянова Р.Ю., Никифоров А.А., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И.</i> Исследование физико-механических свойств термопластичных композиций на основе кукурузного и картофельного крахмала.....	325
<i>Накып А.М., Галиева Д.Т., Карасёва Ю.С., Черезова Е.Н.</i> Исследование физико-механических и сорбционных свойств резин с полимерными водонабухающими наполнителями.....	328
<i>Ву Мань Хунг, Фам Ким Дао, Каблов В.Ф., Гайдадин А.Н., Кочетков В.Г.</i> Оценка применимости стеклянных микросфер для использования в качестве наполнителей теплозащитных материалов на основе каучука.....	331
<i>Чуприкова А.А.</i> Получение полимерных композиционных материалов и разработка технологии получения изделий с повышенными эксплуатационными свойствами для машиностроения.....	335
<i>До Тхи Къеу Лоан, Петухов А.А., Черезова Е.Н.</i> Ингибирование термополимеризации и повышение цветостабильности мономеров для синтеза полимеров.....	338
<i>Валько Н.Г., Рагожкин Н.С., Касперович А.В.</i> Влияние рентгеновского излучения (0,07 нм) на коэффициент трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука с различной степенью вулканизации.....	342
<i>Валько Н.Г., Богдевич Д.И.</i> Влияние ультрафиолетового излучения на механические свойства акриловых защитно-декоративных лакокрасочных покрытий.....	344
<i>Исмаилова Р.М., Эшмухамедов У.М., Исмаилов Р.И.</i> Создание олигомерного антипирена на основе 3-хлор-1,2-оксипропана с 2,4,6-триамино-1,3,5-триазином.....	346
<i>Кодиров С.М., Ваноев Х.М., Умрзоков А.Т.</i> Влияние катализаторов с моно- и диактивными составами на выход пиридиновых производных.....	350
<i>Струк В.А., Антонов А.С., Лесун А.Н., Прокопчук Н.Р., Вишневецкий К.В.</i> Композиционные материалы для адгезионных соединений.....	353

Хапти Вако Б.Ж., Дуброва М.В., Шрубок А.О. Улучшение эксплуатационных показателей модифицированных битумов введением полимерных ПЭТ-порошков.....	357
Сеидова С.А., Ибрагимова М.Д., Гусейнов Г.Д. Ионная жидкость как селективный растворитель ароматических и сернистых соединений дизельной фракции.....	360
Абдуллазаде А.В., Ибрагимова М.Д., Агамалиева Д.Б., Сеидова С.А. Аминные и щелочные комплексы олигоалкиларилсульфокислот как сульфатредуцирующие бактерициды.....	362
Коваленко Н.А., Сутиченко Г.Н., Ахрамович Т.И., Нечай Ю.А. Химический состав и биологическая активность вторичных метаболитов <i>Thuja occidentalis</i>	364
Е.Ф. Чернявская, А.А. Песковая. Разработка новых гигиенических средств для крупного рогатого скота.....	367
Е.Ф. Чернявская, И.А. Садовская. Создание коллекции фитопатогенных мицелиальных грибов и поиск бактерий- антагонистов к ним.....	371
Чернявская Е.Ф., Ахрамович Т.И., Ульянов С.В. Исследование явления синергизма халконов и модельных биоцидов по отношению к мицелиальным грибам.....	375
Жуковская Л.А., Судакова Е.С., Семашко Т.В. Особенности условий культивирования <i>Raenarthrobacter aureus</i> , синтезирующего внеклеточную холестеролоксидазу.....	379
Маркевич Р.М., Лоцкая А.С., Витебский С.А. Оптимизация дозы реагентов для очистки сточных вод молочного производства.....	382
Игнатовец О.С., Феськова Е.В., Адамцевич Н.Ю., Чернецкая Ю.Г., Леонтьев В.Н. Разработка рецептуры фитопрепарата на основе флавоноидов лекарственных растений.....	386
Игнатенко А.В. Анализ активности микроорганизмов активного ила методом оптико-редуктазной пробы.....	389
Климович А.А., Страх Я.Л., Игнатовец О.С. Перспективы применения пулавки благородной (<i>Chamaemelum nobile (l.) All</i>) в фармацевтической промышленности.....	393

<i>Бекташева М., Мурадова Ш., Мирзарахметова Д.Т.</i> Флавоноиды гингко билоба, произрастающего в условиях Узбекистана.....	396
<i>Абилкасимов А.Б., Кутлимуродов Н.М.</i> Уровень пористости и сорбционные свойства ионитов, полученных на основе местного сырья и отходов.....	398
<i>Рымовская М.В., Ильюкевич И.С., Свердлова А.Р.</i> Оценка биохимической активности гранулированного ила в технологии анаэробной очистки сточных вод молокоперерабатывающих производств	401
<i>Смирнова С.С., Шачек Т.М., Осмоловская Л.Ю.</i> Выбор комплексобразователя при определении глутамата натрия оптическим методом.....	406
<i>Гребенчикова И.А., Маркевич Р.М., Рымовская М.В., Нестер О.В., Масехнович А.А., Русак Л.Д.</i> Анализ формирования прикрепленного и свободноплавающего активного ила в процессе запуска очистных сооружений	409
<i>Никитенко А.Н., Супранович Е.В.</i> Оценка содержания токсичных примесей при производстве карбамида.....	413
<i>Страх Я.Л., Игнатовец О.С.</i> Молекулярные маркеры в генетических исследованиях дикорастущих растений.....	415
<i>Богданова С.А., Шигабиева Ю.А., Князев А.А., Залялютдинова Л.Н.</i> Разработка лечебно-косметических композиций с комплексами метионина и эссенциальных микроэлементов.....	418
<i>Чернецкая Ю.Г., Игнатовец О.С., Леонтьев В.Н.</i> Разработка технологии получения ранозаживляющего порошка на основе лекарственного растительного сырья.....	420
<i>Миргалеев Г.М., Шилова С.В.</i> Межмолекулярное взаимодействие биополимера хитозана с красителем флуоресцеином в водных средах.....	424
<i>Селиванова Н.М., Галеева А.И., Галяметдинов Ю.Г.</i> Биосовместимые системы доставки хитозан/молочная кислота: жидкокристаллическое поведение, межмолекулярные взаимодействия и высвобождение рибофлавина	427
<i>Флюрик Е.А., Курасова Л.Д., Булова А.С.</i> Исследование растительного сырья в составе новой композиции фиточая на предмет проявления антимикробной активности.....	431
<i>Алексейчик С.Е., Панкратова Ю.Ю., Гончаров А.Е., Антоневич Н.Г., Рында Е.Г.</i> Мезенхимальные стволовые клетки в терапии тяжелой формы covid-19.....	434

Кульнева Н.Г., Золотухина Е.О. Анализ причин недополученной прибыли в сахарном производстве	437
Василенко Л.И., Мецержакова О.Л., Берестовой А.А., Копылов М.В., Забара Н.Г. Ферментативный гидролиз балластных полимеров с последующим получением концентратов белков методом ультрафильтрации.....	441
Крымская Т.П., Ламоткин С.А. Определения амлодипина бесилата, производного 1,4-дигидропиридина, спектрофотометрическим методом в воздухе рабочей зоны.....	444
Ламоткин С.А., Сакович А.В., Будковская Д.А. Состав терпенов эфирных масел в условиях техногенных территорий.....	449
Иванникова Н.А., Остробородова В.В., Свиридова Т.В., Корнеева О.С. Выбор питательной среды для культивирования <i>Chlorella vulgaris</i> ИФР С-111.....	452
Аль-Базили Н.М., Ахмадуллин Р.М., Мусин Л.И., Багавеев А.М., Черезова Е.Н. Влияние гибридного фосфитного антиоксиданта на устойчивость рапсового масла к окислению.....	456
Флюрик Е.А., Соловей С.В., Клинецвич В.Н. Проращивание семян сельскохозяйственных культур с применением стимуляторов различного происхождения.....	458
Семашко Т.В., Жуковская Л.А. Исследование влияния наночастиц сидерофильных элементов на электрохимические свойства глюкозооксидазы <i>Penicillium adametzii</i>	462
Sharipov S.Sh. Formation of organic compounds during bacterial oxidation of flotation concentrate	464
Кодиров С.М., Ваноев Х.М., Умрзоков А.Т. Влияние катализаторов с моно- и диактивными составами на выход пиридиновых производных.....	467
Семашко Т.В., Жуковская Л.А., Пригодская В.И. Анализ возможности использования флавоноидов в качестве стабилизаторов наночастиц.....	470
Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Гапанькова Е.И., Молчанова О.А., Латышев И.А., Ламоткин С.А. Состав водных экстрактов хвои сосны обыкновенной, исследованный методом ЯМР.....	473
Шуба А.А., Кучменко Т.А., Умарханов Р.У. Оценка аддитивности расчетных параметров сенсоров с поликомпозиционными покрытиями для количественного анализа газовых смесей.....	476

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.;
Н.В. Черная, д-р техн. наук, проф.;
Н.А. Герман, канд. техн. наук;
ст. преп., О.А. Мисюров, соискатель;
С.А. Дашкевич, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ВИДОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ

Получение новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов основано на модифицировании смоляных кислот путем введения в их структуру впервые синтезированного нами модифицирующего вещества, представляющего собой моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$).

Технология получения разработанных нами новых видов модифицированной канифоли и изготовление на ее основе канифольных эмульсий основано на последовательном осуществлении четырех стадий:

стадия 1 – синтез нового модифицирующего вещества в виде моноэфира высшего жирного спирта фракций $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$) и малеинового ангидрида;

стадия 2 – модифицирование смоляных кислот канифоли полученным моноэфиром для увеличения числа карбоксильных групп от одной до двух-трех при одновременном введении в их структуру дополнительных функциональных (эфирных и аминных) групп;

стадия 3 – нейтрализация (полная или частичная) карбоксильных групп, присутствующих в структуре модифицированных смоляных кислот канифоли;

стадия 4 – стабилизация частиц дисперсной фазы канифольных эмульсий, полученных на основе новых видов модифицированных смоляных кислот.

В отличие от известных аналогов (Sacocell-309, ТМ, ЖМ и др.) [1, 2] разработанное нами новое гидрофобизирующее вещество содержит моноэфир высшего жирного спирта фракций $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$) и малеинового ангидрида.

Впервые полученное модифицирующее вещество образуется на стадии 1 благодаря химическому взаимодействию высших алифатических жирных спиртов фракций $C_{10}-C_{18}$ ($C_{12}-C_{14}$) и малеинового ангидрида. Мольное соотношение высший жирный спирт : малеиновый ангидрид изменяли от 1,0:0,9 до 1,0:1,1. Температура и продолжительность протек-

кающей реакции составляли 115–120 °С и 120–140 мин соответственно.

Новый вид модифицированной канифоли образовывался на стадии 2. При этом происходило модифицирование смоляных кислот полученными моноэфирами (расход увеличивали от 6 до 18 % от массы канифоли) по реакции диенового синтеза Дильса-Альдера. Для протекания реакции необходима температура 200–205 °С. Продолжительность реакции составляла 90–120 мин в зависимости от фракции высшего жирного спирта, находящегося в структуре модифицирующего вещества. Полученный аддукт использовали на следующей стадии 3.

Нейтрализацию (полную или частичную) смоляных кислот в аддукте, полученном на стадии 2, проводили путем его обработки 21 %-ным раствором едкого натра. При полной или частичной нейтрализации смоляных кислот получали нейтральный или высокосмоляной продукты, предназначенные соответственно для проклейки волокнистых суспензий в кислой или нейтральной средах. Реакция нейтрализации протекала при температуре 90–95 °С в течение 20–30 мин.

Стабилизацию частиц дисперсной фазы модифицированной канифоли осуществляли на стадии 4 с использованием стабилизаторов различной природы. В качестве стабилизирующих веществ использовали казеинат аммония, ПАВ, латексную дисперсию и катионированный крахмал.

Цель исследования – изучение основных физико-химических свойств полученных новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов в зависимости от процессов нейтрализации и стабилизации.

Исследования проводили в рамках ГБ 21-118 (НИР 2/2) «Физико-химические закономерности получения новых нейтральных и высокосмоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» по заданию 4.1 «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влагопрочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Лесохимия-2», 2021–2025 гг.)

В зависимости от расходных параметров процесса нейтрализации, который проводили полностью или частично с использованием 21 %-ного раствора едкого натра, получали нейтральные и высокосмоляные канифольные продукты соответственно. Они отличались

степенью нейтрализации смоляных кислот канифоли и содержанием свободных кислот ($C_{\text{своб.}}$, %). Нейтральные продукты имели $5 \leq C_{\text{своб.}} \leq 15$ %, а высокосмоляные – $30 \leq C_{\text{своб.}} \leq 40$ % и более.

Полученные высокосмоляные и нейтральные проклеивающие продукты содержали сухие вещества в количестве 45,1–62,5 %.

Стабилизация частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных продуктах, является необходимой. Это предотвращает нежелательный процесс коагуляции и повышает агрегативную устойчивость канифольных эмульсий. Последние получали из синтезированных продуктов (содержали сухие вещества в количестве 45,1–62,5 %) после разбавления их водой до концентрации 2–5 %. В качестве стабилизирующих веществ были использованы казеинат аммония по ТУ РБ 00280198-01-297, поверхностно-активное вещество (ПАВ) в виде лаурилсульфата натрия по ГОСТ Р50472-93 (ISO 6121-88), латексная дисперсия Sturofan 5590F и крахмал модифицированный МК-1 (далее – крахмал) по ТУ ВУ 812000247.007-2013.

Основные физико-химические свойства полученных новых видов модифицированных канифольных продуктов (высокосмоляных и нейтральных) в зависимости от природы стабилизирующего вещества определяли по стандартным методикам [3]. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические свойства новых видов модифицированных канифольных продуктов (высокосмоляных и нейтральных) в зависимости от природы стабилизирующего вещества

Номер образца	Природа стабилизирующего вещества	Содержание сухого вещества, %	$C_{\text{своб.}}$, %	Кислотное число, мг КОН/г	Цвет пастообразного продукта (20 °С)
Высокосмоляные канифольные продукты					
Образец 1в	Казеинат аммония	57,0	38,6	51,6	Темно-коричневый
Образец 2в	ПАВ	57,8	30,9	42,4	
Образец 3в	Латексная дисперсия	62,5	32,5	50,2	Светло-коричневый
Образец 4в	Крахмал	46,7	34,6	48,6	Бежевый
Нейтральные канифольные продукты					
Образец 1н	Казеинат аммония	58,5	15,0	23,3	Темно-коричневый
Образец 2н	ПАВ	56,3	14,7	28,4	
Образец 3н	Латексная дисперсия	61,4	13,8	29,7	
Образец 4н	Крахмал	45,1	13,5	26,5	Светло-коричневый

Из данных таблицы 1 видно, что физико-химические свойства модифицированных канифольных продуктов (высокосмоляных и нейтральных) зависят от степени нейтрализации свободных смоляных кислот и природы стабилизирующего вещества. Приготовление канифольных эмульсий связано с разбавлением водой синтезированных пастообразных видов модифицированной канифоли до необходимых концентраций. Рабочая концентрация канифольных эмульсий обычно составляет 2–5 %, что обусловлено особенностями применяемого производственного оборудования в технологии бумаги и картона.

Установлено, что для достижения необходимой концентрации канифольной эмульсии (2–5 %) необходимо осуществить смешивание пастообразных продуктов (содержат сухие вещества в количестве 45,1–62,5 %) с водой при их соотношении по объему 1 : 20 и более.

Получено, что при смешивании пастообразного продукта с водой может наблюдаться коагуляция частиц дисперсной фазы с образованием хлопьевидных частиц, приводящих к образованию осадка или появлению границы раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Установлено, что температура дисперсной системы оказывает влияние на способность пастообразных продуктов смешиваться с водой. В связи с этим исследования проводили при температурах 20 и 40 °С. Разбавление пастообразных канифольных продуктов водой проводили при соотношении их по объему 1 : 5, 1 : 10 и 1 : 20.

Результаты проведенного исследования по изучению физико-химических свойств полученных высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов представлены в таблице 2.

Установлено, что смешиваемость синтезированных пастообразных канифольных продуктов с водой при комнатной температуре (20 °С) зависит в основном от природы стабилизирующего вещества. Лучшей смешиваемостью с водой обладают канифольные продукты, содержащие стабилизирующее вещество казеинат аммония (образец 1в), которые полностью смешиваются с водой при увеличении их соотношения по объему от 1 : 5 до 1 : 20. Для канифольных продуктов, содержащих в качестве стабилизирующих веществ ПАВ (образец 2в) и латексную дисперсию (образец 3в) наблюдается полное смешивание их с водой при увеличении соотношения объемов от 1 : 5 до 1 : 10, и возможно выпадение осадка при разбавлении их водой в 20 раз.

Канифольные продукты, содержащие крахмал (образец 4в), смешиваются с водой хуже. Появляется граница раздела фаз с возможным выпадением осадка при соотношении по объему 1 : 5, а при разбавлении водой в 10 и 20 раз наблюдается образование осадка.

При увеличении температуры воды от 20 до 40 °С смешиваемость канифольных продуктов улучшается. Так, для канифольных продуктов, содержащих в качестве стабилизирующих веществ казеинат аммония (образец 1в), ПАВ (образец 2в) или латексную дисперсию (образец 3в), характерно полное смешивание их с водой в исследуемых объемных соотношениях. При использовании крахмала (образец 4в) при разбавлении канифольного продукта водой в 10 раз возможно образование хлопьевидного осадка, находящегося во взвешенном состоянии, а при разбавлении в 20 раз – выпадает осадок.

Таблица 2 – Свойства синтезированных образцов высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов

Номер образца	C _{своб.} , %	рН эмульсии	Температура, °С	Смешиваемость канифольных продуктов с водой при их соотношении по объему		
				1 : 5	1 : 10	1 : 20
Высокосмоляные продукты						
Образец 1в	38,6	9,5	20	полная	полная	полная
Образец 2в	30,9	8,4				возможен осадок
Образец 3в	32,5	8,8				осадок
Образец 4в	34,6	8,5		расслоение дисперсной системы	осадок	
Образец 1в	38,6	9,5	40	полная	полная	полная
Образец 2в	30,9	8,4				полная
Образец 3в	32,5	8,8			возможен осадок	
Образец 4в	34,7	8,5			осадок	
Нейтральные продукты						
Образец 1н	15,0	9,8	20	полная	полная	полная
Образец 2н	14,7	8,7				возможен осадок
Образец 3н	13,8	8,9			полная	
Образец 4н	13,5	8,8			возможен осадок	

Нейтральные канифольные продукты, содержащие исследуемые стабилизирующие вещества (казеинат аммония (образец 1н), ПАВ (образец 2н), латексную дисперсию (образец 3н) и крахмал (образец 4н)) обладают свойствами, отличающимися от свойств высокосмоляных продуктов. Эти продукты содержали сухие вещества в количестве 45,1–61,4 %. В них присутствовали свободные смоляные кислоты (C_{своб.}) в количестве 13,5–15,0 %, значения рН канифольных эмульсий находились в диапазоне 8,7–9,8.

Установлено, что нейтральные канифольные продукты в отличие от высокосмоляных обладают лучшей смешиваемостью с водой в исследуемых соотношениях по объему (1 : 5, 1 : 10 и 1 : 20). Полной смешиваемостью с водой при комнатной температуре обладают канифольные продукты, содержащие стабилизирующие вещества: казеинат аммония (образец 1н) и ПАВ (образец 2н) при всех исследованных соотношениях по объему, латексная дисперсия (образец 3н) – при увеличении соотношения по объему от 1 : 5 до 1 : 10 и крахмал (образец 4н) – при соотношении 1 : 5. Особенности физико-химических свойств высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов можно объяснить различным содержанием нейтрализованных и свободных смоляных кислот. Для нейтральных канифольных продуктов количество нейтрализованных смоляных кислот достигает 90 ± 5 %, а свободных – не превышает 15 %. Полученные образцы высокосмоляных продуктов содержат 65 ± 5 % нейтрализованных и 35 ± 5 % свободных смоляных кислот.

Таким образом, разработаны способы нейтрализации синтезированных новых видов модифицированной канифоли в зависимости от расходных параметров нейтрализации протекающего процесса, влияющие на содержание в пастообразных продуктах сухих веществ (изменяется от 45,1 до 62,5 %), количество присутствующих свободных смоляных кислот ($13,5 \leq C_{\text{своб.}} \leq 38,6$ %), что свидетельствует об образовании нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов. К перспективным канифольным продуктам относятся высокосмоляные с повышенным содержанием свободных смоляных кислот. Необходимой стадией получения канифольных эмульсий, применяемых в технологии бумаги и картона и имеющих рабочую концентрацию 2–5 %, является смешивание с водой пастообразных канифольных продуктов. Установлено, что физико-химические свойства канифольных продуктов (нейтральных и высокосмоляных) зависят от природы стабилизирующего вещества, вводимого на последней четвертой стадии, что способствует повышению агрегативной устойчивости канифольных эмульсий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная Н. В. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах: монография / Н. В. Черная, А. И. Ламоткин. – Минск : БГТУ, 2003. – 345 с.
2. Ламоткин А. И. Получение и внедрение новых клеевых композиций в производстве бумаги и картона / А. И. Ламоткин, Н. В. Черная // Химия и технология органических веществ. Труды БГТУ. – Минск : БГТУ, 2000. – С. 185–192.
3. Вершук В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.;
Н.В.Черная, д-р техн. наук, проф.;
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.;
О.А. Мисюров, соискатель;
С.А. Дашкевич, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Современная тенденция развития целлюлозно-бумажной промышленности Республики Беларусь и за рубежом характеризуется постоянным наращиванием объемов производства клееных видов бумаги и картона, отличающихся свойствами и областью применения. Крупнотоннажными потребителями высококачественной бумажной и картонной продукции являются полиграфическая, фармацевтическая, пищевая, мебельная, строительная и другие отрасли промышленности.

Особую актуальность приобретают массовые виды бумаги и картона, обладающие высокой гидрофобностью. Для их получения используют различные природные пастообразные продукты (получают на основе модифицированных видов канифоли) и синтетические эмульсии (производят на основе димеров алкилкетенов).

Однако синтетические эмульсии, выпускаемые за рубежом в виде эмульсий АКД различного состава (имеют торговые марки Flousize-200, Fenno size KD 225 UP, AKD KV 150 HP и др.), постепенно вытеснили модифицированные виды канифоли марок ТМ и ЖМ, а также Sacocell-309. Основными причинами масштабного использования импортных синтетических эмульсий вместо модифицированных видов канифоли являлись: 1) исключение из технологии дополнительной стадии приготовления рабочих эмульсий; 2) достижение гидрофобизирующего эффекта без использования электролита (технического глинозема, сульфата алюминия и др.) [1, 2].

Использование синтетических эмульсий основано на протекании химических реакций между гидроксильными группами целлюлозы с димерами алкилкетенов, присутствующих в эмульсиях АКД. Эти реакции протекают во второй группе сушильных цилиндров бумагоделательных (картоноделательных) машин, когда их температура достигает 130–135 °С. Результатом химического взаимодействия является образование на волокнах гидрофобных бета-кетозэфиров. Однако применение синтетических эмульсий является оправданным для проклейки целлюлозных суспензий (первичных волокнистых полу-

фабрикатов), а эффективность их применения для макулатурных суспензий (вторичных волокнистых полуфабрикатов) значительно уступает по сравнению с целлюлозными суспензиями. Поэтому синтетические эмульсии обладают избирательным действием на проклеиваемые волокнистые суспензии.

Применение канифольных эмульсий в отличие от синтетических является эффективным не только для целлюлозных суспензий, но и для макулатурных. Их универсальность позволяет рассматривать этот вид проклеивающих веществ в качестве перспективных. Процесс проклейки бумаги и картона основан на электростатическом взаимодействии проклеивающих комплексов с волокнами (целлюлозными и макулатурными). Последующее их плавление и спекание при температуре 115–120 °С, достигаемой на стадии сушки бумаги и картона, приводит к формированию на поверхности волокон гидрофобной пленки.

Поэтому в отличие от синтетических эмульсий канифольные являются универсальными, поскольку их гидрофобизирующий эффект не зависит от вида используемого волокнистого полуфабриката – первичного (целлюлозы) или вторичного (макулатуры). Однако гидрофобизирующее действие проклеивающих комплексов на бумагу и картон существенно зависит от их дисперсности и электрокинетического потенциала и, следовательно, от характера коллоидно-химических взаимодействий, протекающих между частицами дисперсной фазы канифольных эмульсий и положительно заряженными формами гидроксо соединений, введенными в волокнистую суспензию с раствором электролита. Важное значение имеет строение частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных эмульсиях. Их структура зависит от вида и количества модифицирующего вещества, введенного в структуру смоляных кислот канифоли (живичной, талловой и экстракционной) [3].

Процесс модифицирования смоляных кислот канифоли осуществляли путем введения в их структуру нового модифицирующего вещества, представляющего собой моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций C_{10} – C_{18} (C_{12} – C_{14}) с последующей нейтрализацией (полной или частичной) раствором едкого натра (концентрация 21 %) свободных смоляных кислот, приводящих к образованию нейтральных или высокосмоляных канифольных продуктов.

Стабилизацию частиц дисперсной фазы в присутствующих дисперсных системах и представляющих собой новые модифицированные канифольные продукты, осуществляли с использованием веществ

различной природы. Последние способны оказывать стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы, присутствующих в новых синтезированных канифольных продуктах. К перспективным веществам относятся, по нашему мнению, казеинат аммония, поверхностно-активные вещества (ПАВ), латексные дисперсии и модифицированные виды крахмала.

Высокосмоляные модифицированные канифольные продукты отличаются от нейтральных тем, что их используют для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах [1–4]. Нейтральные канифольные эмульсии проявляют свою эффективность в кислой среде, когда значения рН проклеенных волокнистых суспензий находятся в диапазоне 4,8–5,2.

Смещение процесса проклейки из кислой области (существующая технология) в нейтральную и слабощелочную (предлагаемая технология) способствует не только повышению качества бумаги и картона [1, 2], но и одновременному решению двух актуальных проблем [3]: 1) импортозамещение; 2) ресурсосбережение.

Научный и практический интерес представляют нейтральные и высокосмоляные модифицированные канифольные продукты и полученные на их основе эмульсии, поскольку их применение в технологии бумаги и картона имеет характерные преимущества, отражающиеся на достигаемых положительных технико-экономических и экологических эффектах.

Процесс модифицирования смоляных кислот канифоли осуществляли путем введения в их структуру нового модифицирующего вещества, представляющего собой моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций C_{10} – C_{18} (C_{12} – C_{14}).

Цель исследования – изучить физико-химические свойства новых синтезированных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов и полученных на их основе эмульсий в зависимости от расходных и режимных параметров протекающих процессов нейтрализации и стабилизации.

Канифольные эмульсии должны обладать комплексом свойств. Они должны сохранять высокую стабильность в течение длительного времени как в статических условиях, так и при механическом перемешивании и перекачивании насосами.

Приготовление канифольных эмульсий основано на смешивании (разбавлении) водой синтезированных новых видов пастообразных модифицированных продуктов до необходимых рабочих концентраций. Канифольные эмульсии представляли собой дисперсные си-

системы, для которых дисперсной фазой являлись частицы модифицированной канифоли, а дисперсионной средой – вода.

Рабочая концентрация канифольных эмульсий составляла 2–5 %, что обусловлено следующими особенностями применения в производственных условиях в технологии бумаги и картона: 1) возможностью использования действующего унифицированного оборудования без установки дополнительных специальных аппаратов и устройств; 2) целесообразностью применения дозирующих устройств, имеющихся на предприятиях и позволяющих вводить в волокнистые суспензии канифольные эмульсии в необходимом количестве. Критерием оценки количества дозируемых канифольных эмульсий является придание бумаге и картону необходимой степени гидрофобности.

Разработанные способы нейтрализации смоляных кислот, присутствующих в новых видах модифицированной канифоли, позволили получить на их основе высокосмоляные и нейтральные эмульсии, отличающиеся технологией их применения в технологии бумаги и картона.

Сущность способа нейтрализации заключается в управлении содержания в синтезированных канифольных продуктах смоляных кислот, находящихся в свободной ($-\text{COOH}$) и натриевой ($-\text{COONa}$) формах. Это достигается использованием раствора едкого натра, от расхода которого зависит соотношение свободных и нейтрализованных модифицированных смоляных кислот. Для нейтральных канифольных продуктов количество нейтрализованных смоляных кислот достигает $90\pm 5\%$, а свободных – не превышает 10 %. Полученные образцы высокосмоляных продуктов содержат $65\pm 5\%$ нейтрализованных и $35\pm 5\%$ свободных смоляных кислот.

Стабилизацию частиц дисперсной фазы, присутствующих в дисперсных системах и представляющих собой синтезированные канифольные продукты, осуществляли введением стабилизирующих веществ различной природы [5]. В зависимости от природы стабилизирующего вещества в дисперсную систему вводили различное его количество, мас. %: 1,0–19,0 и 1,5–13,0 для высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов соответственно.

Физико-химические свойства высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов определяли по стандартным методикам [6].

Для стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных продуктах, использовали казеинат аммония по ТО РБ 00280198-01-297, поверхностно-активное вещество (ПАВ) в виде лаурилсульфата натрия по ГОСТ Р50472-93 (ISO 6121-88), ла-

тексную дисперсию Sturofan 5590F и крахмал модифицированный МК-1 (далее – крахмал) по ТУ ВУ 812000247.007-2013.

Установлено, что физико-химические свойства синтезированных образцов нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов зависят от степени нейтрализации свободных смоляных кислот, природы и концентрации стабилизирующего вещества. Полученные на их основе 2–5 %-ные канифольные эмульсии (нейтральные и высокосмоляные) отличаются значениями рН и агрегативной устойчивостью. Агрегативную устойчивость канифольных эмульсий определяли визуально путем наблюдения за 2 %-ной анализируемой пробой, помещенной в цилиндр объемом 100 см³, в течение определенного промежутка времени до появления коагуляционного процесса. Результаты исследования представлены в таблице.

Таблица 1 – Физико-химические свойства высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов и полученных на их основе эмульсий в зависимости от природы и концентрации (С, % мас.) стабилизирующего вещества

Но- мер об- разца	Стабилизирующее вещество		Модифицированный канифольный продукт			Канифольная эмульсия	
	Природа	С, % мас.	Содержание сухого вещества, %	С _{своб.} , %	Кислот- ное число, мг КОН/г	рН	Агрегативная устойчивость
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Высокосмоляные канифольные продукты и эмульсии</i>							
1в	Казеи- нат аммония	16,0	49,6	38,0	62,7	9,1	Высокая
2в		19,0	50,4	38,4	63,5	9,5	
3в	ПАВ	1,0	48,6	34,7	56,8	8,5	
4в		2,0	44,9	33,2	55,4	8,3	
5в		3,0	55,4	28,5	49,3	8,7	
6в		4,0	62,7	36,6	60,3	8,9	
7в	Латекс- ная диспер- сия	1,0	63,8	30,0	58,0	8,1	Высокая
8в		1,5	66,0	31,8	54,8	8,2	
9в		2,0	64,2	29,5	52,6	8,2	Средняя
10в		2,5	65,8	25,1	46,4	8,4	
11в	Крахмал	2,0	51,0	33,1	55,1	8,4	Низкая
12в		3,0	51,8	26,2	47,8	8,3	
13в		4,0	49,4	28,7	46,7	8,2	Отсутствует
<i>Нейтральные канифольные продукты и эмульсии</i>							
1н	Казеи- нат ам- мония	10,0	63,4	13,4	29,5	9,7	Высокая

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
2н	ПАВ	13,0	66,7	15,0	30,2	9,6	Высокая
4н		2,0	52,0	10,2	23,4	9,3	
5н		3,0	56,7	13,5	29,5	9,4	
8н	Латекс- ная дис- персия	1,5	59,3	9,4	20,7	9,5	Средняя
9н		2,0	60,6	12,6	25,3	9,6	
11н	Крахмал	2,0	48,7	8,7	20,1	9,4	
12н		3,0	50,4	13,3	26,7	9,3	

Канифольные эмульсии обладают, как видно из таблицы, высокой агрегативной устойчивостью, когда сохраняется первоначальная ее дисперсность в течение 30 сут, либо средней (не менее 7 сут) и низкой (не менее 1 сут) или отсутствует (не более 2–3 ч).

Установлено, что повышению агрегативной устойчивости нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий способствует присутствие в дисперсных системах необходимого количества исследуемых видов стабилизирующих веществ, что не противоречит известным данным [5]. Получено, что новые высокосмоляные канифольные эмульсии (образцы 1в–13в) имеют рН в диапазоне 8,1–9,5, что соответствует диапазону рН известных аналогов. Установлено, что новые нейтральные канифольные эмульсии (образцы 1н, 2н, 4н, 8н, 9н, 11н и 12н) имеют рН в диапазоне 9,3–9,7, что соответствует диапазону рН известных импортных аналогов.

Новые высокосмоляные канифольные эмульсии в отличие из известных аналогов обладают улучшенной (*высокой*) агрегативной устойчивостью в тех случаях, когда частицы дисперсной фазы содержат в структуре адсорбционного слоя молекулы следующих стабилизирующих веществ: казеинат аммония (образцы 1в и 2в), ПАВ (образцы 3в–5в) и латексную дисперсию (образцы 7в и 8в). Аналогичная тенденция наблюдается для нейтральных канифольных эмульсий.

Установлено, что агрегативная устойчивость исследуемых образцов высокосмоляных канифольных эмульсий характеризует их стабильность при хранении и зависит от концентрации стабилизирующего вещества С, мас. %, и его природы. Агрегативная устойчивость канифольных эмульсий не является одинаковой и отличается, поскольку может быть высокой, средней, низкой или отсутствовать. Исследуемые высокосмоляные канифольные эмульсии обладают следующими видами стабильности:

– *высокая* (не менее 30 сут):

С = 16,0–19,0 мас. % для казеината аммония;

С = 1,0–3,0 мас. % для ПАВ;

$C = 1,0-1,5$ мас. % для латексной дисперсии;
– *средняя* (не менее 7 сут):
 $C \leq 10,0$ мас. % для казеината аммония;
 $C \geq 4,0$ мас. % для ПАВ;
 $C = 2,0-2,5$ мас. % для латексной дисперсии;
 $C = 1,5-2,0$ мас. % для крахмала;
– *низкая* (не менее 1 сут):
 $C = 2,5-3,0$ мас. % для крахмала;
– *отсутствует* (не более 2–3 ч):
 $C \geq 4,0$ мас. % для крахмала.

Таким образом, разработана технология получения высокосмоляных и нейтральных канифольных продуктов и приготовления на их основе эмульсий. Определены основные физико-химические свойства исследуемых продуктов и эмульсий в зависимости от расходных параметров процессов нейтрализации и стабилизации. Изучено влияние вида и концентрации стабилизирующих веществ на агрегативную устойчивость канифольных эмульсий (высокосмоляных и нейтральных); установлена следующая убывающая последовательность: казеинат аммония > ПАВ > латексная дисперсия > крахмал. Высокой агрегативной устойчивостью обладают высокосмоляные канифольные эмульсии, содержащие в структуре частиц дисперсной фазы следующие стабилизирующие вещества: казеинат аммония (16,0–19,0 мас. %), ПАВ (1,0–3,0 мас. %) или латексную дисперсию (1,0–1,5 мас. %). Получено, что крахмал (2,0–3,0 мас. %) снижает агрегативную устойчивость канифольных эмульсий от высокой до средней (2,0 мас. %) или низкой (3,0 мас. %), а при увеличении его концентрации от 3,0 до 4,0 мас. % она не превышает 2–3 ч, что свидетельствует об ее отсутствии

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная Н.В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона : монография. – Минск : БГТУ, 2009. – 394 с.
2. Черная Н.В., Колесников В. Л., Жолнерович Н. В. Технология производства бумаги и картона. – Минск : БГТУ, 2013. – 435 с.
3. Черная Н.В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах : монография. – Минск : БГТУ, 2003. – 345 с.
4. Чижов Г. И. Новые направления в использовании алюминия в производстве бумаги // Обзорная информация: Целлюлоза, бумага и картон. – М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1984. – 48 с.
5. Чернышева Т.В., Черная Н. В., Герман Н.А., Дашкевич С.А. Влияние стабилизирующего вещества на агрегативную устойчивость канифольных эмульсий и их гидрофобизирующие свойства // Техно-

логия органических веществ : материалы 86-ой науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. [Электронный ресурс] БГТУ / отв. за издание И. В. Войтов; Минск: БГТУ, 2022. – С. 56–61.

6. Вершук В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.

УДК 676.2.017.63:665.947.2

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.;
Н.В.Черная, д-р техн. наук, проф.;
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.;
О.А. Мисюров, соискатель;
С.А. Дашкевич, студ. (БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ВИДОВ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ. ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ДЛЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ БУМАГИ И КАРТОНА В КИСЛОЙ, НЕЙТРАЛЬНОЙ И СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ

Исследования проводили в рамках ГБ 21-118 (НИР 2/2) «Физико-химические закономерности получения новых нейтральных и высокосмоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» по заданию 4.1 «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влагопрочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Лесохимия-2», 2021–2025 гг.)

Существующая технология гидрофобизации бумаги и картона основана на последовательном введении в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные) конкретного вида канифольной эмульсии (нейтральной или высокосмоляной) и раствора электролита.

Широко применяемые импортные канифольные эмульсии (нейтральные – ТМ, ЖМ, Мерсайз, Рехлііта и др.; высокосмоляные – Sacocell-309, Marlos и др.) отличаются структурой частиц дисперсной фазы, поскольку для модифицирования смоляных кислот применяют различные соединения, к числу которых наиболее часто используемых относятся малеиновый ангидрид, моноэтилцеллозольвмалеинат и

триэтаноламин. Средний диаметр частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных эмульсиях, находится в диапазоне 190–230 нм.

В качестве электролитов традиционно используют различные алюмосодержащие соединения (сульфат алюминия, алюминат натрия, технический глинозем, полиоксихлориды алюминия, квасцы (алюмокалиевые, хромокалиевые, алюмоаммонийные) и др.). Они отличаются качественным и количественным распределением форм гидроксо-соединений алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$.

Одним из основных недостатков широко применяемых импортных канифольных эмульсий (Flousize-200, Fennoize KD 225 YP, AKD KV 150 HP, TM, ЖМ, Sacocell-309 и др.) является протекание в бумажных массах процесса проклейки в режиме гомокоагуляции. Исходные частицы дисперсной фазы (имеют размер 190–230 нм) агрегируются в коагуляты (размер находится в диапазоне 3500–7000 нм), что приводит к адсорбции последних на волокнах в виде неоднородного слоя с повышенной толщиной. Это препятствует равномерному распределению проклеивающих комплексов монослоем и не обеспечивает прочную фиксацию их на поверхности отрицательно заряженных волокон. Кроме того, последующая обязательная термообработка бумаги и картона при температуре 110–130 °С, осуществляемая в конце второй группы сушильных цилиндров бумагоделательной (картоноделательной) машины, способствует протеканию процессов плавления и спекания проклеивающих комплексов, что обеспечивает образование на поверхности волокон гидрофобной пленки. Последняя является неравномерной и неоднородной. Ее толщина на определенных участках является «тонкой», а в других – «увеличенной». При этом отдельные участки поверхности волокон остаются без гидрофобной пленки. Все это снижает эффективность процесса канифольной проклейки бумажных масс в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. Следствием этого является необходимость увеличения расходов применяемых канифольных эмульсий (нейтральных и высокосмоляных) и, следовательно, электролитов для компенсации недостатков процесса гидрофобизации в режиме гомокоагуляции, протекающего по существующим технологиям при получении широкого ассортимента клееных видов бумажной и картонной продукции.

В настоящее время остается нерешенной проблема смещения процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Эта проблема является актуальной с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработка способа смещения процесса проклейки бумажных масс из традиционного режима гомокоагуляции

в более эффективный режим гетероадагуляции на основе создания новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий и применения их для гидрофобизации бумаги и картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах.

Традиционно получаемые бумажные массы отличаются содержанием и соотношением применяемых химических веществ (канифольная эмульсия : электролит) и, следовательно, видом присутствующих проклеивающих комплексов. Последние формируются в результате коллоидно-химических взаимодействий, протекающих между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы канифольных эмульсий и присутствующими в дисперсных системах положительно заряженными формами гидроксосоединений алюминия. Протекающий процесс электролитной коагуляции приводит к тому, что образовавшиеся проклеивающие комплексы отличаются дисперсностью (размер коагулятов находится в диапазоне от 3500 до 7000 нм) и электрокинетическим потенциалом (находится в диапазоне от -20 до $+20$ мВ, то есть в области критических значений). Такие крупнодисперсные, неоднородные и разнопотенциальные проклеивающие комплексы не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Следствием этого является протекание процесса проклейки в режиме гомокоагуляции, что снижает эффективность применения канифольных эмульсий и электролитов. Поэтому для повышения степени «покрытия» поверхности волокон проклеивающими комплексами и достижения необходимой гидрофобности бумаги и картона приходится увеличивать содержание в бумажных массах применяемых химических веществ на 40–60% и более. Это относится как к канифольной эмульсии, так и к электролиту.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о перспективных способах повышения эффективности процесса канифольной проклейки в кислой (применяют нейтральные эмульсии), нейтральной и слабощелочной (используют высокосмоляные эмульсии) средах не позволяет одновременно решить комплекс трех важных проблем: 1) минимизировать затраты на процесс канифольной проклейки бумажных масс; 2) повысить гидрофобность бумаги и картона; 2) уменьшить себестоимость готовой продукции.

Установлено, что соотношение канифольная эмульсия : электролит увеличивается, как правило, в 1,3–1,5 раза при замене целлюлозных суспензий на макулатурные. При этом вид канифольных эмульсий и количество электролита, введенных в волокнистые суспензии, существенно влияют, во-первых, на эффективность процесса гидрофобизации бумаги и картона и, во-вторых, на рН проклеенных бумажных масс. Поэтому при использовании нейтральных эмульсий бу-

мажные массы имеют кислую среду (рН 4,8–5,2), а при применении высокосмоляных – нейтральную (рН 6,5–7,2) или слабощелочную (рН 7,2–7,5) среды.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что технология получения новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий основана на последовательном осуществлении сначала предварительной стадии (осуществляется получение нового модифицирующего вещества) и четырех основных стадий: 1) модифицирование смоляных кислот канифоли с использованием нового модифицирующего вещества; 2) нейтрализация (полная или частичная) свободных смоляных кислот; 3) стабилизация частиц дисперсной фазы, присутствующих в синтезированном пастообразном продукте; 4) приготовление 2–5 %-ных канифольных эмульсий (нейтральных и высокосмоляных) на основе синтезированного пастообразного продукта для последующего дозирования их в волокнистые суспензии (целлюлозные и макулатурные).

На предварительной стадии необходимо обеспечить получение принципиально нового модифицирующего вещества, способного в дальнейшем химически взаимодействовать со смоляными кислотами канифоли. Структура и свойства такого вещества зависят от условий реакции этерификации, протекающей между малеиновым ангидридом и высшим жирным спиртом. Установлена высокая эффективность высших жирных спиртов двух видов фракций: С10–С18 и С12–С14. Полученные моноэфиры проявляют высокие модифицирующие свойства при последующем их химическом взаимодействии со смоляными кислотами канифоли, что способствуют увеличению в модифицированной канифоли числа карбоксильных групп –СООН от одной до двух-трех. Следствием этого является улучшение гидрофобизирующих свойств конечного продукта (нового вида модифицированной канифоли). Реакция этерификации протекает при необходимом мольном соотношении используемых компонентов «высший жирный спирт : малеиновый ангидрид», которое составляет 1,0 : 0,9. Температура (тп, °С) протекающей реакции и ее продолжительность (тп, мин) зависят от вида используемой фракции высшего жирного спирта. При применении С10–С18 обязательными условиями являются тп = 115 °С и тп = 100 мин, а при использовании фракции С12–С14 – тп = 125° С и тп = 120 мин.

На первой стадии необходимо осуществить химическое взаимодействие нового модифицирующего вещества (моноэфира малеинового малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракций С10–С18 (С12–С14)) со смоляными кислотами канифоли. Протекающий диеновый синтез зависит от количества добавленного к талловой канифоли модифицирующего вещества (МВ, мас. %), температуры (t_1 ,

°С) и продолжительности (τ_1 , мин) их взаимодействия.

При использовании модифицирующего вещества, содержащего в своей структуре высший жирный спирт фракции $C_{10}-C_{18}$, процесс модифицирования рекомендуется проводить при следующих условиях: $MВ = 18$ мас. %, $t_1 = 200$ °С и $\tau_1 = 90$ мин. Установлено, что замена в структуре модифицирующего вещества высшего жирного спирта фракции $C_{10}-C_{18}$ на фракцию $C_{12}-C_{14}$ диктует необходимость изменения условий протекающего диенового синтеза; при этом основные параметры первой стадии должны соответствовать следующим значениям: $MВ = 18$ мас. %, $t_1 = 205$ °С и $\tau_1 = 120$ мин.

На второй стадии рекомендуется проводить нейтрализацию карбоксильных групп с целью получения их натриевых форм. Процесс полной нейтрализации с использованием 21 %-ного раствора едкого натра позволяет получать нейтральные канифольные продукты, применяемые для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в кислой среде (рН 4,8–5,2), а процесс частичной нейтрализации способствует получению высокосмоляных канифольных продуктов, используемых в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

Для получения нейтральных канифольных продуктов, содержащих в своей структуре высший жирный спирт фракции $C_{10}-C_{18}$, при полной нейтрализации присутствующих карбоксильных групп процесс протекает при температуре $t_2 = 60$ °С в течение $\tau_2 = 30$ мин, а при использовании $C_{12}-C_{14}$ – $t_2 = 70$ °С и $\tau_2 = 40$ мин.

На третьей стадии необходимо осуществлять стабилизацию частиц дисперсной фазы, присутствующих в модифицированных канифольных продуктах (содержат 40–70 % сухих веществ). Это способствует повышению их агрегативной устойчивости, что имеет важное практическое значение при их применении в технологии бумаги и картона в кислой, нейтральной и слабощелочной средах. В качестве стабилизирующих веществ рекомендуется применять соединения различной природы, к числу которых относятся казеинат аммония, ПАВ, латексная дисперсия и крахмал модифицированный. Для получения агрегативно устойчивых высокосмоляных канифольных эмульсий целесообразно использовать казеинат аммония, а для изготовления нейтральных эмульсий – казеинат аммония или ПАВ. Эффективность стабилизирующего действия латексной дисперсии и крахмала модифицированного уступает стабилизирующему действию казеината аммония и ПАВ. Температура (t_3 , °С) и продолжительность (τ_3 , мин) процесса стабилизации зависят от структуры частиц дисперсной фазы, присутствующих в модифицированных канифольных продуктах, и, следовательно, от их физико-химических свойств. Стабилизацию частиц дисперсной фазы, содержащих в своей структуре высший жир-

ный спирт фракции $C_{10}-C_{18}$, целесообразно проводить при $t_3 = 50\text{ }^\circ\text{C}$ и $15 \leq \tau_3 \leq 20$ мин, а при использовании фракции $C_{12}-C_{14}$ – $t_3 = 40\text{ }^\circ\text{C}$ и $10 \leq \tau_3 \leq 15$ мин.

Полученные новые виды нейтральных и высокосмоляных канифольных продуктов отличаются от импортных аналогов улучшенными гидрофобизирующими свойствами, а приготовленные на их основе рабочие эмульсии – высокой агрегативной устойчивостью и стабильностью при хранении.

На четвертой стадии должно осуществляться смешивание с водой синтезированных пастообразных канифольных продуктов (содержат сухие вещества в количестве 50–70 %). Полученные канифольные эмульсии имеют рабочую концентрацию ($C_{\text{раб}}$, %) от 2–5 % до 10–15 %. На целлюлозно-бумажных предприятиях рекомендуется осуществлять двухстадийное разбавление водой пастообразных продуктов следующим образом: на первой стадии – до $C_{\text{раб}} = 10-15\%$; на второй стадии – до $C_{\text{раб}} = 2-5\%$. При производстве новых видов модифицированных видов канифоли на оборудовании предприятия-изготовителя можно предусмотреть получение сначала пастообразного продукта, а затем – смешивание его с водой до $C_{\text{раб}} = 10-15\%$; в этом случае на целлюлозно-бумажных предприятиях упрощается технологический процесс за счет возможности его канифольной эмульсии в волокнистые суспензии с использованием стандартных дозирующих устройств. Полученные канифольные эмульсии (нейтральные и высокосмоляные) обладают высокой агрегативной устойчивостью и улучшенным гидрофобизирующим действием на бумагу и картон.

Процесс модифицирования смоляных кислот способствует, во-первых, увеличению количества карбоксильных групп от одной до двух-трех и, во-вторых, введению в структуру смоляных кислот дополнительных двух видов функциональных групп (аминных и эфирных).

Особенностью процесса канифольной проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в режиме гетероадагуляции в отличие от гомокоагуляции является, по нашему мнению, повышение дисперсности проклеивающих комплексов и смещение их электрокинетического потенциала в положительную область. Это объясняет необходимость сначала получения мелкодисперсных положительно заряженных проклеивающих комплексов, а затем осуществления равномерного распределения монослоем и прочной фиксации их на поверхности отрицательно заряженных волокон.

Смещению процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции способствует выполнения двух основных условий.

Во-первых, размер проклеивающих комплексов (d_n) должен

максимально приближаться к размеру исходных частиц дисперсной фазы (d_0), присутствующих в канифольных эмульсиях (нейтральных и высокосмоляных). Поэтому необходимо обеспечить выполнение условия $d_{\text{п}} \approx d_0$, когда $150 \leq d_0 \leq 250$ нм.

Во-вторых, электрокинетический потенциал (ξ , мВ) проклеивающих комплексов необходимо сместить из традиционной области критических значений ($-20 \leq \xi \leq +20$ мВ) в область существования положительно заряженных частиц ($+35 \leq \xi \leq +50$ мВ). Таким образом, результаты исследования позволили сделать следующие научно обоснованные выводы.

Во-первых, разработанные технологии получения новых видов нейтральных и высокосмоляных канифольных эмульсий основаны на неограниченном смешивании с водой пастообразных продуктов, содержащих в структуре модифицированных смоляных кислот новое модифицирующее вещество. Оно представляет собой моноэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции C_{10} – C_{18} (C_{12} – C_{14}). Полученные канифольные эмульсии обладают высокой агрегативной устойчивостью и улучшенным гидрофобизирующим действием на бумагу и картон.

Во-вторых, применение разработанных нейтральных канифольных эмульсий для гидрофобизации бумаги и картона позволяет осуществлять процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в кислой среде (рН 4,8–5,2), а использование высокосмоляных эмульсий – в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (7,3–7,5) средах.

В-третьих, достоинством разработанных канифольных эмульсий в отличие от импортных аналогов является их универсальность, поскольку они оказывают высокое гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, изготовленные не только из первичных (целлюлозы) волокнистых полуфабрикатов, но и вторичных (макулатуры). Использование разработанных канифольных эмульсий (нейтральных и высокосмоляных) в отличие от импортных аналогов (нейтральных – ТМ, ЖМ, Мерсайз, Рехлима и др.; высокосмоляных – Sacocell-309, Marlos и др.) упрощает технологию гидрофобизации бумаги и картона.

В-четвертых, применение новых видов канифольных эмульсий для гидрофобизации бумаги и картона позволяет сместить процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Это свидетельствует о перспективности использования новых видов канифольных эмульсий на бумажных и картонных предприятиях для одновременного решения двух актуальных проблем – импортозамещение и ресурсосбережение.

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.; Н.В.Черная, д-р техн. наук, проф.;
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.;
С.А. Дашкевич, студ. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ВАРКИ И ПОРОДЫ ДРЕВЕСИНЫ НА КОМПОНЕНТНЫЕ СОСТАВЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАСС И ЧЕРНЫХ ЩЕЛОКОВ

Целлюлоза является первичным волокнистым полуфабрикатом, обладающим высокими физико-механическими свойствами. Различные ее виды применяют для изготовления широкого ассортимента бумаги и картона, отличающихся свойствами и областью применения. В отличие от вторичных волокнистых полуфабрикатов, к числу которых относится макулатура (13 марок), целлюлоза имеет однородный фракционный состав и обладает улучшенными бумагообразующими свойствами. Поэтому в технологии бумаги и картона большинство производителей бумажной и картонной продукции отдают предпочтение целлюлозе.

Разнообразие первичных волокнистых полуфабрикатов (целлюлозы небеленой, беленой, облагороженной и др.) обеспечивается, во-первых, химической переработкой различных пород древесины (хвойных и лиственных) и, во-вторых, применением разнообразных способов варки с использованием разных варочных растворов и технологий варки. В настоящее время целлюлозу получают по щелочным (сульфатным и натронным) и кислотным (сульфитным, бисульфитным, моносулфитным и т. д.) способам. Способы химической переработки древесины в целом и полученной из нее щепы в частности существенно отличаются по составу варочных растворов и условиями, обеспечивающими протекание основных химических реакций, к числу которых относится процесс делигнификации. Поэтому конечными продуктами любого способа варки являются целлюлозная масса и черный щелок.

Целлюлозная масса относится к целевым продуктам, а черный щелок – к побочным. Целлюлозу используют в технологии бумаги и картона в качестве первичного волокнистого полуфабриката, а черный щелок перерабатывают и получают на его основе разнообразные ценные продукты, используемые в различных отраслях народного хозяйства. Целлюлозу сульфатную (небеленую и беленую) и бисульфитную (небеленую) производят в Республике Беларусь на единственном предприятии – ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат». Предприятие ориентировано на химическую переработку древесины хвойных и лиственных пород преимущественно по сульфатному способу. Товарная целлюлоза формируется из целлюлозной массы на

пресспате в листы и после их разрезания упаковывается в кипы массой по 200–250 кг. Упакованную листовую целлюлозу направляют на бумажные и картонные предприятия для последующего изготовления из нее разнообразных видов бумажной и картонной продукции.

Крупнотоннажное производство отечественной целлюлозы сульфатной (400 тыс. т/год) позволяет решить для бумажных и картонных предприятий Республики Беларусь актуальную проблему – импортозамещение. При этом предприятие-производитель экспортирует часть целлюлозы в страны ближнего и дальнего зарубежья.

Нерешенной актуальной проблемой является проблема, связанная с комплексной переработкой побочного продукта (черного щелока), образующегося в условиях ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат». Черный щелок содержит талловое масло (20 тыс. т/год), в котором присутствует около 40% талловой канифоли.

Черный щелок является побочным продуктом и содержит комплекс ценных продуктов (лигнин, талловое масло (содержит смоляные кислоты), полисахариды, глюкоманнан, ксилан и другие соединения).

Современные способы переработки таллового масла позволяют получать талловую канифоль [1], в которой основными компонентами являются различные виды смоляных кислот. Последние используют для получения на их основе гидрофобизирующих веществ, являющихся обязательным компонентом бумажных масс и используемых в технологии клееных видов бумаги и картона. Особое значение имеют смоляные кислоты, получаемые из побочного продукта сульфатцеллюлозного производства (черного щелока) и широко используемые для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в немодифицированном или модифицированном виде. Полученные бумажные массы используют для изготовления широкого ассортимента бумаги и картона, отличающихся гидрофобностью, физико-химическими свойствами и областью применения. Научный и практический интерес представляют данные о составах целлюлозных масс и черных щелоков в зависимости от породы древесины (хвойной, лиственной или их смеси) и используемых способов ее химической переработки. Вид полученной целлюлозы (сульфитной, сульфатной и др.) зависит от составов варочных растворов и технологии их применения по установленным графикам варки.

Цель исследования – оценить возможность получения отечественной талловой канифоли путем комплексной переработки побочного продукта (черного щелока), образующегося в условиях ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат», на основе изучения влияния способов варки и породы древесины на компонентные составы целлюлозных масс и черных щелоков.

Исследования проводили в рамках ГБ 21-118 (НИР 2/2) «Физи-

ко-химические закономерности получения новых нейтральных и высоко-смоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» по заданию 4.1 «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влагопрочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Лесохимия-2», 2021–2025 гг.) Сравнение способов получения целлюлозы при химической переработке хвойных (х) и лиственных (л) пород древесины приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение способов получения целлюлозы при химической переработке хвойных (х) и лиственных (л) пород древесины

Способ получения целлюлозы	Условия варки					Выход целлюлозы, %
	рН процесса	Активный катион	Активный анион	Температура, °С	Время, ч	
Натронная варка (х и л)	11–14	Na ⁺	OH ⁻	155–175	2–5	50–70
Сульфатная варка (х и л)	11–14	Na ⁺	OH ⁻ , SH ⁻	155–175	1–3	45–55
Сульфитная варка (х)	1–3	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻	125–145	3–7	45–55
Бисульфитная варка (х)	3–5	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	HSO ₃ ⁻	150–170	1–3	50–65
Сульфитно-моносульфитная варка (х): стадия 1	1–3	Na ⁺ , Na ⁺	HSO ₃ ⁻	135–145	2–6	50–60
стадия 2	6–8			SO ₃ ²⁻	125–140	
Сульфитно-моносульфитно-натронная варка (х): стадия 1	1–3	Na ⁺	HSO ₃ ⁻	120–140	2–3	30–45
стадия 2	6–8	Na ⁺	SO ₃ ²⁻	135–145	3–5	
стадия 3	11–14	Na ⁺	OH ⁻	160–180	2–3	
Моносульфитная варка (х)	6–8	Na ⁺ , NH ₄ ⁺	SO ₃ ²⁻	140–150	1–3	75–90
Натронно-моносульфитная варка (х): стадия 1	11–14	Na ⁺	OH ⁻	150–160	3–5	45–60
стадия 2	6–8	Na ⁺	SO ₃ ²⁻	135–145	2–4	

Из таблицы 1 видно, что получение целлюлозы зависит от рН протекающего процесса делигнификации, присутствия в варочном растворе активных катионов и анионов и графика варки (температуры и продолжительности химической переработки древесины). При этом во всех случаях образуется черный щелок, цвет которому придает присутствующий лигнин.

Сравнение сульфитной и сульфатной варок хвойных и лиственных пород древесины по выходу целлюлозных масс и их компонентным составам представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Выход и компонентный состав целлюлозных масс в зависимости от способа варки и породы древесины

Наименование компонента	Сульфитная варка		Сульфатная варка	
	порода древесины			
	хвойная	лиственная	хвойная	лиственная
Общий выход, %	52,0–55,0	49,0–53,0	48,0–50,0	54,0–58,0
в том числе, %:				
– целлюлоза	41,0–41,5	40,0–43,0	35,5–36,0	34,0–36,0
– глюкоманнан	5,0–5,5	1,0–1,6	4,0–4,6	1,0–1,7
– ксилан	4,0–4,2	5,0–5,4	5,0–5,4	16,0–16,3
– лигнин	1,5–2,0	2,0–2,7	3,0–3,2	2,5–3,2
– экстрактивные вещества	0,5–0,8	1,0–1,3	0,5–0,8	0,5–0,8

Из таблицы 2 видно, что компонентный состав целлюлозных масс, полученных путем химической переработки хвойных и лиственных пород древесины по сульфитному и сульфатному способам, является идентичным. Отличие состоит в количественном содержании присутствующих компонентов.

Группу щелочных способов получения целлюлозы образуют натронный, сульфатный и щелочно-сульфитный способы, а также известково-молочный, применяемый только для обработки соломы, и ряд специфически употребляемых способов, в которых используются некоторые органические основания (тетраэтиламмоний, моноэтаноламин и др.) или спирты (этиловые, бутиловые, глицерин) в присутствии щелочи. Натронный способ позволяет перерабатывать на целлюлозу и полуцеллюлозу любые древесные породы и однолетние растения. При натронном способе используется в качестве реагента раствор едкого натра NaOH. Натронный способ в настоящее время применяется для переработки преимущественно лиственных пород древесины. При сульфатном способе варки активным реагентом является смесь едкого натра NaOH и сульфида натрия Na₂S. В настоящее время этот способ самый распространенный из всех промышленных способов получения целлюлозы. Сульфатным способом, как и натронным, можно перерабатывать любые древесные породы и растения.

По всем показателям механической прочности сульфатная целлюлоза превосходит сульфитную той же степени провара, полученную из той же древесины. Жесткая сульфатная целлюлоза, полученная из хвойных пород древесины, за свою чрезвычайно высокую механическую прочность (разрывная длина 11 000–14 000 м, сопротивление продавливанию 680–780 кПа) получила название крафт-целлюлозы.

По сравнению с сульфитной сульфатная целлюлоза содержит

больше пентозанов, значительно меньше смол и жиров, несколько больше альфа-целлюлозы и имеет несколько меньшую среднюю степень полимеризации и вязкость растворов. Сульфатная целлюлоза труднее отбеливается и труднее размалывается, но легче проклеивается, чем сульфитная, и характеризуется более высокой термостойкостью и долговечностью. Однако выход сульфатной целлюлозы из древесины при варке до одинаковой степени провара оказывается на 3–4% ниже, чем сульфитной, и это обстоятельство является существенным недостатком способа. С целью повышения выхода целлюлозы используют различные модификации сульфатного способа, в том числе полисульфидный, получивший широкое промышленное применение.

Известно [1], что в зависимости от степени делигнификации на 1 т целлюлозы образуется 7–12 м³ черного щелока. При этом массовая доля сухих веществ перед его выпариванием составляет 10–15%. Черный щелок имеет следующие свойства: плотность – 1,05–1,10 г/м³, температуру кипения – 101 °С и вязкость – 1,52–10⁻³ Па·с.

Анализ многочисленных литературных источников свидетельствует о том, что компонентный состав черных щелоков, образующихся при различных способах варки целлюлозы, является идентичным. Отличие состоит в количественном содержании присутствующих компонентов. Черный щелок, как видно из таблицы 3, содержит органические и неорганические соединения, на долю которых приходится 78,0 и 22,0 % соответственно.

Основными органическими компонентами являются лигнин, смоляные кислоты, жиры, продукты разрушения поли- и моносахаридов, фенолы, органические кислоты (гликолевая, молочная, муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая β-глюкозосахаридовая, α-гидроксимасляная, и пр.) и сераорганические соединения. Смоляные кислоты получают по известной технологии [1]. Сначала от черного щелока отделяют сырое сульфатное мыло путем его отстаивания. Оно всплывает. В сыром сульфатном мыле присутствуют смоляные и жирные кислоты в виде мыла. Затем сырое сульфатное мыло обрабатывают серной кислотой. Образовавшееся талловое масло подвергают перегонке в вакууме, в результате чего получают три вида фракций, в каждой из которых присутствуют следующие соединения: 1) смесь смоляных кислот, представляющих собой талловую канифоль; 2) смесь высших жирных кислот (талловые жирные кислоты); 3) кубовый остаток (талловый пек).

Таблица 3 – Состав черного щелока после отделения сульфатного мыла

Компонент	Содержание, %
Органические соединения	78,0
Лигнин	37,5
Сахарные кислоты	22,6
Алифатические кислоты	14,4
Смоляные кислоты и жиры	0,5
Полисахариды	3,0
Неорганические соединения	22,0
Гидроксид натрия	2,4
Гидросульфид натрия	3,6
Карбонаты натрия и калия	9,2
Сульфат натрия	4,8
Прочие соли натрия	1,0
Прочие соединения	0,2
Итого	100,0

Расчеты, проведенные для действующего производства в условиях ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат», свидетельствуют о том, что из сырого сульфатного мыла, отделенного от черного щелока методом отстаивания, можно ежегодно получать около 20 тыс. т таллового масла. После его ректификации возможно образование качественной талловой канифоли в количестве 4–8 тыс. т. Это имеет важное практическое значение для Республики Беларусь с целью решения такой актуальной проблемы, как импортозамещение.

Таким образом, показана практическая целесообразность получения отечественной талловой канифоли на основе побочного продукта (черного щелока), образующегося в условиях действующего производства ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат» при получении целлюлозы сульфатной из хвойных или из смеси хвойных и лиственных пород древесины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология производства щелочной целлюлозы. В 2 ч. Ч. 1 : учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология переработки древесины» по специальности «Химическая технология переработки древесины». – Минск : БГТУ, 2015. – 268 с.

Е.П. Шишаков, канд. техн. наук., вед. науч. сотр.;
И.В. Николайчик, канд. техн. наук., ст. преп.;
А.С. Гордейко канд. техн. наук., доц.
(БГТУ, г. Минск)

НОВЫЕ УПРОЧНЯЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ БУМАГИ

Бумага и разнообразные изделия из бумаги широко и прочно вошли в наш быт и различные отрасли народного хозяйства. По ряду потребительских свойств изделия из бумаги не уступают изделиям из металла, стекла и полимеров. В отличие от полимеров бумага легко подвергается биологической деструкции и при этом не вызывает заметного отрицательного влияния на окружающую среду. Несомненным преимуществом бумаги является то, что использованные бумажные изделия могут многократно перерабатываться, при этом степень использования вторичного сырья может достигать до 95–98 %.

Однако, в процессе переработки бумажных изделий происходит ухудшения их качества, поверхность целлюлозных волокон загрязняется, а сами волокна измельчаются. С увеличением количества циклов повторного использования качество вторичного сырья закономерно снижается. Для компенсации ухудшения качества вторичного сырья (макулатуры) в бумажную массу вводят упрочняющие добавки. Упрочняющие добавки могут быть как синтетическими, так и изготовленными на природной основе. В последние годы в качестве упрочняющей добавки широкое применение нашел катионный крахмал. Использование катионного крахмала в количестве 4–10 кг на 1 тонну бумаги позволяет повысить показатели ее прочности на 5–20 % при использовании макулатуры и на 15–30 % при использовании целлюлозы. Однако, наряду с положительными свойствами, катионный крахмал имеет и ряд недостатков. Основными недостатками катионного крахмала являются следующие: необходимость специального оборудования для приготовления крахмального клейстера; высокая вязкость крахмального клейстера, что вызывает необходимость работы с низкими концентрациями крахмала и соответственно с большим расходом пара на заваривание крахмала; дополнительные трудовые затраты на обслуживание оборудования; биологическое загрязнение оборудования и коммуникаций. Крахмалы являются прекрасной питательной средой для очень многих микроорганизмов, в том числе и слизиобразующих. В процессе нарастания биомассы на стенках оборудования происходит отрыв сгустков слизи и ее унос потоком обо-

ротной воды. Оторвавшиеся сгустки слизи попадают на сеточный стол и горячие цилиндры бумагоделательной машины (БДМ). Это приводит к образованию дыр в бумажном полотне и его обрыву. По наблюдению авторов статьи простой БДМ из-за обрыва бумажного полотна могут достигать 25–30 % рабочего времени, что приводит к огромным экономическим потерям. Кроме того, в последнее время резко ухудшилось снабжение предприятий импортными реагентами, в частности 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмонием, необходимым для производства катионного крахмала.

В силу указанных причин синтез и разработка технологии получения новых упрочняющих добавок, не уступающих по эффективности катионному крахмалу, и производимых из доступного сырья имеет важное практическое значение при производстве высококачественных видов бумаги.

На кафедре химической переработки древесины проводятся научно-исследовательские работы по синтезу новых добавок, способных заменить катионный крахмал в технологии бумаги.

В качестве исходного сырья для синтеза использовались следующие реагенты: карбамид, карбамидоформальдегидный концентрат, декстрин, моноэтаноламин, диэтаноламин, капролактан, глиоксаль. Все эти реагенты производятся в Республике Беларусь или в Российской Федерации, то есть являются доступным сырьем. В результате проведения нескольких серий экспериментов были синтезированы и испытаны ряд веществ полимерной природы, получивших условные названия DS-1, DS-2, DS-3, DS-4. На основании вида используемых реагентов, соотношения компонентов, условий проведения реакции синтеза можно полагать, что полученные вещества имеют в своем составе следующие основные структурные фрагменты (рисунки 1–4). Из приведенных структурных фрагментов макромолекул видно, что полученные вещества имеют значительное количество полярных функциональных групп, способных образовывать водородные связи с полярными молекулами целлюлозы, что предопределяет их упрочняющее действие.

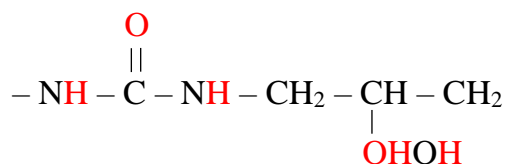


Рисунок 1 – Основной структурный фрагмент добавки DS-1

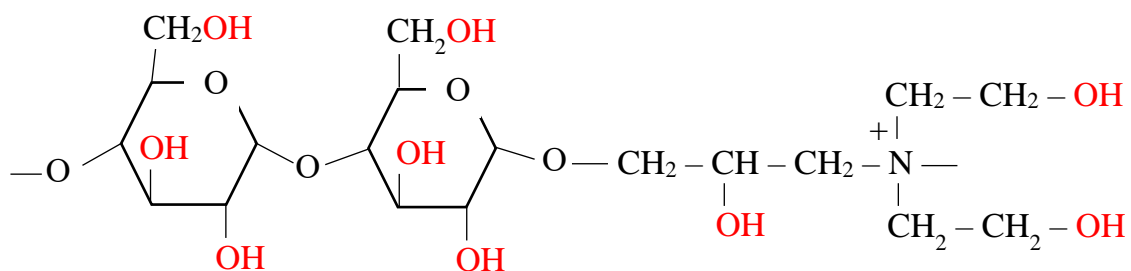


Рисунок 2 – Основной структурный фрагмент добавки DS-2

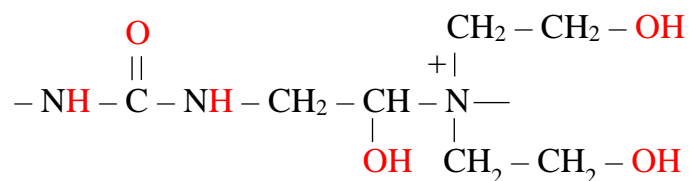


Рисунок 3 – Основной структурный фрагмент добавки DS-3

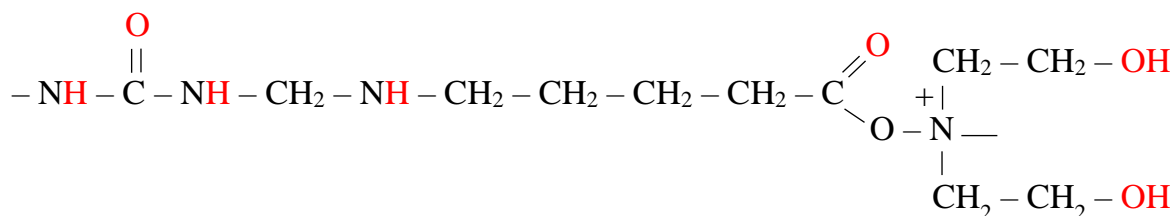


Рисунок 4 – Основной структурный фрагмент добавки DS-4

В тоже время нерегулярное строение и наличие полярных групп обеспечивает хорошую растворимость полученных веществ в воде. Благодаря наличию в молекулах полимеров амидо- и аминогрупп, в том числе третичных и четвертичных, придает им положительный заряд и обеспечивает адсорбцию на отрицательно заряженных молекулах целлюлозы. Также благодаря относительно невысокой молекулярной массе, полученные вещества имеют невысокую вязкость растворов и, в отличие от крахмала, не склонны к ретроградации. Свойства водных растворов упрочняющих добавок при различных концентрациях приведены в таблице.

Таблица 1 – Свойства водных растворов упрочняющих добавок

Вид добавки	Концентрация раствора, %					
	5		10		20	
	условная вязкость, с	pH	условная вязкость, с	pH	условная вязкость, с	pH
Катионный крахмал	85	7,6	350	7,7	гель	7,8
DS-1	14	8,1	16	8,2	20	8,2
DS-2	18	7,6	22	7,7	28	7,7
DS-3	15	7,8	18	7,8	22	7,9
DS-4	14	7,9	16	7,9	18	8,0

Из данных приведенных в таблице видно, что 10–20 % водные растворы упрочняющих добавок имеют низкую вязкость, что позволяет получать и использовать их в концентрированном виде в качестве упрочняющей добавки при производстве бумаги.

В качестве волокнистого сырья для изготовления лабораторных образцов бумаги использовали макулатуру марки МС–6Б, а также целлюлозу сульфатную хвойную беленую. Размол волокнистой суспензии проводили до достижения степени помола 45–50 °ШР (Шоппер–Риглера). В размолотую массу вводили упрочняющую добавку в количестве 0,2–10 г сухого вещества добавки на 1 кг волокна. Для проклейки бумаги вводили дисперсию алкилкитендимеров (АКД) из расчета 5 г товарного продукта на 1 кг целлюлозного материала. Изготовление образцов бумаги проводили на листоотливном аппарате «Rapid Ketten». Полученные образцы бумаги кондиционировали в условиях лаборатории в течение 1 сут. По истечении указанного времени проводили испытания бумаги по следующим показателям: разрушающее усилие в сухом состоянии, разрушающее усилие во влажном состоянии, впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб30 и Кобб60).

На рисунке 5 показано изменение прочности на разрыв в сухом состоянии образцов бумаги, изготовленных из макулатуры, при введение следующих упрочняющих добавок: DS-2, DS-3 и катионного крахмала.

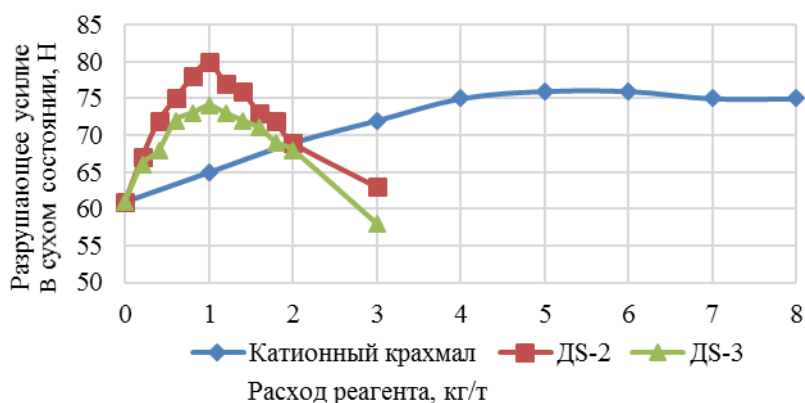


Рисунок 5 – Влияние добавок на прочность бумаги

При введении катионного крахмала в количестве 1–6 г/кг (кг/т) прочность бумаги увеличивается от 60 до 76 Н, т.е. на 27 %. При дальнейшем увеличении расхода крахмала разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги не изменяются. Полученная закономерность подтверждается практическим опытом работы промышленных предприятий.

Совершенно по-другому ведут себя добавки, которые были син-

тезированы на кафедре ХПД. При увеличении расхода добавки DS-2 до 1 кг/т бумаги наблюдается резкий рост прочности бумаги с 60 до 81 Н, т. е. на 35 %. Дальнейшее увеличение расхода добавки приводит к снижению показателя прочности бумаги. Особенно сильно это явление наблюдается при расходе 2–3 кг/т бумаги. Добавка DS-3 ведет себя аналогично, хотя и не так резко выражено. На рисунке 6 показано влияние исследуемых добавок на показатели проклейки образцов бумаги (впитываемости при одностороннем смачивании (Кобб₆₀)), изготовленных из макулатуры при расходе АКД в количестве 5кг/т.

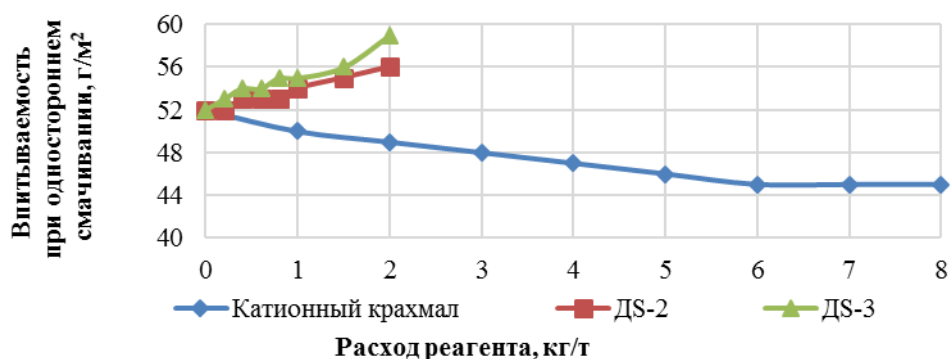


Рисунок 6 – Влияние добавок на проклейку бумаги

При введении катионного крахмала в количестве 1–8 г/кг (кг/т) впитываемость при одностороннем смачивании бумаги снижается (улучшается) от 52 до 46 г/ м², т.е на 13 %. Полученная закономерность подтверждается практическим опытом работы промышленных предприятий.

Совершенно по-другому ведут себя добавки, которые были синтезированы на кафедре ХПД. При использовании добавок DS-2 и DS-3 наблюдается некоторое ухудшение гидрофобности бумаги. Особенно сильно это явление наблюдается при дозировке 2–3 кг/т бумаги. Добавка DS-3 ведет себя аналогично, хотя и не так резко выражено.

При использовании целлюлозы полученные закономерности сохраняются.

Таким образом можно резюмировать, что новые синтезированные вещества обладают упрочняющим действием при изготовлении бумаги из первичного и вторичного волокнистого сырья. По своей эффективности новые добавки не уступают, а в ряде случаев превосходят катионный крахмал. При этом расход новых добавок по сухому веществу в 5–10 раз меньше.

Д.В. Кузёмкин, канд. техн. наук, доц.;
А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГПиНХ;
Е.В. Дубоделова, канд. техн. наук, доц.;
С.И. Шпак., канд. техн. наук, доц.;
А.А. Кожемяко, соискатель; А.В. Акимов, студ. (БГТУ, г. Минск);
А.Н. Гончар, зам. директора (СООО «СинерджиКом»)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМ ЛИГНИНОМ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ В ПЛИТНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Фенолоформальдегидные смолы (ФФС) в настоящее время получили наибольшее применение в деревообрабатывающей промышленности как один из компонентов связующего для производства таких плитных материалов, как плиты МДФ и фанера [1].

ФФС относятся к термореактивным полимерам и являются продуктами реакции поликонденсации фенола и формальдегида. Они бывают резольного и новолачного типов, причем в плитном производстве используются жидкие ФФС резольного типа. В настоящее время для успешного освоения новых рынков сбыта плитной продукции на основе ФФС необходимо строгое соблюдение требований нормативных актов в отношении их токсичности.

Решением этой проблемы может послужить создание новых видов смол и связующих на их основе с предварительным обоснованием протекающих при взаимодействии химических модификаторов с олигомерами химических процессов.

В результате проведенных ранее исследований была показана возможность синтеза малотоксичных ФФС с применением таких химических модификаторов, как дифенилолпропан, технические лигносульфонаты и ряда других химически активных веществ [2]. При этом наибольшего внимания заслуживают лигнинсодержащие модификаторы, являющиеся отходами химико-механической переработки древесины. В связи с этим для модификации в процессе синтеза ФФС была использована порошковая форма поликарбоксилатного лигнина (ПКЛ), свойства которого приведены в таблице 1.

Ранее в работе [3] по рецептурам, схожим с промышленными, были синтезированы ФФС, причем в процессе синтеза они подвергались модификации 20 %-ным водным раствором ПКЛ группы «S-Drill» с расходом 4% к массе абсолютно сухой смолы.

Таблица 1 – Химический состав и функциональные группы S-Drill™ BND

Наименование показателя	Значение
Молекулярная масса M_w , г/моль	3500–4000
Молекулярная масса M_n , г/моль	1400–1600
Полидисперсность	2,5
Метоксильные группы, %	Менее 10
Карбоксильные группы, %	2,5
Фенольные гидроксильные группы, ммоль/г	1,1
Алифатические гидроксильные группы, ммоль/г	0,3
Общее содержание гидроксильных групп, ммоль/г	3,9
Формальдегид	Отсутствует

С целью повышения технологичности синтеза ФФС в промышленных условиях целесообразным было провести в аналогичных условиях модификацию ФФС порошковым ПКЛ группы «S-Drill». В результате, с учетом приведенных в работе [3] условий, была получена ФФС, модифицированная ПКЛ в порошковой форме с влажностью 8,2 %. В качестве контроля в аналогичных условиях синтезировалась ФФС без использования модификатора. Показатели качества ФФС, определенные в соответствии с ГОСТ 20907-2016, приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, модифицирование ФФС в процессе синтеза ПКЛ в виде порошка, в сравнении с модифицированной 20 %-ным водным раствором ПКЛ ФФС, позволило на 5,8 % увеличить показатель предела прочности при скалывании по клеевому слою фанеры. При этом содержание свободного формальдегида в смоле возросло незначительно.

Таблица 2 – Показатели качества ФФС

Показатель	ФФС (контроль)	ФФС с добавкой ПКЛ в виде 20% р-ра	ФФС с добавкой ПКЛ в порошковой форме	По ГОСТ 20907-2016 для СФЖ-3013
Вязкость по ВЗ-4, с	20,6	123,3	72,0	40–130
Массовая доля сухого остатка, %	45,1	45,3	43,2	39–43
Массовая доля щёлочи, %	6,4	5,4	6,5	6,0–7,5
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,26	0,22	0,23	≤ 0,18
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,26	0,22	0,23	≤ 0,18
Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после кипячения в воде в течение 1ч, МПа	2,53	3,45	3,65	≥ 1,47

Таким образом, необходимо отметить, что за исключением показателя массовой доли свободного формальдегида, по всем остальным показателям модифицированная порошковым ПКЛ ФФС соответствует требованиям ГОСТ 20907-2016 для смолы СФЖ-3013, используемой в производстве фанеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиева, А.П. Перспективы получения фенолформальдегидных смол / А.П. Алиева. – Баку: Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева, 2021. – 24 с.

2. Шишаков Е.П., Куземкин Д.В., Юсевич А.И. Перспективные виды связующих для производства древесных композиционных материалов // Технология органических веществ: материалы 86-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. – Минск: БГТУ, 2022. – С. 18–22.

2. Кузёмкин Д.В., Юсевич А.И., Дубоделова Е.В., Шишаков Е.П., Акимов А.В., Гончар А.Н. Модифицирование поликарбоксилатным лигнином используемых в деревообработке синтетических смол // Технология органических веществ: материалы 86-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. – Минск: БГТУ, 2022. – С. 222–224.

УДК 674.815.031

И.А. Хмызов, канд. техн. наук, доц.;
Т.В. Халимонюк, магистрант
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОПЛИВНЫХ ГРАНУЛ НА ИХ РАВНОВЕСНУЮ СОРБЦИОННУЮ ВЛАЖНОСТЬ

В настоящее время в качестве топливного материала все чаще стали использоваться древесные пеллеты [1]. Партии пеллет большого объема достаточно часто доставляют морским и железнодорожным транспортом, в открытых негерметичных емкостях и упаковке, где в течение относительно продолжительного времени пеллеты могут сорбировать влагу из воздуха, что приводит к снижению их потребительских свойств. При хранении пеллет и в процессе технологической выдержки в течение определенного времени в бункерах котлов при сжигании, пеллеты также могут сорбировать влагу из воздуха. Увлажнен-

ные пеллеты имеют пониженные значения показателей качества, в первую очередь теплотворную способность и прочность.

Сорбционная влажность пеллет характеризует их способность поглощать влагу (пары воды) из окружающего воздуха. Численно сорбционная равновесная влажность равна влажности пеллет после окончания процесса поглощения ими влаги (паров воды) и в значительной мере определяет сохранение значений показателей качества, полученными непосредственно после изготовления, в процессе их эксплуатации. Для решения задачи снижения равновесной сорбционной влажности нами была исследована возможность обработки поверхности пеллет непосредственно после их производства парафиновой эмульсией (ПЭ). Цель обработки – предотвращение увеличения влажности пеллет при транспортировке в неблагоприятных условиях и, как минимум, не снижение механической прочности пеллет, характеризующее содержанием мелкой фракции в пеллетах непосредственно у потребителя.

В качестве исходного сырья использовали пеллеты из хвойных смешанных пород древесины (лиственных и хвойных) из окоренной древесины. Для гидрофобизации поверхности древесных гранул использовали ПЭ ОАО «Завод горного воска» (Республика Беларусь, г.п. Свислочь), соответствующую ТУ ВУ 600125053.072-2014 (таблица 1). Эта эмульсия традиционно применяется в производстве древесностружечных плит и плит МДФ. Для нанесения ПЭ на поверхность пеллет применялось пневматическое распыление. Анализ вибрационной устойчивости пеллет выполняли на просеивающей машине HAVER EML 200 digital plus.

Таблица 1 – Свойства парафиновой эмульсии

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	жидкость от белого до бежевого цвета
Плотность, при 20 °С, кг/м ³	910,0–950,0
Содержание сухой массы, %	58–62
Водородный показатель (рН)	8,8–9,8

Параметры механического воздействия на пеллеты составляли: время вибрации 15 мин; амплитуда колебаний сит 3 мм. Оценка сорбционного увлажнения заключалась в определении массы влаги, адсорбированной пеллетами после обработки их поверхности ПЭ с максимально допустимым по расходом добавки, наносимой на поверхность, 0,2% (в соответствии с ISO 17225-2:2021(E)). Сорбционное увлажнение рассчитывалось как прирост массы навески пеллет после выдержки в течении 2-ух суток на открытом воздухе при относитель-

ной влажности воздуха 95%.

Проведенные исследования показали, что обработка пеллет ПЭ позволяет снизить сорбционное увлажнение. В результате выдержки при повышенной влажности прирост массы контрольного образца пеллет составил 18,3%, а с для образцов с парафинированной поверхностью – 9,2%. Результаты определения механической прочности пеллет путем оценки их виброустойчивости для образцов без обработки поверхности и с обработкой ПЭ с расходом 0,2% приведены в таблице 2.

Из полученных результатов следует, что при обработке пеллет ПЭ устойчивость к вибрации существенно увеличивается. Содержание фракции 3,15/–, характеризующей долю некондиционной фракции пеллет в соответствии с ISO 17225-2:2021(E), составило 1,54% для не парафинированных пеллет, тогда как для парафинированных – 0,44%. Это существенно ниже и обеспечивает меньшую пылимость и разрушение пеллет при их различного рода перемещениях от цеха-производителя до потребителя и в процессе сжигания

Таблица 2 – Виброустойчивость пеллет

Фракция пеллет	Доля фракции, %, для пеллет	
	Без обработки ПЭ	Обработка ПЭ, 0,2%
-/5	98,46	99,56
5/3,15	0,21	0,15
3,15/2	0,07	0,00
2/1	0,14	0,07
1/0,5	0,42	0,07
0,5/0,25	0,35	0,07
0,25/-	0,35	0,07
3,15/-	1,54	0,44

Учитывая, что ПЭ содержит в себе влагу, и она привносится в пеллеты при их обработке, возникает необходимость удаления избыточной влаги, например, путем подсушивания пеллет после нанесения ПЭ. Для исследования процесса сушки пеллет после обработки ПЭ их помещали на сетчатый поддон с размерами отверстий сита 1x1 мм монослоем. Создавали восходящий поток горячего воздуха скоростью 0,5 м/с температурой 90оС, проходящий через поддон с пеллетами. Результаты определения потери массы навески парафинированных пеллет за счет испарения влаги приведены на рисунке 1.

Расчеты показывают, что при расходе парафина 0,2% к массе пеллет и концентрации ПЭ 59% дополнительное увлажнение составляет $y = 0,14\%$. Такое количество влаги удаляется достаточно быстро – за 12-14 сек.

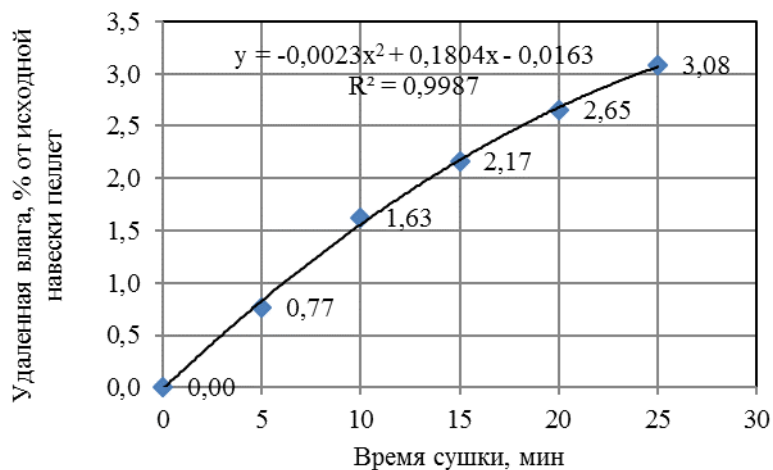


Рисунок 1 – Динамика сушки пеллет

Технологический процесс производства пеллет с парафинированной поверхностью реализуется следующим образом (рисунок 2). Упаковки пеллет 1 погрузчиком 2 загружаются в загрузочную воронку 3. В загрузочную воронку пеллеты могут поступать непосредственно и основной линии производства – из охладителя пеллет.

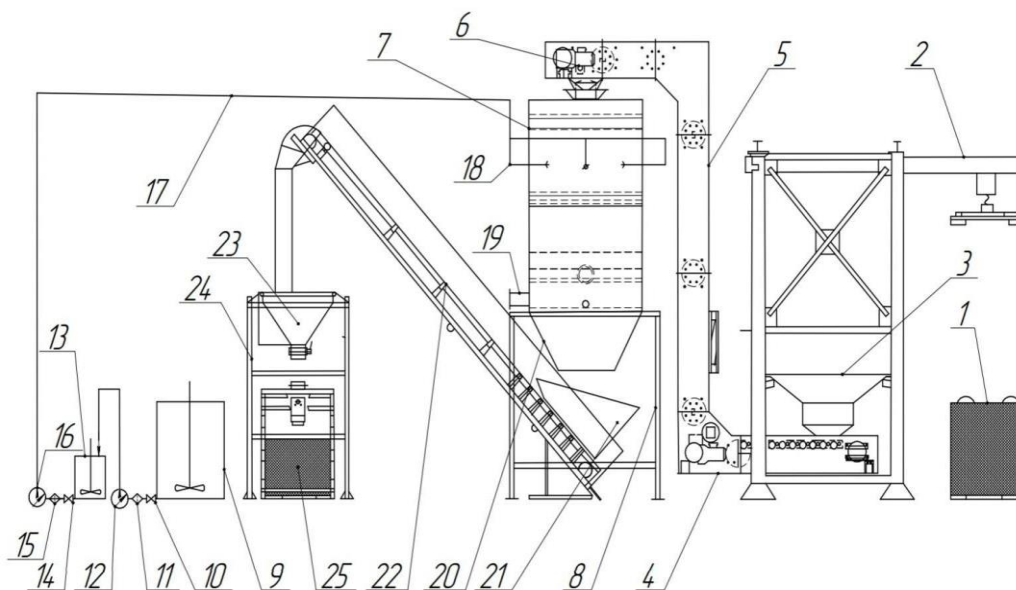


Рисунок 2 – Технологическая схема парафинирования поверхности пеллет

Конвейеры 4, 6 непрерывно дозируют пеллеты в устройство для модификации поверхности пеллет – парафинатор 7, смонтированный на опорной раме 8. По трубопроводу 17 из емкости хранения 9 и расходной емкости 13 через вентили 10 и 14, фильтры 11 и 15 насосами 12 и 16 в парафинатор 7 подается ПЭ. Распыление ПЭ производится специальными форсунками 18 в парафинаторе 8. Создается аэрозоль

парафиновой эмульсии, через которую проходит ниспадающий распределенный поток пеллет. Через патрубок 19 в модификатор подается подогретый воздух для удаления с поверхности пеллет влаги, принесенной с эмульсией гидрофобизатора. Температура воздуха нагревается до 90°C. Из парафинатора пеллеты выгружаются через разгрузочную коническую часть 20 в воронку 21 наклонного скребкового конвейера 22, откуда попадают в воронку 23 на узел упаковки 24, 25.

Разработанная технологическая схема универсальна и может дополнить любое существующее производство пеллет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топливные гранулы на основе лиственной древесины: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 05 «Химическая технология переработки древесины» / Т.В. Соловьева, И.А. Хмызов, Н.А. Герман. – Минск: БГТУ, 2018. – 86 с.

УДК 331.45:63

В.Н. Босак, д-р с.-х. наук, проф.;
А.Е. Кондраль, канд. техн. наук, доц. (БГСХА, г. Горки);
А.В. Домненкова, канд. с.-х. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

ПРАВИЛА ПО ОХРАНЕ ТРУДА: НОВОЕ В ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВЕ

Для предотвращения травматизма и профессиональных заболеваний на производстве предусмотрен целый комплекс организационно-технических мероприятий, среди которых значимое место занимает разработка соответствующих нормативных правовых актов по охране труда и пожарной безопасности [1–9].

В Республике Беларусь вступили в силу новые межотраслевые «Правила по охране труда»: постановление Министерства труда и социальной защиты Республики Беларусь от 1 июля 2021 г. № 53.

Принятые и вступившие в силу «Правила по охране труда» содержат следующие главы:

- глава 1 «Общие положения»;
- глава 2 «Организация работы по охране труда»;
- глава 3 «Требования к территории организации»;
- глава 4 «Требования к зданиям, сооружениям и помещениям»;
- глава 5 «Санитарно-бытовое обслуживание работающих»;
- глава 6 «Требования к системам отопления, вентиляции и кондиционирования»;

глава 7 «Требование к производственным процессам. Выполнение работ с повышенной опасностью»;

глава 8 «Требования при эксплуатации оборудования и организации рабочих мест»;

глава 9 «Требования при выполнении слесарных, слесарно-сборочных и столярных работ, выполняемых вручную»;

глава 10 «Требования при работе с ручной пневматической машиной, ручным электромеханическим инструментом, переносными электрическими светильниками, разделительными трансформаторами»;

глава 11 «Эксплуатация транспортных средств»;

глава 12 «Требования к погрузочно-разгрузочным и складским работам»;

глава 13 «Требования при работе с химическими веществами»;

глава 14 «Электробезопасность»;

глава 15 «Обеспечение средствами индивидуальной защиты, смывающими и обезвреживающими средствами».

Таким образом, разработка нормативного правового обеспечения в области охраны труда и выполнение требований, изложенных в законодательных актах, относятся к приоритетным мерам по предотвращению травматизма и профессиональных заболеваний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бараш, В.П. Страты ад траўматызму і іх прафілактыка на вытворчасці / В.П. Бараш, В.М. Босак // Обеспечение безопасности жизнедеятельности на современном этапе развития общества. – Горки: БГСХА, 2023. – С. 6–8.

2. Босак, В.Н. Изменения в законодательстве о пожарной безопасности в Республике Беларусь / В.Н. Босак, А.Е. Кондраль // Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции. – Минск: БГАТУ, 2023. – С. 135–137.

3. Босак, В.Н. Новое в законодательстве о внештатных пожарных формированиях / В.Н. Босак, А.Е. Кондраль // Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции. – Минск: БГАТУ, 2021. – С. 168–170.

4. Босак, В.Н. Нормативное обеспечение охраны труда в сельском хозяйстве Республики Беларусь / В.Н. Босак // Трансформация промышленной безопасности и охраны труда на производстве. – Орел: Орловский ГАУ, 2022. – С. 7–11.

5. Босак, В.Н. Совершенствование законодательства по охране труда и пожарной безопасности в АПК Республики Беларусь /

В.Н. Босак // Инновационные решения в технологиях и механизации сельскохозяйственного производства. – 2023. – Вып. 8. – С. 7–9.

6. Босак, В.Н. Охрана труда в сельском хозяйстве: изменения в законодательстве / В.Н. Босак // Вестник БГСХА. – 2022. – № 4. – С. 180–181.

7. Босак, В.Н. Пожарная безопасность в сельском хозяйстве: изменения в законодательстве / В.Н. Босак // Вестник БГСХА. – 2023. – № 1. – С. 182–183.

8. Кондраль, А.Е. Обеспечение охраны труда при выполнении строительных работ / А.Е. Кондраль, В.Н. Босак // Инновационные решения в технологиях и механизации сельскохозяйственного производства. – 2023. – Вып. 8. – С. 97–99.

9. Сачыўка, А.В. Патрабаванні аховы працы да пасляўборачнай апрацоўкі прадукцыі раслінаводства / А.В. Сачыўка, В.М. Босак // Обеспечение безопасности жизнедеятельности на современном этапе развития общества. – Горки: БГСХА, 2023. – С. 93–95.

УДК 614.841.345:63

В.М. Босак, д-р с.-г. навук, праф.;

Т.У. Сачыўка, канд. с.-х. навук, дац. (БДСГА, г. Горкі);

А.У. Дамнянкова, канд. с.-х. навук, дац. (БДТУ, г. Мінск)

НОВЫЯ ПРАВИЛЫ ПАЖАРНАЙ БЯСПЕКІ Ў ПРЫВАТНАЙ ГАСПАДАРЦЫ

У Рэспубліцы Беларусь штогод узнікае каля 10 тыс. пажараў і аварый, што вядзе да значных страт у розных галінах эканомікі нашай краіны [1–15].

У значнай ступені забяспячэнню пажарнай бяспекі садзейнічае распрацоўка адпаведнага заканадаўства ў сферы пажарнай бяспекі. Аснову заканадаўства па пажарнай бяспецы на Беларусі складаюць:

– Закон Рэспублікі Беларусь ад 15 чэрвеня 1993 г. № 2403-ХІІ “Аб пажарнай бяспецы” са змян.і дад.

– Дэкрэт Прэзідэнта Рэспублікі Беларусь ад 23 лістапада 2017 г. № 7 “Аб развіцці прадпрымальніцтва” (Дадатак “Агульныя патрабаванні пажарнай бяспекі да ўтрымання і эксплуатацыі капітальных будынкаў і збудаванняў, ізалявання памяшканняў і другіх аб’ектаў, якія належаць суб’ектам гаспадарання”) [10].

Савет Міністраў і Міністэрства па надзвычайных сітуацыях Рэспублікі Беларусь з мэтай выканання дадзеных заканадаўчых актаў прынялі шэраг пастановаў, якія тычацца пажарнай бяспекі [16–19].

Для патрэб прыватнай гаспадаркі МНС Рэспублікі Беларусь прынята адпаведная пастанова ад 25.03.2020 № 13 “Правілы пажарнай бяспекі для жылых дамоў, будынкаў і збудаванняў, якія размешчаны на прыдамавой тэрыторыі, садовых домікаў, гаспадарчых будынкаў і збудаванняў, якія размешчаны на зямельным участку, які нададзены для вядзення калектыўнага садоўніцтва, лецішчаў (дач), гаспадарчых будынкаў і збудаванняў, якія размешчаны на зямельным участку, які нададзены для дачнага будаўніцтва”.

Дадзеная пастанова ўтрымлівае наступныя асноўныя раздзелы:

– абавязкі кіраўнікоў арганізацый, удзельнікаў сумеснага дамавалодання для кіравання агульнай маёмасцю непасрэдна ўдзельнікамі сумеснага валодання і грамадзян;

– патрабаванні да ўтрымання прыдамавой тэрыторыі і зямельных участкаў, якія нададзены для вядзення калектыўнага садоўніцтва ці дачнага будаўніцтва;

– патрабаванні да ўтрымання будынкаў, збудаванняў і памяшканняў;

– патрабаванні да гаражоў;

– патрабаванні да эксплуатацыі электраабсталявання;

– патрабаванні да эксплуатацыі цеплагенерыруючых апаратаў і ацяпляльных прыбораў, печак;

– патрабаванні да правядзення агнявых работ.

Выкананне дадзеных правілаў дазволіць забяспечыць пажарную бяспеку ў прыватнай гаспадарцы.

ЛІТАРАТУРА

1. Босак, В.Н. Обеспечение пожарной безопасности на объектах АПК Республики Беларусь / В.Н. Босак, М.С. Петроченко // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. – Минск: КИИ, 2015. – С. 58.

2. Домненкова, А.В. Особенности использования древесного топлива с учетом радиационного фактора / А.В. Домненкова, Е.В. Сермакшева, В.Н. Босак // Система управления экологической безопасностью. – Екатеринбург: УрФУ, 2017. – С. 208–211.

3. Кошман, А.И. Особенности ликвидации лесных пожаров / А.И. Кошман, В.Н. Босак // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. – Минск: КИИ, 2014. – С. 164.

4. Кошман, А.И. Требования пожарной безопасности в лесном хозяйстве / А.И. Кошман, В.Н. Босак // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. – Минск: КИИ, 2013. – С. 173.

5. Лесные пожары в Беларуси: материальный ущерб и опасные факторы пожара / А.К. Гармаза [и др.] // Труды БГТУ. Серия 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. – 2017. – № 2. – С. 322–327.

6. Натынчик, Т.Г. Параметры молниезащиты комбикормового цеха / Т.Г. Натынчик, В.Н. Босак // Предупреждение и ликвидация чрезвычайных ситуаций. – Минск: Промбытсервис, 2013. – С. 101–103.

7. Пенязь, С.А. Обеспечение пожарной безопасности на линиях по доработке семян / С.А. Пенязь, В.Н. Босак // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. – Минск: КИИ, 2016. – С. 83–84.

8. Первичные и технические средства тушения пожаров / В.Н. Босак [и др.]. – Горки: БГСХА, 2019. – 30 с.

9. Перетрухин, В.В. Проблемы использования древесного топлива из зон радиоактивного загрязнения / В.В. Перетрухин, Г.А. Чернушевич, В.Н. Босак // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2015. – С. 35.

10. Пожарная безопасность в сельском хозяйстве / В.Н. Босак [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2019. – 209 с.

11. Поступление радионуклидов в растения и опасность их распространения при тушении лесных пожаров в зонах радиоактивного загрязнения / И.Т. Ермак [и др.] // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2017. – С. 23.

12. Сачивко, И.Д. Обеспечение пожарной безопасности при лесных пожарах / И.Д. Сачивко, В.Н. Босак // Обеспечение безопасности жизнедеятельности: проблемы и перспективы. – Минск: КИИ, 2016. – С. 91–92.

13. Сулейменов, Н.М. Состав и пожароопасность рудничных газов / Н.М. Сулейменов, Ш.К. Шапалов, В.Н. Босак // Инновационные решения в технологиях и механизации сельскохозяйственного производства. – 2021. – Вып. 6. – С. 50–53.

14. Швецкова, С.И. Тушение пожаров на складах агрохимикатов и удобрений / С.И. Швецкова, В.Н. Босак // Обеспечение безопасности жизнедеятельности на современном этапе развития общества. – Горки: БГСХА, 2019. – С. 64–65.

15. Recognition of stages of emergence and development of the endogenous fire in coal mines / V.N. Bosak [et al.] // Bulletin of National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. – 2018. – V. 3 (373). – P. 107–112.

16. Босак, В.Н. Новое в законодательстве о внештатных пожарных формированиях / В.Н. Босак, А.Е. Кондраль // Переработка и управление качеством сельскохозяйственной продукции. – Минск: БГАТУ, 2021. – С. 168–170.

17. Босак, В.Н. Охрана труда в сельском хозяйстве: изменения в законодательстве / В.Н. Босак // Вестник БГСХА. – 2022. – № 4. – С. 180–181.

18. Босак, В.Н. Совершенствование законодательства по охране труда и пожарной безопасности в АПК Республики Беларусь / В.Н. Босак // Инновационные решения в технологиях и механизации сельскохозяйственного производства. – 2023. – Вып. 8. – С. 7–9.

19. Требования пожарной безопасности в АПК: изменения в законодательстве / А.Е. Кондраль [и др.] // Инновационные решения в технологиях и механизации сельскохозяйственного производства. – 2022. – Вып. 7. – С. 20–22.

УДК 628.517.2:674

И.Т. Ермак, канд. биол. наук, доц.;
Ю.С. Радченко, канд. техн. наук, доц.;
А.К. Гармаза, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

К ВОПРОСУ ШУМА ЛЕСОПИЛЬНО-ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕГО ОБОРУДОВАНИЯ

Сегодня в мире широко используется обработка и переработка древесины. Это и производство разнообразной пилопродукции, столярно-строительных изделий, древесных плит и пластиков, древесных композиционных материалов, мебели, целлюлозно-бумажное производство и тому подобное.

Наиболее шумным технологическим процессом обработки древесины является процесс резания. Из всех видов резания наиболее шумными являются распиловка, строгание и фрезерование древесины. Основной причиной возникновения шума в процессе резания является взаимодействие резальной кромки инструмента (резца) с волокнами обрабатываемой древесины.

В деревообработке можно выделить два основных источника шума: станочное оборудование и системы общеобменной приточной вентиляции. Причем, шум, создаваемый при холостом и рабочем ходе оборудования, имеет значительное различие. Уровни шума, создаваем-

мого деревообрабатывающим оборудованием, даже при холостом ходе зачастую превосходят допустимые значения.

Большое значение в интенсификации уровня шума в производственных помещениях имеет концентрация технологического оборудования на ограниченной площади цеха.

На производстве встречается различная установка однотипных станков (на фундаментах, перекрытиях), различные режимы работы, различное качество подготовки инструмента, различный обрабатываемый материал и многое другое. Применение винтовых ножей на рейсмусовых и фуговальных, которые, как показали проведенные нами исследования, уменьшают шум по сравнению с прямыми ножами на 8-10 дБ, оказались невыполнимыми в связи с применением твердосплавного инструмента. Поэтому для большей эффективности мероприятий по борьбе с шумом, исследования необходимо проводить непосредственно там, где они будут внедряться.

При изучении процесса резания установлено, что на уровень звукового давления оказывают влияние следующие факторы: влажность и порода древесины, толщина распиливаемого материала и скорость его подачи, острота и количество пил, их устойчивость [1, 2].

Исследования, проведенные нами в цехах деревообработки лесхозов, позволили установить, что основным источником шума является оборудование, приведенное в таблице.

Таблица 1 – Фактические уровни звукового давления круглопильных станков

Наименование станка	Режим работы	Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц								Уровень звука дБА
		63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
		Нормативные значения по СанПиН № 115								
		95	87	82	78	75	73	71	69	80
Брусковый двухпильный Ц2К	Рабочий ход	75	82	85	92	90	88	85	82	95
	Холостой ход	76	80	82	85	80	75	73	65	86
	Превышение норматива	–	–	3/–	14/7	15/5	15/2	14/2	13/–	15/6
Прирезной ЦДК-5	Рабочий ход	82	85	87	90	92	94	88	66	96
	Холостой ход	68	69	76	79	80	76	73	51	83
	Превышение норматива	–	–	5/–	12/7	17/5	21/3	17/2	–	16/3
Торцовочный ЦПА-40	Рабочий ход	80	81	83	86	88	92	92	84	93
	Холостой ход	82	86	83	83	82	80	77	64	89
	Превышение норматива	–	–	1/1	8/5	13/7	19/7	21/6	15/–	13/9

Анализ результатов исследования показывает, что превышение допустимых уровней имеет место преимущественно при рабочем ходе

станков, превышение допустимых уровней [3] имеет место на частотах 1000; 2000; 4000 Гц (от 5 до 21 дБ).

При механической обработке древесины наблюдаются следующие основные зоны излучения звуковой энергии в окружающее пространство:

- резательная кромка инструмента – волокна древесины;
- поверхность тела резательного инструмента, который вибрирует (пильного диска, ножевого вала);
- поверхность корпуса станка, возбуждаемая благодаря колебаниям шпиндельного вала;
- поверхность обрабатываемой древесины, которая вибрирует;
- вихревые процессы, которые возникают в зоне движения резательного инструмента.

Деревообрабатывающие станки в процессе работы генерируют два вида звукового давления. Первое излучение возникает в зоне контакта резательного инструмента с поверхностью обрабатываемой древесины – так называемый, воздушный шум. Второй вид звукового излучения – структурный шум, который возникает в результате вибрации корпуса станка и его деталей, а также обрабатываемых материалов под воздействием механических усилий, которые передаются от резательного инструмента через шпиндельный вал, его подшипники.

Частота и амплитуда колебаний всех узлов и поверхностей станка зависят не только от их собственных механических и резонансных параметров, но и от степени жесткости сочленения узлов всей последовательной цепи возбуждения вибрации и структурного шума.

Исследованиями установлено, что при резании твердой, сухой древесины происходит увеличение генерируемых уровней звукового давления особенно на высоких частотах.

При прочих постоянных факторах изменение скорости подачи приводит к соответствующему изменению уровней звукового давления, создаваемых станком, в пределах 3–5 дБ.

На генерируемые уровни звукового давления влияет также устойчивость пил, число и форма зубьев. Установлено, что чем больше диаметр пилы и меньше толщина диска, тем больше уровень создаваемого шума. Для пил с плоским диском предпочтительнее расплющенные, а не разведенные зубья, так как при резании они не создают момент, изгибающий диск, а, следовательно, и генерируемые уровни звукового давления будут меньше. Уменьшение числа зубьев пил также приводит к уменьшению уровней звукового давления.

Затупление пил в процессе работы приводит к некоторому (2–4 дБ) увеличению уровней звукового давления.

Применение пил с пластинками из твердого сплава приводит к снижению уровня звукового давления на высоких частотах, т. е. тех, по которым зафиксировано превышение. Это объясняется несколько большей толщиной пил с пластинками из твердого сплава по сравнению с обычным, а, следовательно, и большей их устойчивостью, а также увеличением времени их работы без переточки.

Основным источником шума круглопильных станков является дисковая пила.

Шум, создаваемый вращающейся пилой, имеет механическую и аэродинамическую составляющие. Аэродинамический шум возникает в результате завихрения и пульсации воздуха в области зубчатого венца пилы. При увеличении числа оборотов пилы уровень аэродинамического шума возрастает, причем наиболее значительно на высоких частотах.

Шум механического происхождения значительно выше аэродинамического шума и маскирует последний. Источником механического шума являются радиальные и, особенно, поперечные колебания диска пилы. Величина этих колебаний зависит от размеров пильного диска, его толщины, формы поперечного сечения, числа оборотов, числа и формы зубьев и т. д. При рабочем ходе в результате трения и работы резания периферийная часть пилы нагревается на 15–30°С выше, чем ее средняя часть, что вызывает значительные напряжения в диске пилы, приводящие к его искривлению и, как следствие, к повышенному шуму. Шум одного и того же станка зависит от диаметра, толщины (устойчивости), числа зубьев пил, влажности, строения древесины, высоты пропила, скорости подачи и т. д.

Уровень шума меняется в процессе распиловки. В начале резания колебания диска пилы увеличиваются, и шум возрастает; по мере внедрения пилы в древесину уровень шума несколько уменьшается за счет демпфирования колебаний стенками пропила.

Анализ уровней звукового давления круглопильных станков, выявление факторов, влияющих на величину генерируемого шума, позволили разработать рекомендации по его снижению:

- содержать в хорошем техническом состоянии механизмы станков;
- применять пилы возможно меньшего диаметра и возможно большей допустимой толщины;
- уменьшать, насколько возможно, скорость резания и подачи;
- применять прижимы–гасители колебаний пильного диска;
- проверять биение зажимных шайб. Оно не должно быть больше 0,1 мм на 100 мм радиуса;
- применять зажимные шайбы с демпфирующим слоем;

– применять звукопоглощающие и звукоизолирующие кожухи.

В тех случаях, когда установка звукоизолирующего кожуха на станке затруднена, защитить работающего от непосредственного воздействия прямого шума можно путем использования средств индивидуальной защиты – наушников ВЦНИИОТ-2, ВЦНИИОТ-2М, позволяющие снизить шум до 12-17 дБ на средних и высоких частотах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Защита от шума; СН 2.04.01-2020. – Введ. 04.01.2021. – Минск; М-во архитектуры и строительства Респ. Беларусь, 2020. – 52 с.

2. Корзун А.С. Защитим здоровье от шума. «Охрана труда и социальная защита», №1, 2005 – С. 17-19.

3. Шум на рабочих местах, в транспортных средствах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: СанПиН от 16.11.2011 № 115 – Введ. 01.01.12. – Минск; М-во здравоохранения Республики Беларусь, 2011. – 22 с.

УДК 630(476):539.1.04

А.В. Домненкова, канд. с.-х. наук, доц.;

Г.А. Чернушевич, ст. преп.;

И.Т. Ермак, канд. биол. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);

В.Н. Босак, д-р с.-х. наук, проф. (БГСХА, г. Горки)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРРИТОРИИ ЛЕСНОГО ФОНДА МИНИСТЕРСТВА ЛЕСНОГО ХОЗЯЙСТВА РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ПО ЗОНАМ РАДИОАКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

На 01.01.2023 г. территория лесного фонда Республики Беларусь, отнесенная к зонам радиоактивного загрязнения, составляет 1502,9 тыс. га или 15,5% от общей площади. Основная доля загрязненных радионуклидами лесов находится в ведении Министерства лесного хозяйства (Минлесхоза) Республики Беларусь (82%).

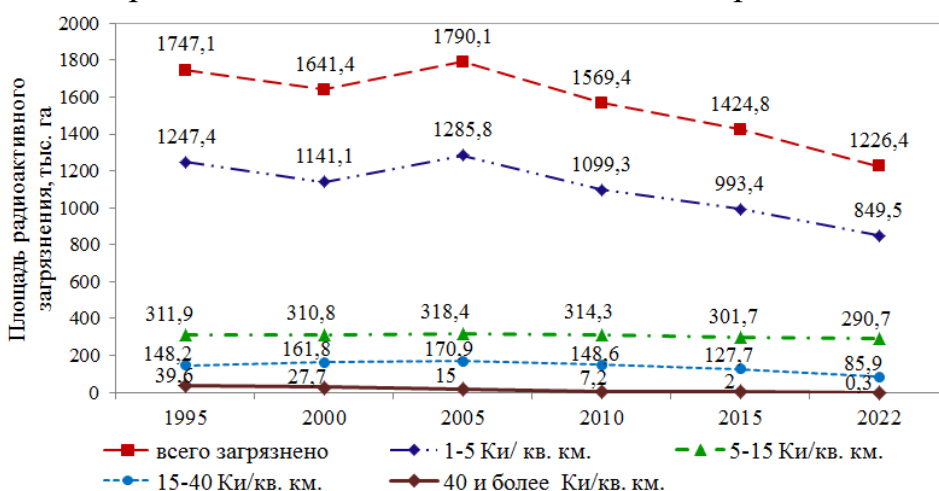
В настоящее время площадь радиоактивного загрязнения лесного фонда Минлесхоза составляет 1226,4 тыс. га (14,2 % от общей площади). Распределение территории лесного фонда Минлесхоза по зонам радиоактивного загрязнения по данным Государственного учреждения по защите и мониторингу леса «Беллесозащита» на 01.01.2023 г. представлено в таблице 1. Наибольшая часть (69,3%) территорий радиоактивного загрязнения лесного фонда отнесена к I зоне с плотностью загрязнения почв цезием-137 от 1 до 5 Ки/км².

Таблица 1 – Распределение территории лесного фонда Минлесхоза по зонам радиоактивного загрязнения (на 01.01.2023 г.)

Площадь лесного фонда, тыс. га		В том числе в каждой зоне радиоактивного загрязнения, тыс. га					Количество лесничеств	
всего	в зонах	1–2 Ки/км ²	2–5 Ки/км ²	5–15 Ки/км ²	15–40 Ки/км ²	40и > Ки/км ²	всего	в зонах
3934,0	1226,4	460,5	389,0	290,7	85,9	0,3	371	197

Ежегодный мониторинг радиационной обстановки на территории лесного фонда Минлесхоза показывает уменьшение площади радиоактивного загрязнения в среднем на 2 % в год, которое обусловлено уменьшением плотности загрязнения почв цезием-137 в результате радиоактивного распада и перераспределения радионуклида по компонентам лесных экосистем.

По результатам радиационного обследования в 2022 г. площадь радиоактивного загрязнения лесного фонда Минлесхоза уменьшилась на 14,5% по сравнению с 2015 г., или на 31,9% по сравнению с 1995 г.



Рисуно 1 – Изменение площади радиоактивного загрязнения Минлесхоза По зонам радиоактивного загрязнения 1995-2022 гг.

Со временем уменьшаются площади каждой зоны радиоактивного загрязнения, происходит переход из зоны с большей плотностью загрязнения почв цезием-137 в зону с меньшей плотностью. С 1995 по 2022 гг. площадь лесов в зоне первоочередного отселения (40 Ки/км² и более) уменьшилась с 39,6 тыс. га до 0,3 тыс. га (на 99 %). За этот период в зоне последующего отселения (15-40 Ки/км²) площадь уменьшилась на 62,3 тыс. га или на 42%, в зоне с правом на отселение (5-15 Ки/км²) – на 21,2 тыс. га или 6,8%, в зоне с периодическим радиационным контролем (1-5 Ки/км²) – на 397,9 тыс. га или 31,9%.

За период с 1995 по 2022 гг. площадь радиоактивного загрязнения лесного фонда Минлесхоза уменьшилась на 520,7 тыс. га или на 29,8%.

К 2036 г. прогнозируется уменьшение площади лесов Минлесхоза в зонах радиоактивного загрязнения до 942,8 тыс. га.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиационный контроль [Электронный ресурс] / Государственное учреждение по защите и мониторингу леса «Беллесозащита» – Минск, 2023. – Режим доступа: <https://bellesozaschita.by/radiacionnyj-kontrol>. – Дата доступа: 15.01.2023.

2. Босак, В.Н. Радиационный мониторинг в лесном фонде / В.Н. Босак, Т.В. Сачивко, А.В. Домненкова // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2020. – С. 71–72.

УДК 539.16:630*22

А.В. Домненкова, канд. с.-х. наук, доц.;

И.Т. Ермак, канд. биол. наук, доц.;

Г.А. Чернушевич, ст. преп.;

С.В. Киселев, канд. техн. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЗИЯ-137 ПО КОМПОНЕНТАМ ЛЕСНОГО НАСАЖДЕНИЯ

В лесах Беларуси, подвергшихся радиоактивному загрязнению, снижается плотность загрязнения почв цезием-137 до 2% в год, в результате радиоактивного распада радионуклида и перераспределения по компонентам лесного насаждения.

Со временем цезий-137 высвобождается из лесной подстилки, происходит его миграция в минеральные слои почвы, при этом наиболее интенсивно переход в минеральную часть почвы происходит в насаждениях с преобладанием лиственных пород – в сосняках орляковых и мшистых. Радионуклиды меньше удерживаются лесной подстилкой при увеличении в составе насаждений доли лиственных подлесочных пород и изменении условий увлажнения почвы от автоморфных (А2, В2, С2) к полугидроморфным (А3, В3).

По данным Государственного учреждения по защите и мониторингу леса «Беллесозащита» процессы вертикальной миграции цезия-137 из лесной подстилки и верхних минеральных слоев почвы на большую глубину замедлены, центр запаса цезия-137 остается практически на неизменном уровне. На рисунке 2 показана глубина залегания центра запаса цезия-137 на 2015 и 2022 гг.

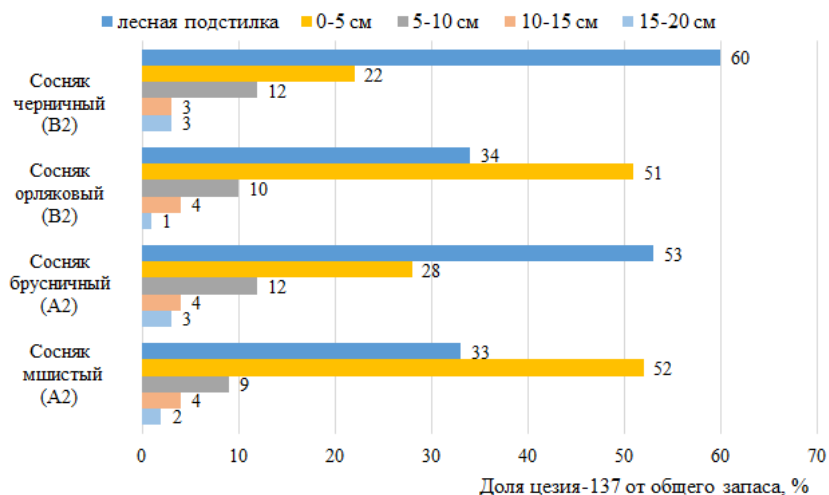


Рисунок 1 – Распределение запаса цезия-137 по элементам почвенного покрова

В лесах с преобладанием автоморфных почв (пример: сосняк мшистый) центр запаса цезия-137 залегает на глубине 3,5-5,5 см, с полугидроморфными почвами (пример: сосняк черничный) – 4,5-6,1 см.

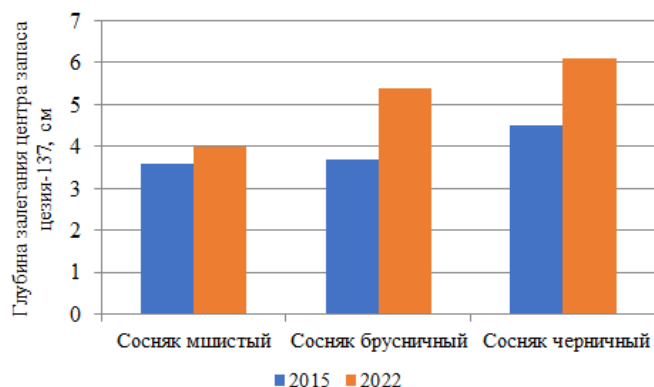


Рисунок 2 – Расположение глубины залегания центра запаса цезия-137 в почве в различных типах леса

Уменьшается содержание цезия-137 в древесине основных лесобразующих пород, снижается интенсивность перехода цезия-137 из почвы в древесину. Уменьшение поступления цезия-137 в растительность объясняется его стабильным и связанным состоянием в почве, уменьшением растворимости и, как следствие, доступности (менее 3-4 %) в питательной цепочке: почва – растение. В древесину, произрастающую в условиях более плодородных почв и низкого увлажнения, переход цезия-137 меньше по сравнению с песчаными почвами во влажных и сырых гигротопах.

При совместном произрастании пород, например, сосны и березы, на автоморфных почвах, поступление радионуклида цезия-137 в древесину сосны меньше по сравнению с «чистым» древостоем сосны.

В то же время, поступление радионуклида в древесину березы, осины больше, чем в сосну при совместном произрастании в смешанном сосново-березовом насаждении.

Ежегодный темп снижения содержания цезия-137 в древесине варьируется в регионах от 1,2 до 3,1%. Более интенсивное снижение Беллесозащита отмечает для III зоны (до 2,6% в год), менее – в I зоне (до 1,62%).

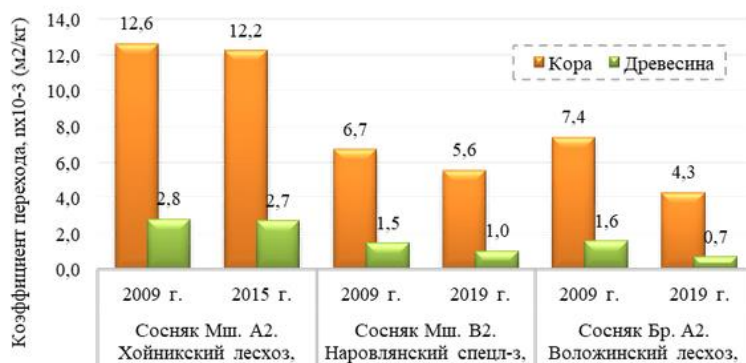


Рисунок 3 – Интенсивность перехода цезия-137 в древесину и кору сосны

С течением времени происходит уменьшение содержания цезия-137 в древесине деревьев подроста, подлесочных породах, а также в растениях напочвенного покрова, ягодах, грибах. Максимальное накопление радионуклида отмечается в папоротниках, мхах, а также в плодовых телах грибов колпака кольчатого, сыроежки, польского гриба, моховика. Для этих видов коэффициенты перехода цезия-137 превышают значение в $50 \times 10^{-3} \text{ м}^2/\text{кг}$.

Уменьшение активности цезия-137 в ягодах, плодовых телах дикорастущих грибов происходит в основном за счет естественных природных процессов – радиоактивного распада и, как следствие, уменьшения активности цезия-137 в почве, лесной подстилке, мицелии, а также перераспределения радионуклида в лесной экосистеме. На процессы поступления радионуклида в плодовые тела грибов влияют такие факторы как условия произрастания, сезонные погодные условия, урожайность и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиационный контроль [Электронный ресурс] / Государственное учреждение по защите и мониторингу леса «Беллесозащита» – Минск, 2023. – Режим доступа: <https://bellesozaschita.by/radiacionnyj-kontrol>. – Дата доступа: 20.01.2023.

2. Карбанович, Л.Н. Площадь радиоактивного загрязнения лесов уменьшилась / Л.Н. Карбанович / Белорусская лесная газета / Вып. № 1 (1387) от 06.01.2022 г.

В.С. Болтовский, проф., д-р. техн. наук;
М.В. Андрюхова, ст. преп., канд. техн. наук;
Д.Д. Захарчук, магистрант (БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ВОЛОКОН ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

В настоящее время актуальна концепция создания безотходного производства, основанного на принципе глубокой переработки сырья (в т. ч. постоянно возобновляемого растительного), включая отходы [1–3]. Общий годовой объем отходов, которые могут стать вторичным сырьем (ВС), составляет примерно 4,5–7,6 млн. т [4, 5].

подавляющее большинство ВС (около 70 %) поступает в сельское хозяйство в сыром виде, более 10 % не используется. В результате недостаточного и нерационального использования ВС теряется более 2 млн. т. кормовых единиц, 50 тыс. т. растительного белка [6–9]. Перспективным направлением организации использования отходов является валоризация, обеспечивающая возможность получения из них питательных веществ при производстве основных продуктов питания [3].

Сырьем для получения пищевых волокон (ПВ) могут являться различные виды постоянно возобновляемых и сравнительно дешевых отходов масложировой отрасли, пищевой промышленности, получаемых при переработке масличных сельскохозяйственных культур и семян – семенная оболочка, шроты, жмыхи и т. д. Известно применение различных видов сырья для получения диетических ПВ: соломы (пшеницы, овса, ячменя), лузги (овса, гречихи), оболочки (сои, люпина), отрубей (овсяных, кукурузных), костры льна и т. д. [10–16]. Установлено, что недревесные растительные отходы могут служить сырьем для производства продукции с высокой добавленной стоимостью, в т. ч. для получения ПВ.

Пищевые волокна – это комплекс сложных углеводов: нерастворимой клетчатки (целлюлозы), гемицеллюлоз, а также не являющегося углеводом лигнина, и растворимых – пектинов, камедей (гумми), слизей [17–18]. Функциональные свойства растительных пищевых волокон зависят от соотношения нерастворимой и растворимой клетчатки, размера частиц, условий получения и типа сырья. Диетическое волокно не должно содержать посторонних компонентов, быть максимально концентрированным, иметь обезличенный вкус, цвет и аромат, сохранять необходимый срок годности, выдерживать технологи-

ческую обработку базового продукта, иметь сбалансированный состав биоактивных компонентов и хорошо выраженный физиологический эффект, быть совместимым с продуктами питания [19]. При добавлении в продукты питания растительные волокна влияют на их функциональные свойства, улучшая вязкость, текстуру, сенсорные характеристики и срок годности. За счет адсорбирующих свойств волокон ощутимо сокращается количество проблем, связанных с расслоением пищевых эмульсий. Связывающая способность жира клетчаткой прямо пропорционально длине волокон и составляет максимальное соотношение 1 : 6. В сравнении с множеством иных набухающих и водопоглощающих средств, клетчатка не растворяется в воде и жире. Эти характеристики продуктов переработки делают возможным эффективное связывание влаги при одновременном улучшении текстуры. ПВ способны снижать уровень сахара, холестерина в сыворотке крови, быть основой для переваривания питательных веществ и формирования каловых масс [3, 20].

Введение клетчатки в мясные продукты обеспечивает снижение их калорийности, улучшение текстуры, стабильности и за счет этого ингибирование окисления липидов, снижение уровня остаточных нитритов и продления срока годности продукта. Широко применяется использование ПВ (особенно инулина) в молочных продуктах, при приготовлении сыра, мороженого, йогурта и других кисломолочных продуктов в качестве регуляторов кристаллизации и перекристаллизации в замороженных молочных продуктах. Также ПВ используются для замены или уменьшения количества пшеничной муки при приготовлении хлебобулочных изделий [3].

Для получения ПВ широко используются различные методы (преимущественно гидролитические) модифицирования целлюлозы и лигноцеллюлозного растительного сырья. Кроме традиционных способов получения кислотным гидролизом сырья для повышения эффективности процесса и улучшения качества ПВ применяются различные виды парового взрыва, автогидролиза, химически активной экструзии, ферментативного гидролиза или сочетание кислотного и ферментативного гидролиза, использование СВЧ-энергии [21, 22].

Показана эффективность применения ферментативной обработки с использованием ферментных препаратов, обладающих целлюлазной, гемицеллюлазной, протопектиназной активностью. Ферментативный гидролиз оказывает существенное влияние на водоудерживающую способность ПВ [13, 23, 24].

Преимущества ферментативного гидролиза по сравнению с физико-химическими методами обработки [24]:

- улучшаются экологические условия производства;
- отсутствует необходимость в кислотоустойчивом и щелочестойчивом оборудовании;
- кислота как жесткий гидролизующий агент заменяется специфичными ферментами;
- более мягкое щадящее воздействие ферментов на субстраты растительного сырья;
- получение экологически чистых продуктов гидролиза;
- не требуется дополнительной очистки получаемых ПВ;
- возможность использования вторичных отходов переработки сырья.

Правильно подобранные способы получения ПВ приводят к высокому выходу продукта и улучшению его физико-химических показателей.

В Республике Беларусь ежегодно образуется значительное количество целлюлозосодержащих отходов сельскохозяйственного производства – более 8 млн. т соломы зерновых культур и 1 млн. т рапсовой соломы, из которых около 3–4 млн. т используется на корм для животных, а остальное количество является отходом. Также образуется около 1,2–1,4 млн. т листостебельной массы кукурузы, возделываемой на зерно, 90 тыс. т костры льна, и других, утилизация и глубокая переработка которых с целью получения продукции, востребованной в различных отраслях народного хозяйства, является актуальной задачей [25, 26].

Нами проведены предварительные исследования по использованию различных отходов сельскохозяйственного производства и масложировой промышленности, подтверждающие возможность и целесообразность получения из них пищевых волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Осипов Ю.Б., Львова Е.М. Проблемы развития малоотходных и безотходных производств комплексного использования ресурсов. М: Агропромиздат, 1988. 201 с.
2. Кушнаренок Л.В., Ершова Т.А., Кузнецова А.А., Левочкина Л.В. Обоснование технологии использования вторичных продуктов переработки риса // «Вопросы современной науки»: коллект. науч. монография. М.: Изд. Интернаука, 2022. Т. 73. С. 78–110.
3. Dr. Anil Kumar Anal. Food processing by-products and their utilization. US: Wiley-Blackwell; 1st edition. 2017. 592 p.
4. Комаров В.И., Мануйлова Т.А. Проблемы экологии в пищевой промышленности // Экология и промышленность. 2002. № 6. С. 44–45.

5. Мачихина, Л.И., Ведешин Л.А. Технологическая экология агропереработки // Международный симпозиум: Экологические технологии – для оздоровления мира, 16–23 марта 1997 г., Лас-Вегас (США). 1997. 88 с.
6. Использование ВСП в отраслях АПК / И.И. Глотов [и др.]. – М.: Россельхозиздат, 1987. 240 с.
7. Мачихина, Л.И. Новое направление в экологии переработки агропродуктов // Хлебопродукты. 2001. № 10. С. 194.
8. Мохначев, И.Г., Христюк В.Т. Переработка вторичных ресурсов АПК: организационные и научно-технические проблемы: Сборник докладов Международной научной конференции «Рациональные пути использования вторичных ресурсов АПК». – Краснодар: КубГТУ, 1997. – С. 280.
9. Лахмоткина Г.Н. Пищевые волокна люпина как ингредиент продуктов функционального питания // Пищевая промышленность. 2011. № 11. С. 29–31.
10. Lopez-Marcos M.C., Bailina C., Viuda-Martos M., Perez-Alvarez J.A., Fernandez-Lopez J. Properties of dietary fibers from agroindustrial coproducts as source for fiber-enriched foods // Food Bioprocess Technol. 2015. Vol. 8, № 12. Pp. 2400–2408.
11. Sowbhagya H.B., Florence Suma P., Mahadevamma S., Tharathan R.N. Spent residue from cumin – a potential source of dietary fiber // Food Chemistry. Vol. 104, № 3. 2007. Pp. 1220–1225.
12. Кузнецов Б.Н., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Ибрагимова Е.Ф., Иванченко Н.М. Разработка способа получения пищевых волокон из соломы пшеницы и шелухи овса // J. Of Siberian Federal University. Chemistry 2. 2009. № 2. С. 156–164.
13. Возможности использования оболочек люпина белого и сои в биотехнологии / Сеницын А.П. [и др.]. // Биотехнология. 2016. № 1. С. 27–36.
14. Пахомова, О.Н. Разработка и использование функционального пищевого обогатителя из жмыха рапсового: дис. ... канд. хим. наук: 05.18.15. – Орел, 2014. – 162 с.
15. Бочкарев М.С., Егорова Е.Ю. Качество и потенциал пищевого использования жмыхов масличного сырья, перерабатываемого в алтайском крае // Ползуновский вестник. 2015. № 4. С. 19–22.
16. Нуралие М.А., Пано С.А., Мырзагалие А.М. Сравнение адсорбционных свойств пищевой клетчатки, полученной из растительного сырья // Медицинский журнал Западного Казахстана. 2017. Vol. 56, № 4. С. 35–39.

17. Броневец И.Н. Пищевые волокна – важная составляющая сбалансированного здорового питания // Медицинские новости. 2015. № 10. С. 46–48.

18. American Association of Cereal Chemists (AACC). The Definition of Dietary Fiber // Cereal foods world. 2001. Vol. 46, No. 3. Pp. 112–126.

19. Rodriguez R., Jimenez A., Fernandez-Bolanos J., Guillen R., Heredia A. Dietary fiber from vegetable products as source of functional ingredients // Trends in Food Science & Technology. 2006. № 17. Pp. 3–15.

20. Adrian Căpriță, Rodica Căpriță, Vasile Octavian Gianet Simulescu, Raluca-Mădălina Drehe. Dietary Fiber: Chemical and Functional Properties // Journal of Agroalimentary Processes and Technologies. – 2010. – № Vol.16, No. 4. Pp. 406–416.

21. Синицын А.П., Сеницына О.А. Биоконверсия возобновляемой растительной биомассы на примере биотоплива второго поколения: сырье, предобработка, ферменты, процессы, экономика // Успехи биологической химии. 2021. Т. 61. С. 347–414.

22. Болтовский В.С. Способы получения микрокристаллической целлюлозы // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 40–50.

23. Неверова О.А., Гореликова Г.А., Позняковский В.М. Пищевая биотехнология продуктов из сырья растительного происхождения. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2007. 415 с.

24. Макурина С.В. Разработка ферментативного способа получения пищевых волокон и использование их в продуктах питания: автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.18.07. МГУПБ. Москва, 2007. 200 с.

25. Дыба Э.В., Трофимович Л.И., Кошля Г.И. Анализ существующих технологий и способов утилизации пожнивных остатков кукурузы // Актуальные проблемы устойчивого развития сельских территорий и кадрового обеспечения АПК: материалы Международной научно-практической конференции, Минск, 3–4 июня 2021 г. Минск: БГАТУ, 2021. С. 389–394.

26. Богданович А.А., Конопелько Л.А., Болтовский В.С. Определение компонентного состава соломы зерновых и масличных культур, районированных в Республике Беларусь, и перспективные направления ее переработки // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология. Минск: БГТУ, 2017. № 2 (199). С. 37–41.

В.Л. Флейшер, канд. техн. наук, зав. кафедрой ХПД;
М.В. Андрюхова, канд. техн. наук, ст. преп.;
Т.В. Чернышева, науч. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

**ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ
КЛЕЕВОЙ КАНИФОЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ ТМАС-3Н
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БУМАГИ И КАРТОНА В УСЛОВИЯХ
ОАО «СЛОНИМСКИЙ КАРТОННО-БУМАЖНЫЙ ЗАВОД
«АЛЬБЕРТИН»**

Получение высококачественных видов бумаги и картона неразрывно связано с применением новых высокоэффективных проклеивающих веществ, а именно синтетической эмульсии димеров алкилкетенов (АКД) [1–3].

Несмотря на распространенную практику использования эмульсии АКД предприятия целлюлозно-бумажной отрасли при изготовлении широкого ассортимента бумажной и картонной продукции сталкиваются с рядом трудностей, к числу которых, на наш взгляд, относятся:

- недостаточное гидрофобизирующее действие на бумагу и картон, полученные из макулатуры, что обусловлено характером химического взаимодействия димеров алкилкетенов с гидроксильными группами на поверхности волокон;
- высокая температура сушки (130–135°C), необходимая для образования гидрофобных β -кетозэфиров;
- снижение первоначальной прочности бумаги и картона;
- эффект расклейки готовой бумажной и картонной продукции [4], обусловленный снижением ее гидрофобности.

Указанными недостатками не обладают канифольные проклеивающие вещества, в частности, разработанное в БГТУ принципиально новое проклеивающее вещество – клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н [5], которая используется в виде эмульсии с содержанием сухих веществ 10–20%. Особенностью применения эмульсии ТМАС-3Н является дополнительное использование электролита для образования проклеивающих комплексов, а также снижение температуры сушки до 110–120°C.

Принципиальным отличием эмульсии ТМАС-3Н от известных канифольных эмульсий (ТМ, ТМВС-2, ТМВС-2Н) является применение в ее составе оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот, которые обеспечивают высокую гидрофобность бумаге и кар-

тону и позволяют максимально сохранить их первоначальную прочность [6, 7].

Цель настоящего исследования – отработка импортозамещающей технологии применения отечественной клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н, разработанной в БГТУ, при производстве картона для гильз путем замены проклеивающего вещества Fenno-size RS KN 12A и снижения расходов эмульсии и электролита Аква-Аурат 18 на 10–15% при достижении требуемых показателей качества готовой продукции. Опытно-промышленная партия клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н произведена на оборудовании ОАО «ПромХимТехнологии» (г. Смоленичи) и соответствовала ТУ ВУ 190526670.010-2022 (таблица 1).

Таблица 1 – Основные показатели опытно-промышленной партии клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н

Наименование показателя	Норма согласно ТУ ВУ 190526670.010-2022	Фактическое значение
Массовая доля сухих веществ, %	24,5–25,5	25,1
Водородный показатель рН, ед.	7,5–8,5	8,2
Динамическая вязкость при 25°С, сР, не менее	30	35

Для повышения текучести и возможности введения эмульсии ТМАС-3Н в основной технологический поток дозирующими насосами клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н была разведена водой до содержания сухих веществ 12,5%.

Дозирование канифольной эмульсии ТМАС-3Н и раствора полиоксихлорида алюминия марки Аква-Аурат 18 (Российская Федерация) осуществляли по принятой на предприятии технологической схеме: эмульсию ТМАС-3Н дозировали в машинный бассейн, а раствор полиоксихлорида алюминия – в напорный ящик. Расход канифольной эмульсии ТМАС-3Н контролировали с учетом скорости картоноделательной машины (КДМ-1) и массы одного метра квадратного выпускаемой картонной продукции.

Составление композиции картона по волокну, роспуск и размол макулатуры, отлив, прессование и сушка осуществлялись по традиционной и принятой на предприятии технологии, однако с учетом разработанных практических рекомендаций, которые заключались в снижении расходов раствора электролита в напорном ящике от 12,07 до 9,00 кг/т (по товарному продукту) и эмульсии ТМАС-3Н с 6,32 кг/т до 5,0 и менее (по абсолютно сухому веществу).

В результате проведения опытно-промышленных испытаний новой импортозамещающей технологии с использованием разрабо-

танной канифольной эмульсии ТМАС-3Н (израсходовано 6,5 т) изготовлено 161,53 т картона для гильз марки КГ с массоемкостью 560 г/м², качество которого соответствовало ТУ ВУ 500040691.034-2005.

Получено (таблица 2), что внедрение новой технологии позволило полностью заменить импортную эмульсию FennoSize RS KN 12A на отечественную ТМАС-3Н при одновременном снижении расхода проклеивающего вещества с 6,32 до 5,03 кг абсолютно сухого вещества на 1 т картона (на 20,4%), а также сократить расход полиоксихлорида алюминия с 2,71 до 1,66 кг/т (на 38,7%).

Таблица 2 – Расход проклеивающих эмульсий и раствора электролита по существующей и разработанной технологиям

Расход проклеивающей эмульсии и электролита			
кг товарного продукта на 1 т картона		кг абсолютно сухого вещества (а. с. в.) на 1 т картона	
<i>По существующей технологии</i>			
FennoSize RS KN 12A (C=31%)	Аква-Аурат 18 (C=18%)	FennoSize RS KN 12A (C=31%)	Аква-Аурат 18 (C=18%)
20,40	12,07	6,32	2,71
<i>По разработанной технологии</i>			
ТМАС-3Н (C=12,5%)	Аква-Аурат 18 (C=18%)	ТМАС-3Н (C=12,5%)	Аква-Аурат 18 (C=18%)
40,24	9,24	5,03	1,66

Полученные по импортозамещающей технологии опытные партии картона для гильз марки КГ по сравнению с традиционной технологией отличались улучшенными показателями качества (таблица 3): абсолютное сопротивление продавливанию увеличено на 6,5% с 812 до 865 кПа, а сопротивление расслаиванию на 23,2% с 224 до 276 Н. Улучшение показателей прочности, на наш взгляд, обусловлено присутствием в эмульсии ТМАС-3Н частиц дисперсной фазы оксиэтиламидов и аминоэтиловых эфиров смоляных кислот [7].

Таблица 3 – Показатели качества картона для гильз, изготовленного по существующей и разработанной технологиям

Сопротивление изгибу, мН, не менее	Поверхностная впитываемость воды при одностороннем смачивании (Кобб ₆₀), г/м ² , по обеим сторонам, не более	Абсолютное сопротивление продавливанию, кПа, не менее	Сопротивление расслаиванию, Н, не менее
норма по ТУ ВУ 500040691.034-2005			
240	250	800	200
по существующей технологии с использованием FennoSize RS KN 12A			
264	72	812	224
по разработанной технологии с использованием ТМАС-3Н			
253	70	865	276

По эффективности гидрофобизирующего действия отечественная канифольная эмульсия ТМАС-3Н не уступает импортной эмульсии Fenno-size RS KN 12A, о чем свидетельствуют идентичные значения показателя поверхностной впитываемости воды при одностороннем смачивании картона для гильз.

Таким образом, разработанная импортозамещающая технология получения бумаги и картона с использованием отечественной эмульсии ТМАС-3Н в условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» позволила получить 161,53 т картона для гильз марки КГ с улучшенными показателями абсолютного сопротивления продавливанию на 6,5% и сопротивления расслаиванию на 23,2%. Одновременно достигнута полная замена импортной канифольной эмульсии Fenno-size RS KN 12A на отечественную ТМАС-3Н и снижен ее расход на 20,4% (от 6,32 до 5,03 кг/т), а также сокращен расход раствора электролита (Аква-Аурат 18) на 38,7% (от 2,71 до 1,66 кг/т).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bildik, A.E. Alkyl ketene dimer (AKD) sizing of paper under simplified treatment conditions / A. E. Bildik, M. A. Hubbe, K. V. Gurbooy // *Tappi journal*. – Vol. 15, № 8. – 2016. – P. 545–552.

2. Varshoei A., Javid E., Rahmaninia M. The performance of alkylketene dimer (AKD) for the internal sizing of recycled OCC pulp / A. Varshoei, E. Javid, M. Rahmaninia // *Lignocellulose*. – № 2 (1). – P. 316–326.

3. Hagiopol, C. Chemistry of modern papermaking / C. Hagiopol, J. W. Johnston – CRC Press, 2012. – 431 p.

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

5. Флейшер, В. Л. Модифицированная канифоль: получение, свойства, применение / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2019. – 232 с.

6. Флейшер, В. Л. Особенности применения эмульсий димеров алкилкетенов и модифицированных смоляных кислот в целлюлозных и макулатурных суспензиях для получения высококачественных видов бумаги и картона / В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Ж. С. Шашок // *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хім. навук*. – 2022. – Т. 58. – № 2. – С. 237–250.

7. Флейшер, В. Л. Влияние амидов смоляных кислот канифоли на прочность межволоконных связей в бумаге в z-направлении / В. Л. Флейшер // *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хім. навук*. – 2022. – Т. 58. – № 4. – С. 407–417.

УДК 630*863.1:571.152

В.С. Болтовский, д-р техн. наук, проф.; Л. А. Сергеенко, ассист.
(БГТУ, г. Минск);

Н.М. Горбачев, гл. конструктор проекта;
Н.Л. Солнцева, науч. сотр.; Д.С. Макаренко, науч. сотр.
(Институт тепло- и массообмена А.В. Лыкова НАН Беларуси)

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЧ-ЭНЕРГИИ

Переработка биополимеров растительного сырья производится под действием химических реагентов, что оказывает значительное влияние на окружающую среду. В то же время востребованность в продуктах, полученных из растительных материалов, возрастает. Обусловлено это производством биотоплива, потребностью промышленности в фурфуроле, этаноле, нано- и микроцеллюлозе и др. В связи с этим становится актуальным развитие безреагентных способов предварительной обработки растительных материалов. Перспективным направлением безреагентной обработки является использование механохимических технологий, к которым относятся в том числе ультразвуковая и кавитационная обработка, импульсный нагрев (включая микроволновой), термомеханическая обработка с мгновенным сбросом давления – паровзрывной автогидролиз (ПВАГ) или комбинация этих способов.

Одной из основных причин трудной гидролизуемости лигноцеллюлозных материалов является надмолекулярная структура входящих в их состав компонентов, затрудняющая доступ химическим реагентам и ферментам к реакционным центрам молекул [1]. Это вызывает необходимость проведения кислотного гидролиза при повышенных температурах и давлениях, а при осуществлении ферментативного гидролиза растительной биомассы необходима ее предварительная обработка для повышения реакционной способности природных полимеров [2].

Воздействие микроволнового излучения на растительные материалы приводит к разрушению надмолекулярной структуры и увеличению содержания легкогидролизуемых фракций [3]. Это обуславливает использование микроволнового излучения для осуществления гидролитической деструкции полисахаридов, так как позволяет нагревать материал до высоких температур за непродолжительное время.

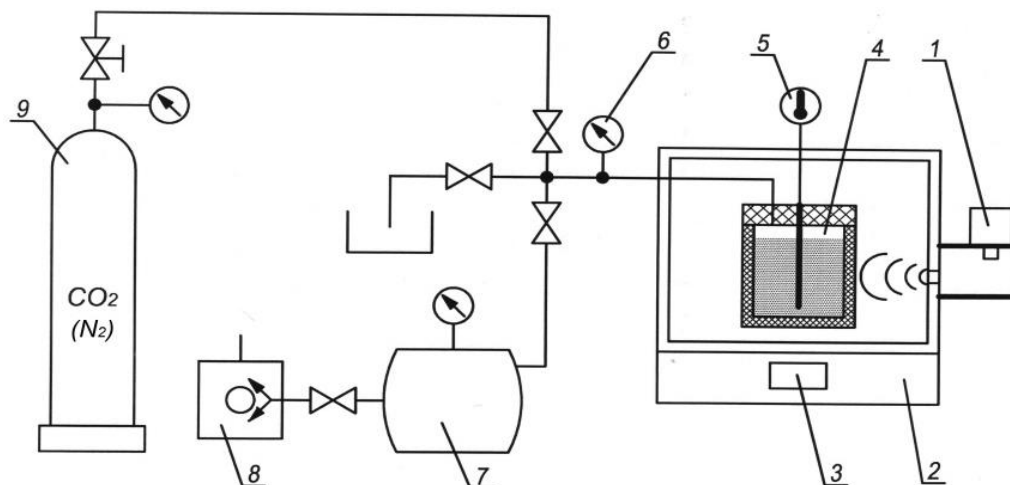
Особый интерес представляет совмещение процесса ПВАГ с микроволновым нагревом материала, которое позволяет повысить производительность технологии, понизить параметры баротермической

обработки из-за дополнительного воздействия микроволнового излучения.

Для подготовки образцов выполнялись следующие операции:

- измельчение образца соломы до фракции 0,5–1,0 мм;
- предварительная обработка химическими реагентами, которая заключалась в выдерживании образца в растворе реагента с определенной концентрацией в течение (гидромодуль (ГМ) равен 2);
- проведение ПВАГ: загрузка обработанной соломы в реактор, герметизация реактора, его вакуумирование, проведение баротермической обработки в среде азота, резкая декомпрессия в течение менее чем 1 с);
- охлаждение и промывка.

Для образцов обработанного сырья определяли содержание основных компонентов (лигнина, легко- и трудногидролизуемых полисахаридов (ЛГПС и ТГПС соответственно), целлюлозы, золы), степень полимеризации, насыпную плотность и выход продукта. Для исследования процесса термомодификации растительных материалов с использованием СВЧ-нагрева использована лабораторная экспериментальная установка, структурная схема которой приведена на рисунке 1.



- 1 – магнетрон, 2 – микроволновая печь, 3 – управление микроволновой печи,
4 – капсула, 5 – измеритель температуры, 6 – мановакуумметр,
7 – вакуумный ресивер, 8 – вакуумный насос, 9 – баллон N₂

Рисунок 1 – Структурная схема установки

Характеристики установки: размеры загрузочного пространства реактора $d \times h = 30 \times 100$ мм; объем рабочей камеры – 0,2 л; полезная мощность магнетрона – 700 Вт; частота генератора – 2,45 ГГц; давление в реакторе – до 4 МПа. На рисунке 2 представлены общий вид установки (а) и ее капсулы (б).

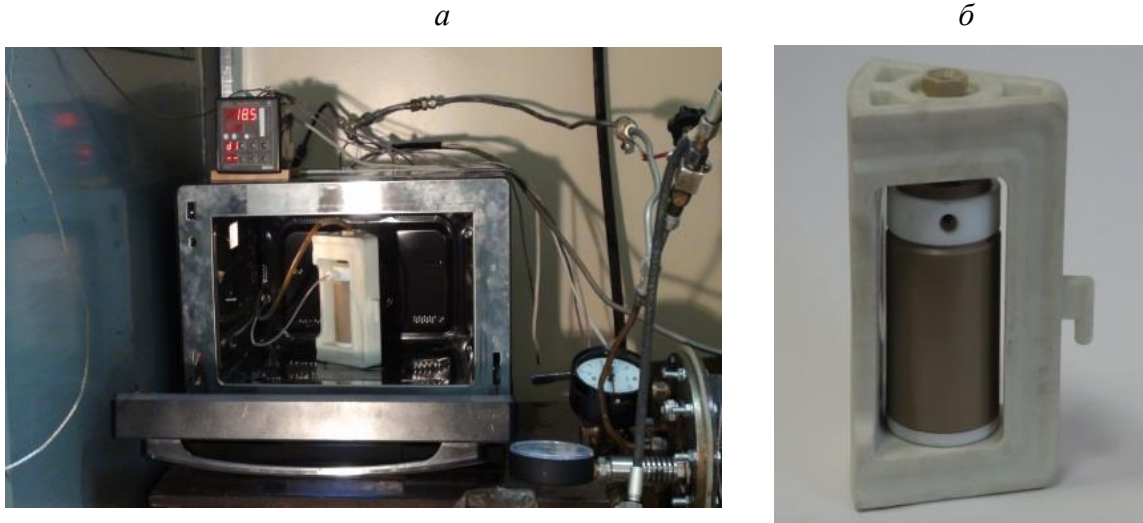


Рисунок 2 – Общий вид установки

Основные результаты обработки соломы тритикале представлены в таблице 1.

Предварительную обработку соломы тритикале проводили ее выдерживанием в 10 %-ном растворе щелочи в течение 30 мин.

Таблица 1 – Результаты обработки соломы тритикале

№	Условия обработки:					Содержание лигнина, %	Содержание целлюлозы, %
	реагент	тип	t, °C	P, МПа	τ^* , мин		
0	исходный материал					19,34	54,28
1	КОН	конвективный	195	1,60	60+6	4,12	86,02
2	КОН		210	1,6	60+6	5,37	85,39
3	NaOH		215	1,85	60+6	5,75	85,28
4	КОН	СВЧ-нагрев	150	0,5	6	5,84	85,15
5	КОН		150	0,3	17,5	5,67	85,21
6	КОН		145	1,05	3,5	4,19	85,64
7	КОН		150	1,0	1,5	5,22	85,42

Примечание: * 60 мин – время выхода на режим, т.е. нагрева до температуры выдержки; для СВЧ-нагрева время выхода на режим составляло от 5 до 10 мин.

Применение СВЧ-нагрева при ПВАГ позволяет значительно интенсифицировать процесс, а также увеличить выход целевых продуктов за счет сокращения времени нагрева и, как следствие, сокращения количества образующихся продуктов вторичных превращений моносахаридов. Основные результаты обработки соломы пшеницы представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты обработки соломы пшеницы

№	Условия предварительной обработки	Режим обработки	Содержание, % от массы а.с.с.		
			лигнин	ЛГПС	ТГПС
0	Исходный образец		19,3	22,76	38,56
8	4 %-ный КОН ¹	t = 170°C p=1,0 МПа τ = 7 мин	9,72	18,54	27,63
9	4 %-ная H ₂ O ₂ ¹		4,74	21,17	31,12
10	4 %-ная H ₂ O ₂ ²		9,50	21,65	31,41
11	4 %-ная H ₂ O ₂ ³		9,68	21,44	31,25

Примечания:

¹ – реагент добавлен непосредственно в реактор перед проведением ПВАГ;

² – предварительная обработка H₂O₂ с выдержкой 30 мин и загрузкой в реактор для ПВАГ без промывки;

³ – предварительная обработка H₂O₂ с выдержкой 30 мин и последующей промывкой перед ПВАГ.

Предварительную обработку соломы пшеницы проводили 10 %-ным раствором перекиси водорода.

В образцах 1, 6 и 8 содержание лигнина не превышает 5%, что допустимо для порошкообразных целлюлозных материалов. Для этих образцов были определены степень полимеризации и насыпная плотность (таблица 3).

Таблица 3 – Показатели качества образцов порошковой целлюлозы

№	Содержание лигнина, % _{мас.}	Степень полимеризации	Насыпная плотность	Содержание золы, % _{мас.}	Выход, %*
1	4,12	220	150	1,43	89,02
6	4,19	225	120	1,47	88,46
8	4,74	216	120	1,45	92,05

Примечание: * выход в расчете на содержание целлюлозы в исходном образце.

Приведенные в таблице 3 показатели позволяют считать полученные продукты порошковой целлюлозой.

Выводы. ПВАГ является перспективным методом получения порошковой и микрокристаллической целлюлозы.

Применение СВЧ-нагрева при проведении ПВАГ позволяет уменьшить вредное воздействие на окружающую среду за счет снижения удельного расхода реактивов и уменьшения количества кислых сточных вод по сравнению с традиционно проводимым гидролизом. СВЧ-обработка позволяет значительно интенсифицировать процесс ПВАГ и сократить энергозатраты.

Паровзрывной автогидролиз можно рассматривать в качестве перспективного способа предварительной обработки лигно-целлюлозного сырья перед ферментативным гидролизом, поскольку происходит относительное увеличение содержания легкогидролизуемых по отношению к содержанию трудногидролизуемых полисахаридов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алешина Л. А., Мелех Н. В., Фофанов А. Д. Исследование структуры целлюлоз и лигнинов различного происхождения (обзор) // Химия растительного сырья. 2005. № 3. С. 31–59.

2. Синицын А. П., Леонова И. Л., Наджемин Б. Сравнительный анализ реакционной способности целлюлозосодержащего сырья по отношению к ферментативному гидролизу // Прикладная биохимия и микробиология. 1986. Т. 22, вып. 4. С. 517–525.

3. Болтовский В. С. Теория и технология комплексной гидролитической переработки растительной биомассы. Минск: БГТУ, 2014. 267 с.

УДК 674.061:543.4

М.А. Зильберглейт, д-р. хим. наук, проф.;
С.В. Нестерова, канд. хим. наук, доц.;
Е.В. Габалов, канд. техн. наук, ст. преп.
(БГТУ, г. Минск)

СОВРЕМЕННЫЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗНОВИДНОСТЕЙ ДРЕВЕСИНЫ

В настоящее время одной из важных задач как для науки, так и для промышленного сектора является быстрое и достоверное определение разновидностей древесины. Это необходимо для специалистов в сфере лесного хозяйства, производителей и потребителей пользующейся спросом во все времена мебели из натурального дерева, для сотрудников, обеспечивающих соблюдение законодательства при установлении фактов несанкционированной вырубке и контрабанды древесины и т.д.

Проведённый авторами анализ литературных источников показал, что на сегодняшний день, наряду с визуальными способами определения разновидностей древесины, которые не всегда обеспечивают точный результат, развитие получают физические методы.

Так, в некоторых случаях для решения рассматриваемой задачи (при определении хвойных пород) могут быть применены инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (рисунок 1) [1, 2].

Установлено, что некоторые породы древесины могут люминесцировать под действием ультрафиолета [3, 4]. Описана методика проведения идентификации, а также представлены спектры некоторых древесных пород [3].

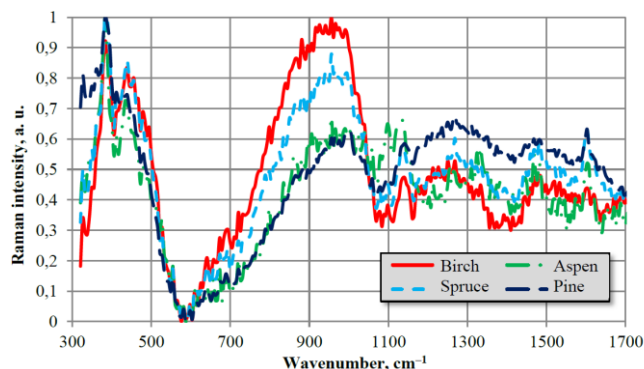


Рисунок 1 – Спектры комбинационного рассеяния различных пород древесины [1]

Применение спектрального метода для определения породы древесины описано в статье [5], что подтверждено набором приведенных спектров диффузионного отражения.

Не только идентифицировать сорт древесины, но и установить её внутреннее состояние, а также геометрические параметры (рисунок 2) позволяет компьютерная томография [6]. При помощи медицинского компьютерного томографа были получены КТ снимки, где каждому скану соответствует разрез образца древесины толщиной от 0,65 до 10,00 мм. Затем произведено преобразование уровня градации серого цвета в значение плотности определяемого образца. Полученные результаты были обработаны при помощи программы ImageJ. Её возможности позволяют также определить некоторые параметры внутреннего состояния, например, плотность сучков.

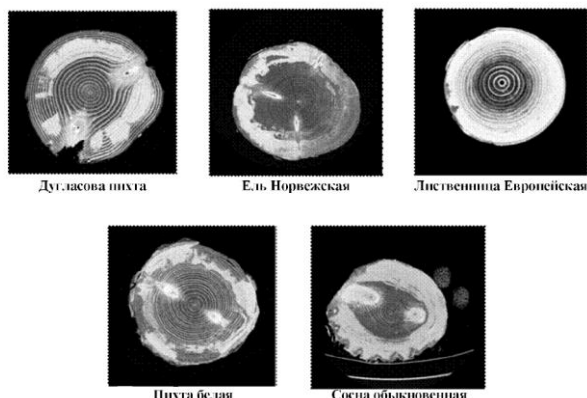


Рисунок 2 – Примеры КТ снимков для исследуемых пород древесины [6]

В источнике [7] описана методика, основанная на выявлении многоспектральных марковских текстурных характеристик и последующем определении породы древесины образца на основании выборки из базы данных. Авторы подтверждают высокую эффективность метода (около 80%).

Ещё одним эффективным способом идентификации является метод газожидкостной хроматографии.

Рассмотренные способы определения разновидностей древесины обладают неоспоримыми преимуществами перед широко распространённым в настоящее время подходом, основанном на визуальном контроле.

Однако, применение спектральных методов, несмотря на их значительно большую надёжность, ещё очень ограничено.

Главным образом это связано с трудоёмкостью создания баз спектральных данных, а имеющихся на сегодняшний момент библиотек спектров, вероятно, не достаточно для решения практических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хох А. Н., Галавнёва А. И., Колтович Д. А. Подходы к определению видовой принадлежности древесных пород на основе спектрометрической информации // Судебная экспертиза Беларуси. 2018. №2 (7). С. 14–18.

2. Lavine B. K., Davidson C. E., Moores A. J., Griffiths P. R. Raman Spectroscopy and Genetic Algorithms for the Classification of Wood Types // *Appl. Spectrosc.*, 2001. Vol. 55, no. 8. P. 960–966. doi: 10.1366/0003702011953108.

3. Fluorescence: A Secret Weapon in Wood Identification // The Wood Database. 2020. [Электронный ресурс]. URL: www.wood-database.com/wood-articles/fluorescence-a-secret-weapon-in-wood-identification (дата обращения: 04.09.2020).

4. Афонин Д. Н. Информационно-техническое обеспечение идентификации ценных пород древесины при таможенном контроле // Бюллетень инновационных технологий. 2020. Том 4, № 1 (13). С. 78–80.

5. Воронин А. А., Смирнова Е. В., Смирнов А. П. К вопросу идентификации пород древесины с применением метода анализа спектров // Науч.-техн. вестн. С.-Петерб. гос. ун-та. 2010. № 2 (66). С. 5–10.

6. Люнгетюд Ф., Моте Ф., Бахшиева М.А., Чубинский А. Н., Тамби А. А., Шарпентье П., Бомбардые В. Исследование процесса идентификации древесных пород по макроскопическим признакам с использованием компьютерной томографии // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2013. № 202. С. 158–167.

7. Vácha P., Haindl M., Suk T. Colour and rotation invariant textural features based on Markov random fields. *Pattern Recognition Letters*, 2011. Vol. 32, no. 6. P. 771–779. doi: 10.1016/j.patrec.2011.01.002.

А.А. Кожемяко, соискатель;
С.И. Шпак, канд. техн. наук, доц.;
Е.В. Дубоделова, канд. техн. наук, доц.;
Д.В. Кузёмкин, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
А.Д. Заровский, директор (ООО «Федвар», г. Минск)

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материалы на основе древесины (погонажные изделия, конструкционные материалы и изделия, фанера, древесные плиты, напольные покрытия) при контакте с влагой изменяют свои эксплуатационные свойства. Например, мигрируя в порах, вода постепенно разрушает смолы, содержащиеся в изделиях; переменное увлажнение и высыхание нарушает структуру, уменьшает прочность, приводит к развитию грибковых повреждений в них. Поэтому для увеличения долговечности, сохранения и улучшения эксплуатационных свойств материалов их необходимо защитить от воздействия влаги. Для этих целей применяют различные гидрофобизаторы, которые должны обладать экологичностью, атмосферостойкостью, экономичностью; при этом глубоко проникать в поры, не препятствовать испарению влаги из материала; быть паропроницаемыми, сохранять цвет и фактуру поверхности материала. Наиболее полно этим требованиям соответствуют кремнийорганические соединения, которые находят все более широкое применение в промышленности. Самые распространенные из них – алкилсиликонаты, олигоалкилгидросилоксаны, алкосиланы, силаны, полиметилсилоксановые жидкости. Они используются как в чистом виде, так и в виде водных растворов, эмульсий, растворов в органических растворителях.

Кремнийорганические соединения имеют ряд следующих преимуществ, в том числе перед распространенными пленочными покрытиями: красками, лаками, эмалями, пленками и др.:

- придают повышенные водоотталкивающие свойства;
- не изменяют внешнего вида материала;
- сохраняют газо- и воздухопроницаемость;
- повышают стойкость к поверхностным разрушениям;
- препятствуют загрязнению поверхности материала;
- повышают общие теплозащитные свойства.

Предварительные исследования показали, что кремнийорганические соединения могут применяться как для поверхностной гидрофобизации, например, гидрофобизации поверхности напольных по-

крытий, так и для объемной – при производстве плит ДВП, ДСП, фанеры, цементостружечных плит.

В данной работе представлены результаты исследований по поверхностной гидрофобизации кромок ламинированных напольных покрытий с поверхностным слоем на основе аминных термореактивных смол, полученные в условиях работы ОАО «Витебскдрев».

Ламинированные напольные покрытия изготовлены на основе древесноволокнистых плит сухого способа производства высокой плотности в соответствии с техническими условиями, разработанными на базе СТБ EN 13329-2018 «Покрытия напольные ламинированные. Элементы с поверхностным слоем на основе термореактивных смол. Технические условия». Для гидрофобизации поверхности использованы кремнийсодержащие составы на основе «Софэксил» ТУ 2229-008-42942526-00 (ООО «СОФЭКС-Силикон», РФ).

Состав «Софэксил» представляет собой водный раствор гидратированного метилсиликоната калия с массовой долей основного вещества 58–63 %, максимально возможным для жидких форм метилсиликонатов. Он разработан специально для применения в строительстве и производстве строительных материалов. Технические характеристики состава «Софэксил» приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Технические характеристики «Софэксил»
ТУ 2229-008-42942526-00**

Показатель	Значение
Внешний вид	Прозрачная жидкость от бесцветного до светло-серого цвета, допускается наличие взвешенных частиц
Массовая доля сухого остатка, %, не менее	50
Массовая доля кремния, %, не менее	12
Массовая доля щёлочи (в пересчёте на КОН), % масс.	20–25
Плотность, при температуре 20°С г/см ³	1,35–1,42
Водородный показатель, рН	14

Для усиления гидрофобизирующего эффекта, достигаемого за счет более равномерного распределения метилсиликоната калия по поверхности неоднородной кромки древесноволокнистой плиты, использован разработанный ООО «СОФЭКС-Силикон» смачиватель.

Испытания покрытий напольных ламинированных подтвердили их соответствие требованиям СТБ EN 13329-2018. Результаты испытаний гидрофобизирующих составов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты промышленных испытаний ламинированных напольных покрытий в условиях ОАО «Витебскдрев»

Наименование образца	Условия отбора образцов на испытания	Водопоглощение лицевой поверхностью за 24 ч, %
Напольные покрытия без гидроизоляции кромок	Выдержка ламинированных напольных покрытий в течение 24 часов после производства	11,5
Напольные покрытия, кромки которых гидроизолированы эмульсией «Софэксил»		5,4
Напольные покрытия, кромки которых гидроизолированы эмульсией «Софэксил», разведенной водой 1:10		9,2
Напольные покрытия, кромки которых гидроизолированы эмульсией «Софэксил» и 0,5% смачивателя		6,4
Напольные покрытия, кромки которых гидроизолированы эмульсией «Софэксил» и 0,5% смачивателя	Выдержка ламинированных напольных покрытий в течение 10 суток после производства	7,0
Напольные покрытия, кромки которых гидроизолированы эмульсией «Софэксил», разведенной водой 1:10, и смачивателем		7,0

Таким образом, промышленные испытания показали (таблица 2), что применение гидрофобизирующего состава позволяет достичь требований к характеристикам напольных покрытий для помещений общественного назначения в условиях очень высокой интенсивности механического воздействия по показателю «Набухание по толщине образца», нормируемого величиной – менее 8% (СТБ EN 13329-2018).

Разработанный ООО «СОФЭКС-Силикон» гидрофобизирующий состав может быть рекомендован к промышленному использованию для поверхностной гидрофобизации кромок ламинированных напольных покрытий в целях повышения класса интенсивности механического воздействия согласно требований СТБ EN 13329-2018.

А.А. Кожемяко, соискатель;
С.И. Шпак, канд. техн. наук, доц.;
Е.В. Дубоделова, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
А.Н. Гончар, зам. директора (СООО «СинерджиКом», г. Речица);
А.А. Быкова, главный технолог (ОАО «Речицадрев», г. Речица)

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ КЛЕЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КОМПОЗИЦИИ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ ЛИГНИНОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФАНЕРЫ ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ

В настоящее время при производстве фанеры общего назначения марки ФК используются преимущественно карбамидоформальдегидные смолы (КФС), выпускаемые преимущественно по техническим условиям. При этом они либо производятся на самом фанерном предприятии, либо закупаются за рубежом, в основном в Российской Федерации. Доля затрат на смолу в структуре себестоимости готовой продукции довольно велика и составляет около 25–30%. Особенностью КФС, применяемых в фанерном производстве, является их высокая вязкость (не менее 90 с по ВЗ-4) для обеспечения высокой липкости клея и низкой впитываемости в поверхность лущеного шпона.

Применение наполнителей в составе клея позволяет уменьшить расход смолы при повышении вязкости клея и соответственно снизить себестоимость продукции при повышении физико-механических показателей фанеры и снижении содержания свободного формальдегида в готовой продукции. В качестве наполнителей в клеевой композиции для фанеры общего назначения можно использовать различные продукты органического и неорганического происхождения: древесную муку, лигнин в виде технических лигносульфонатов, муку злаковых и бобовых культур, крахмал и его производные, муку из различных орехов, каолин, мел, угли, силикагель, отходы производства кристаллического кремния, природные алюмосиликаты, шунгиты. В настоящее время наиболее перспективным среди них является лигнин и продукты его химической переработки, которые можно модифицировать для придания им определенных свойств.

Целью работы является изучение влияния карбоксилатных лигнинов в рецептуре клея на эксплуатационные свойства фанеры общего назначения.

Для исследований нами выбран гидролизный лигнин, который образовался при функционировании гидролизного завода в г. Речица

(Республика Беларусь). Для получения стандартизированных по свойствам продуктов требуется очистка и направленная химическая модификация гидролизного лигнина. В СООО «СинерджиКом» разработаны лигниновые продукты линейки S-Drill полученные при валоризации гидролизного лигнина. Для лигниновых продуктов линейки S-Drill характерно наличие значительного количества функциональных групп, которые способны вступать в реакции поликонденсации с карбамидом и формальдегидом при горячем прессовании фанеры. Кроме того, имеется возможность регулировать дисперсность и водородный показатель лигниновых продуктов, что позволяет использовать их в рецептуре клея для повышения эксплуатационных свойств фанеры.

Для проведения эксперимента использовались контрольные рецептуры I, III (таблица 1), в составе которых применялись технические лигносульфонаты в количестве 0,5 и 4,7% к массе КФС, неорганические наполнители – каолин в количестве 0,5 и 3,9%, мел в количестве 0,3%; акцептор формальдегида – карбамид 0,2%. В экспериментальных рецептурах II и IV (таблица 1) технические лигносульфонаты заменяли на лигниновый продукт линейки S-Drill Exp с pH=7 в количестве 0,5 и 2,5%. Так же мел и каолин заменяли на инертный высокодисперсный лигнин линейки S-Drill SB в количестве 1 и 2%. Контроль за экспериментальными рецептурами клея осуществляли по условной вязкости.

Изготавливали семислойную фанеру из низкосортного березового лущеного шпона толщиной 9 мм. Клей наносили с расходом 140 г/м². Прессование вели при удельном давлении 1,9 МПа и температуре плит пресса 115°C. Цикл прессования составлял 5,5 минут.

Таблица 1 – Рецептуры клея для фанеры

Компонент	Рецептура			
	I (контроль)	II (экспериментальная)	III (контроль)	IV (экспериментальная)
КФС	+	+	+	+
Сульфат аммония	+	+	+	+
Мел	+	–	–	–
Каолин	+	+	+	–
Лигносульфонаты	+	–	+	–
Карбамид	–	–	+	–
S-Drill EXP	–	+	–	+
S-Drill SB	–	+	–	+

Результаты испытаний фанеры общего назначения приведены в таблице 2. Среди физико-механических показателей нами выделен

предел прочности при скалывании, позволяющий оценить адгезионную прочность клея к поверхности древесины и являющийся основным эксплуатационным показателем. Химическую безопасность оценивали по выделению формальдегида в соответствии с требованиями ГОСТ 32155-2013 для газоаналитического метода.

Таблица 2 – Эксплуатационные свойства фанеры общего назначения

Показатель	Значения показателей			
	I (контроль)	II (экспериментальная)	III (контроль)	IV (экспериментальная)
Предел прочности при скалывании по клеевому слою, МПа	1,89	2,22	1,43	2,30
Выделение формальдегида, мг/м ² ·ч	1,1	1,4	1,3	1,1

Как видно из таблицы 2, контрольная рецептура III, отличающаяся минимальными дозировками каолина и технических лигносульфонатов – 0,5%, не обеспечила требований ГОСТ 3916.1 по показателю предел прочности при скалывании по клеевому слою. Для контрольной рецептуры I данный показатель был достигнут за счет применения каолина (3,9%), мела (0,3%) и технических лигносульфонатов (4,7%), что свидетельствует о необходимости увеличения их дозировок в целях повышения адгезионной прочности. Выделение свободного формальдегида из всех образцов фанеры, соответствовало требованиям ГОСТ 3916.1 и варьировало в диапазоне от 1,1 до 1,4 мг/м²·ч при нормативе 3,5 мг/м²·ч. Применение поликарбоксилатных лигнинов позволило повысить показатель предела прочности при скалывании по клеевому слою для всех экспериментальных образцов на величину от 55 до 59% в сравнении с образцами, полученными по контрольным рецептурам в диапазоне дозировок от 0,5 до 2,5%. При этом выделение формальдегида снижалось на 7,7% при минимальной дозировке и на 18% – при максимальной. Таким образом, поликарбоксилатные лигнины показали большую эффективность при пониженных расходах в композиции клея для фанеры общего назначения и их можно рекомендовать для промышленной апробации.

Г.А. Чернушевич, ст. преп.;
С.В. Киселев, канд. техн. наук, ст. преп.;
Н.О. Азовская, ст. преп. (БГТУ, г. Минск)

АНАЛИЗ ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО РИСКА ЗДОРОВЬЯ РАБОТАЮЩИХ В ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Работодатель обязан обеспечить идентификацию опасностей, оценить профессиональные риски, подготовить и реализовать мероприятия по снижению рисков с проведением анализа их эффективности.

Сложность решения задач по оценке профессионального риска для нашей страны во многом обусловлена тем, что долгие годы у нас не практиковалось использование даже самого термина «*риск*».

В связи с тем, что в деятельности по охране труда рассматривается только один риск – *риск повреждения здоровья работающего*, поэтому словесные сочетания типа «производственные риски», «риски организации в области охраны труда», «риски деятельности организации», на наш взгляд, должны быть выведены из оборота [1].

Риск – категория многофакторная. Сложность его оценки состоит в том, что при этом должны быть учтены не только влияющие на состояние здоровья и работоспособность работающего вредности и опасности производственной среды и характер трудового процесса, но и личностные факторы, зависящие от поведения работающего и степени исполнения им требований безопасности и гигиены труда, а также действия других юридических и физических лиц [2].

В настоящее время около 90% организаций Республики Беларусь для оценки профессиональных рисков в ходе разработки и сертификации систем управления охраной труда в основном пользуются методом оценки рисков по вероятности их возникновения и серьезности последствий. Данный метод рекомендован для организаций, в которых зафиксированы несчастные случаи и травматизм за длительный период времени. Оценка рисков (R) заключается в нахождении произведения между вероятностью возникновения опасности (P) и серьезностью последствий воздействия опасности (S):

$$R = P \cdot S,$$

где R – величина риска; P – вероятность возникновения опасности; S – серьезность последствий возникновения опасности.

При отсутствии статистических данных оценка вероятностей возникновения опасности может осуществляться по качественным ха-

рактикам. Оценку рисков по данной методике в организациях проводит, как правило, сам наниматель, часто – с привлечением независимых экспертов. Поэтому полнота проделанной работы во многом зависит от квалификации и опыта эксперта, который, основываясь только на своих знаниях, опыте, ощущениях, решает, к какой категории отнести вероятность и тяжесть нежелательных последствий. В этом видна большая доля субъективизма, т. е. окончательные результаты во многом зависят от квалификации и опыта эксперта, что не позволяет говорить об их достоверности и объективности.

На практике также используется и метод оценки рисков на основе системы Элмери, основанный на определении индекса безопасности, который равен отношению:

$$\frac{\text{«пункты хорошо»}}{\text{пункты «хорошо»} + \text{пункты «плохо»}} 100\% .$$

Например, соотношение 60% показывает, что 60 пунктов из 100 соответствуют предъявляемым требованиям. Основным недостатком системы Элмери является то, что все факторы, оказывающие влияние на безопасность труда, принимаются равнозначными без учета их весомости (например, отсутствие ограждений на при работе на высоте и недостаточная ширина проходов между столами в бухгалтерии).

Эта система не затрагивает оценки конкретных рисков – процессов выявления и идентификации опасностей на рабочих местах. Применение данной системы позволяет планировать мероприятия по охране труда с конкретной целью – для устранения выявленного несоответствия.

Оценки рисков, сделанные в одной организации по одной и той же методике для одной и той же работы или профессии разными специалистами, зачастую отличаются. Это свидетельствует о значительной роли субъективного фактора в такой оценке.

Идентификация опасностей, оценка рисков. Идентификация опасностей и оценка рисков должна представлять собой процесс значительно более глубокого исследования всех возможных вредных и опасных факторов производственной среды и трудового процесса с тем, чтобы выявить, в каких ситуациях они могут нанести вред здоровью работающего и насколько серьезным может быть этот вред.

В нашей республике по состоянию на 01.01.2022 г. численность работающих, занятых в экономике, составляет 4 428,5 тыс. чел [3]. В Беларуси в 2021 г. на производстве произошло 1886 несчастных случаев, тогда профессиональный риск травматизма будет равен:

$$R = n / N = 1886 / 4\,428\,500 = 4,3 \times 10^{-4}.$$

Это область неприемлемого (недопустимого) риска травматизма (10^{-6} в год), но меньше уровня социально-приемлемого риска ($6 \cdot 10^{-4}$ на человека в год).

Проведем оценку профессионального риска здоровья работающих на примере некоторых предприятий деревообрабатывающей деревообработки.

Ранее на кафедре безопасности жизнедеятельности выполнялись научно-исследовательские темы по изучению санитарно-гигиенических характеристик технологических процессов на предприятиях ОАО «Ивацевичдрев» и на ОАО «Борисовдрев». На начало 2022 г. «Ивацевичдрев» численность работающих составляла 1301 человек и за 2021 г. на нем произошло два несчастных случая, в т. ч 1 тяжелый случай. Тогда профессиональный риск травматизма на этом предприятии составит:

$$R = n / N = 2 / 1301 = 1,5 \cdot 10^{-3}.$$

На ОАО «Борисовдрев» на 01.01.2022 г. численность работающих составляла 800 человек и за 2021 год произошел один несчастный случай на производстве. Тогда профессиональный риск травматизма на ОАО «Борисовдрев» составит:

$$R = n / N = 1 / 800 = 1,2 \cdot 10^{-3}.$$

Как видно из расчетов, профессиональный риск травматизма на ОАО «Ивацевичдрев» этот показатель в 3,5 раза выше, а на ОАО «Борисовдрев» в 2,8 раза выше, чем профессиональный риск травматизма по республике, равный $R = 4,3 \cdot 10^{-4}$.

Исходя из проведенных примеров можно сделать вывод, что на деревообрабатывающих предприятиях высокий риск производственного травматизма. Все приведенные методики объединяет наличие субъективизма в оценке риска повреждения здоровья работающего. Наиболее приемлемым вариантом для оценки профессиональных рисков на рабочих местах является сочетание субъективных (экспертная оценка) и объективных подходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семич, В. П. Еще раз к вопросу о профессиональных рисках // Охрана труда. Практикум. – 2010. – № 9. – С. 3–15.
2. Асаенок, И. С. Профессиональные риски: методология анализа и управление / И. С. Асаенок, Е. Е. Кученева, А. Ф. Минаковский. – Минск: Бестпринт, 2009. – 181 с.
3. Статистический ежегодник Республики Беларусь / М-во статистики и анализа Респ. Беларусь. – Минск, 2021. – 374 с.

УДК 631.35:636.085.51

Э.В. Логвинова, инженер-технолог (ООО «Фермент», г. Минск);
В.С. Болтовский, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО БИОКОНСЕРВАНТА НА ОСНОВЕ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ И МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СОХРАННОСТИ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ЗЕЛЕННОЙ МАССЫ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Растительные корма играют важную роль в создании кормовой базы для жвачных животных. Однако значительная часть заготавливаемой зеленой массы растительного сырья остается низкого качества. Поэтому задача повышения сохранности и получения высококачественного растительного корма является первостепенной.

Перспективным способом биоконсервации зеленой массы растительного сырья является применение комплексного консерванта на основе бактериальной закваски и полиферментной композиции, который целенаправленно деполимеризует часть трудногидролизуемых полисахаридов в олиго- и моносахариды, способствуя более полному сбраживанию в молочную и частично уксусную кислоты.

С целью повышения сохранности питательных веществ бобовых культур провели закладку измельченной люцерны: без добавок (контроль), с добавлением *Lactobacillus plantarum* и фермента, с комплексным биоконсервантом, содержащим консорциум молочнокислых бактерий (*Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei*) в количестве $1 \cdot 10^{11}$ КОЕ/г и полиферментным препаратом на основе целлюлазы – 300–10000 ед/г, ксиланазы – 500–70000 ед/г, пектиназы – 500–15000 ед/г в соотношении (1–5) : (6,1–10,2) : (1,5–4,4).

В вакуумные пакеты в трех повторениях закладывали измельченную до 3–4 см люцерну, орошенную рабочим раствором соответствующего биоконсерванта, и контроль без добавок. Создавали вакуум и помещали в прохладное темное место на 60 дней.

Анализ качества полученных образцов проводили по внешнему виду (цвет, запах, консистенция), содержанию трудногидролизуемых полисахаридов (ТГПС) и органических кислот (молочной, уксусной и масляной кислот). Содержание ТГПС рассчитывали на абсолютно сухое вещество.

Все опытные образцы, кроме контроля, были зеленого цвета и обладали приятным ароматом квашеных овощей. Структура соответствовала исходному сырью.

Показателем качества является содержание масляной кислоты: в опытных образцах она отсутствует, что указывает на высокий уровень сохранности. В отличие от контроля, в котором содержится 0,8% масляной кислоты, что является показателем порчи.

Высокая эффективность комплексного биоконсерванта подтверждается повышенным содержанием молочной кислоты 3,21% по сравнению с ближайшим аналогом 2,34% при наилучшем соотношении молочной и уксусной кислот 84,2/15,8. Также установлено снижение содержания ТГПС на 22,2 % по сравнению с контролем, что указывает на эффективность полиферментной композиции.

В процессе ферментативного гидролиза происходит частичное разрушение целлюлозы и гемицеллюлоз с образованием моносахаридов, преобразуемых молочнокислыми бактериями в органические кислоты (молочную и уксусную).

Изучена эффективность биконсервации смеси зеленой массы растительного сырья и соломы с применением комплексного биологического консерванта. Для повышения доступности ферментных препаратов к трудногидролизуемым полисахаридам солому измельчали и пропаривали. Пропаривание также способствовало снижению механической прочности лигноцеллюлозного комплекса соломы.

В лабораторных условиях были заложены образцы смеси разнотравья и пропаренной соломенной резки пшеницы (10 %) в вакуумные пакеты: контроль без добавок, с препаратом «Биосил» и с комплексным биоконсервантом. Опытные образцы в анаэробных условиях выдерживались в темном, прохладном месте 60 дней.

Анализ качества полученных образцов проводили по органолептическим (внешний вид, консистенция, цвет, запах) и физико-химическим (сухое вещество, сырая клетчатка, сырой протеин, рН, масляная кислота) показателям. Данные сведены в таблицу 1. Содержание сырой клетчатки и сырого протеина рассчитывали на абсолютно сухое вещество.

Исходная смесь разнотравья и соломы пшеницы содержала: сухое вещество – 44,5%; сырую клетчатку – 18,4%; сырой протеин – 3,82%; рН 6,14.

Опытные образцы зеленого цвета с приятным ароматом квашеных овощей сохранили структуру исходного сырья, что указывает на их доброкачественность.

Как видно из таблицы 1, в опытных образцах отсутствует масляная кислота, что является показателем качества. Оптимальное значение рН 4,2 было достигнуто только в опытном образце с комплексным биоконсервантом.

**Таблица 1 – Питательная ценность опытных образцов
из зеленой массы разнотравья и пшеничной соломы**

Способ биоконсервации	Сухое вещество		Сырая клетчатка		Сырой протеин		рН	Масляная кислота, %
	в процентах	потери, %	в процентах	потери, %	в процентах	потери, %		
Без добавок (контроль)	38,1	14,4	18,7	0	3,11	18,6	4,8	0,1
Препарат «Биосил»	39,8	10,6	18,2	1,1	3,25	14,9	4,6	0
<i>Lactobacillus plantarum</i> , <i>Lactobacillus casei</i> + полиферментная композиция	42,3	4,9	16,3	11,4	3,64	4,7	4,2	0

Показателем сохранности растительного сырья являются низкие потери по сравнению с исходной зеленой массой. Наилучший результат получен в образцах с комплексным биоконсервантом и составил по сухому веществу 4,9%, сырому протеину 4,7%. Снижение содержания сырой клетчатки на 11,4% является показателем эффективности полиферментной композиции.

Схожие результаты получены при биоконсервации смеси разнотравья и пропаренной соломенной резки рапса (10 %) в вакуумные пакеты: без добавок (контроль), с препаратом «Биосил» и с комплексным биоконсервантом. Образцы в анаэробных условиях выдерживались в темном, прохладном месте 60 дней.

Анализ качества полученных образцов проводили по органолептическим (внешний вид, консистенция, цвет, запах) и физико-химическим (сухое вещество, сырая клетчатка, сырой протеин, рН, масляная кислота) показателям. Содержание сырой клетчатки и сырого протеина рассчитывали на абсолютно сухое вещество.

Исходная смесь разнотравья и соломы рапса содержала: сухое вещество – 42,2 %; сырую клетчатку – 17,9 %; сырой протеин – 3,84 %; рН 5,6.

По органолептическим показателям опытные образцы были доброкачественными, что также подтверждается отсутствием масляной кислоты. Оптимальная величина рН 4,1 обнаружена в образце с комплексным биоконсервантом.

Наилучший результат по показателям сохранности по сравнению с исходным растительным сырьем получен в опытном образце с комплексным биоконсервантом и составил по сухому веществу 4,5%, сырому протеину 4,9%. Эффективность полиферментной композиции

подтверждается сниженным содержанием сырой клетчатки на 10,6%.

В лабораторных условиях апробировали технологию консервирования смеси разнотравья и соломенной резки рапса с применением биологического и химического препаратов.

Технология заключается в послойной укладке измельченной зеленой массы разнотравья, обработанной биоконсервантом, и соломенной резки рапса, обработанной химическим препаратом и пропаренной. Затем удаляли воздух и выдерживали в темном, прохладном месте 60 дней.

Проводили закладку в вакуумные пакеты: без добавок (контроль), с препаратами «Биосил НН» (*Lactococcus lactis*, *Lactobacillus casei*) и «Текацид» (муравьиная и пропионовая кислоты), с комплексным биоконсервантом (*Lactobacillus plantarum*, *Lactobacillus casei* и полиферментная композиция) и химическим препаратом (молочная кислота).

Анализ качества полученных образцов проводили по органолептическим и физико-химическим показателям. Данные сведены в табл. 2.

Таблица 2 – Питательная ценность опытных образцов из зеленой массы разнотравья и соломы рапса

Способ биоконсервации	Сухое вещество		Сырая клетчатка		Сырой протеин		рН	Масляная кислота, %
	в процентах	потери, %	в процентах	потери, %	в процентах	потери, %		
Без добавок (контроль)	33,2	19,2	17,3	0	3,16	14,8	4,5	0,1
Препарат «Биосил НН» и «Текацид»	37,1	9,7	16,7	2,3	3,39	8,6	4,2	0
Комплексный биоконсервант и химический препарат	39,0	5,1	15,2	11,1	3,53	4,9	4,1	0

Содержание сырой клетчатки и сырого протеина рассчитывали на абсолютно сухое вещество. Исходная смесь разнотравья и соломы рапса содержала: сухое вещество – 41,1%; сырую клетчатку – 17,1%; сырой протеин – 3,71%; рН 5,2.

Послойная укладка разнотравья и соломенной резки предотвращает утечку сока из зеленой массы благодаря высокой гигроскопичности соломы, а также способствует проникновению полиферментного препарата из зеленой массы растительного сырья в солому, из которой молочная кислота частично проникает в зеленую массу разнотравья, снижая активную кислотность, чем создает благоприятные условия для жизнедеятельности молочнокислых бактерий.

Поэтому опытные образцы по органолептическим показателям соответствовали требованиям доброкачественности, не содержали масляной кислоты и значения рН 4,2 и 4,1 достигли оптимума.

По сохранности питательных веществ исходного растительного сырья лучший результат получен в образце с комплексным биоконсервантом и химическим препаратом на основе молочной кислоты. Потери составили по сухому веществу 5,1%, сырому протеину 4,9%. Сырая клетчатка снизилась на 11,1%, что подтвердило эффективность полиферментной композиции.

Таким образом, применение комплексного биоконсерванта на основе бактериальной закваски и полиферментной композиции способствует повышению степени сохранности зеленой массы растительного сырья, в том числе с добавлением соломы как злаковых, так и масличных культур, что позволяет получить высококачественный растительный корм.

УДК 674.816.2

Р.М. Хазиахмедова, ассист.;
А.А. Макаров, канд. техн. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань)

ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ В ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Сложившаяся ситуация в области образования, накопления, использования, хранения и утилизации отходов промышленного производства ведет к опасному загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов и, как следствие, к значительному экономическому ущербу [1]. Отходы лесопиления и деревообработки в лучшем случае просто сжигаются, в худшем - сваливаются в непосредственной близости от предприятия, неблагоприятно воздействуя на экологическую обстановку и нарушая естественный баланс в локальной экосистеме. Перспективным способом утилизации отходов является использование их в качестве наполнителя композиционных и строительных материалов.

В связи с этим, широкое применение в строительстве находят легкие бетоны на основе отходов древесной промышленности [2-3].

Одна из причин использования древесины – экологическая безопасность теплоизоляции, созданной на основе древесных частиц, которая сочетается и с другими свойствами, привлекающими потребителей. Помимо прочего практически все органические теплоизоляционные материалы изготавливаются в виде крупноразмерных блоков,

что упрощает производство строительных работ и удешевляет строительство [4]. Основной проблемой при формировании композиционного материала на основе цемента и древесины, является то, что присутствие в древесине легкогидролизуемых углеводов приводит к щелочному гидролизу последних с выделением низкомолекулярных углеводов

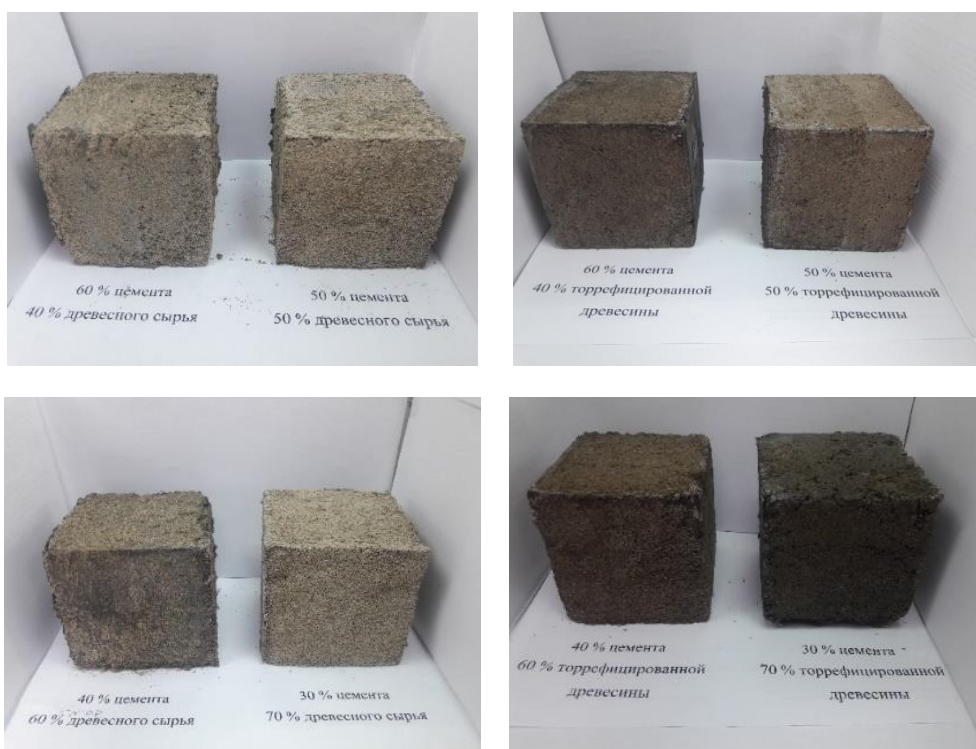
(цементных ядов) и отрицательно влияет на твердение цементного теста [5]. Ситуация усугубляется при использовании мягколиственной низкотоварной древесины. В последние годы всё большую популярность находят процессы термомодифицирования (торрефикации) древесины, поскольку позволяют значительно изменить ее качественные характеристики без использования химических средств [6].

Торрефикация – это процесс «мягкого» пиролиза биомассы, нагрева без доступа воздуха, который протекает при температурах 200-350 °С и атмосферном давлении в течение 30-90 минут. При данном процессе возможно селективно менять архитектуру клеточной стенки лигноцеллюлозного сырья в зависимости от продолжительности и величины температурного воздействия. Прежде всего при торрефикации снижается доля гемицеллюлоз (легкогидролизуемых углеводов), которые являются цементными ядами.

Учитывая данные обстоятельства, торрефицированный древесный наполнитель должен обладать более высокими эксплуатационными показателями при производстве опилкобетона. С целью оценки справедливости данного утверждения, были проведены исследования физико-механических характеристик опилкобетона, полученного с применением торрефицированного древесного наполнителя.

Термическая обработка образцов осуществлялась на установке торрефикации. В качестве древесного наполнителя использовалась древесная мука марки 560 хвойных (сосна) и лиственных (береза) пород древесины в соотношении 1:1. Полученный торрефикат далее был использован для изготовления образцов опилкобетона (Рис.1) из следующих сырьевых компонентов: портландцемент М500, древесный наполнитель (исходная и торрефицированная древесина), вода.

В ходе исследований готовились контрастные образцы с торрефицированным и древесным наполнителем с содержанием наполнителя 40-70 % масс. Для изготовления опытных образцов были использованы стандартные деревянные формы-кубы размером 100x100x100 мм. Отформованные образцы опилкобетона выдерживались в течение 28 суток при температуре (20±5) °С и относительной влажности воздуха (40±10) %.



Образцы опилкобетона на цементном вяжущем с исходной древесиной

Образцы опилкобетона на цементном вяжущем с торрефицированной древесиной

Рисунок 1 – Внешний вид образцов опилкобетона с исходной и торрефицированной древесиной на цементном вяжущем

Прочность опилкобетона с древесным наполнителем не существенно меняется в представленном диапазоне с отсутствием какой-либо достоверной зависимости предела прочности от содержания наполнителя. Тогда как для торрефицированного наполнителя существует ярко выраженная зависимость с максимумом прочности при концентрации торрефицированного наполнителя в 50 %.

Отсутствие тенденции к изменению прочности при различных содержаниях древесного наполнителя можно объяснить неудовлетворительным отверждением цементной матрицы при наличии цементных ядов, образовавшихся при гидролизе гемицеллюлоз древесины и низкой адгезии матрицы к наполнителю.

По результатам исследований влияния высокотемпературной обработки древесного сырья при температуре 225 °С в течение 1 часа без доступа кислорода воздуха доказана целесообразность использования данного вида обработки в производстве древесно-цементных композиционных материалов с целью повышения их эксплуатационных характеристик до 3 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технологические подходы к повышению качества композиционных материалов / Р. М. Хазиахмедова, А. А. Макаров, А. И. Валиуллина [и др.] // Системы. Методы. Технологии. – 2022. – № 2(54). – С. 139-145. – DOI 10.18324/2077-5415-2022-2-139-145. – EDN WEYSLT.
2. Хазиахмедова, Р. М. Торрефикация древесных отходов березы и сосны / Р. М. Хазиахмедова, Б. Ч. Бешимов, Ч. Ш. Аширметов // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров : Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции, посвященной 90-летию К. С. Минскара, Уфа, 03–06 июня 2019 года / Ответственный редактор В.П. Захаров. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2019. – С. 81-83. – EDN KIJZVW.
3. Хазиахмедова Р.М. Исследование процесса торрефикации древесных отходов березы и сосны с целью выделения экстрактивных веществ. // Актуальные проблемы науки о полимерах-2018, 19–20 ноября 2018 года: Сб. трудов всероссийской научной конференции. Отв. ред. О.Ю. Емелина. Казань. 2018. С. 49-51.
4. Влияние времени прессования и продолжительности хранения на прочность фенолоформальдегидной смолы с 40%-ным замещением синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесных отходов / А. Р. Валеева, А. И. Валиуллина, С. А. Забелкин [и др.] // Системы. Методы. Технологии. – 2021. – № 3(51). – С. 116-121.
5. Ситдыкова К.Н. Технология быстрого абляционного пиролиза // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров. Уфа, 03–06 июня 2019 года. Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции, посвященной 90-летию К. С. Минскара. Отв. ред. В.П. Захаров. 2019. Казань. 2018. С. 79-81.
6. Грачёв, А.Н. Термохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья в биотопливо и химические продукты / А.Н. Грачёв, А.А. Макаров, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №19. С. 133-134

УДК: 676.166.6

Г.М. Бикбулатова, канд. тех. наук, доц.;

И.Ш. Шарафутдинов, асп.; С.А. Забелкин, канд. тех. наук, доц.;

А.Р. Валеева, канд. тех. наук, ассист. (ФГБОУ ВО КНИТУ, г. Казань)

ОБЗОР ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

Зеленая химия выступает за использование зеленых и устойчивых растворителей вместо синтетических аналогов. Она также предпочитает использовать в реакции катализаторы, а не стехиометрические реагенты. Кроме того, не поощряются энергоемкие и вакуумные процессы. Применение принципов «зеленой» химии и устойчивого развития при частичном или полном удалении лигнина из древесины потребует использование зеленых и органических растворителей, а также каталитических систем на основе нетоксичных катализаторов. Реакции, возможно, следует проводить при температуре окружающей среды и атмосферном давлении или собственном давлении [1].

Органические растворители являются наиболее перспективной альтернативой раствору щелочи для частичного удаления лигнина из древесины. Этот метод, который обычно называют органосольвентным процессом (ОВП), широко изучался с точки зрения его применения в целлюлозно-бумажной промышленности. Изученные и коммерческие растворители включают: муравьиную кислоту, уксусную кислоту, тетрагидрофуран (ТГФ), диоксан, этиленгликоль, глицерин, метанол, этанол и бутанол [2]. Некоторые из этих растворителей были классифицированы как безопасные и рекомендованы для применения (например, этанол, метанол, бутанол, этилацетат, этиленгликоль и т. д.). Предполагается, что ТГФ является канцерогенным и оказывает очень сильное влияние на жизненный цикл. Более того, синтез ТГФ требует больших затрат энергии. В процессах производства целлюлозы эти растворители обычно смешивают с водой в различных концентрациях, а реакции проводят при определенных условиях: температура, время и давление.

Растворение лигнина с использованием органического растворителя достигается за счет начального образования ионов гидроксония при достаточно высоких температурах и давлениях, которые затем вызывают сольволитическое расщепление связей арилового эфира в полимере лигнина. Из-за низкой эффективности процесса в основном используются каталитические системы.

ОВП катализируются либо кислотой, либо щелочью. Эффективность процесса ОВП связана с выбором растворителя или смеси, катализатора, концентрации, времени, давления и температуры. Делигнификация до 50 % была достигнута в процессах варки древесной массы в зависимости от размера и типа биомассы [3, 4]. Использование орга-

нических растворителей является целесообразным методом делигнификации, который можно применять при переработке массивной древесины по следующим причинам:

- доступность широкого спектра органических растворителей;
- доступность растворителей из возобновляемого сырья, таких как биоэтанол, био-2-метилтетрагидрофуран [5], биометанол и биобутанол [6];
- селективное удаление лигнина и гемицеллюлозы.

Недавнее исследование делигнификации крупных древесных срезов с использованием раствора 1-бутанол/вода (т.е. ОВП) показывает, что в значительной степени пострадали только гемицеллюлоза и лигнин.

Состав целлюлозы после делигнификации изменился минимально. В процессах производства целлюлозы сильные кислоты, такие как H_2SO_4 , HCl , щавелевая кислота, щелочи, такие как $NaOH$ и $NaHSO_4$, и соли щелочноземельных металлов, такие как $MgSO_4$, использовались в качестве катализаторов в небольших количествах. Однако исследовательские усилия должны быть направлены на разработку экологически чистых катализаторов для системы ОВП. Изменения в структуре целлюлозы и гемицеллюлозы во время ОВП, сильно зависят от используемых растворителя и катализатора. Единую тенденцию установить сложно из-за широкого спектра растворителей и катализаторов.

К недостаткам ОВП относится использование относительно высоких температур и большого количества растворителя [7]. Улучшение процесса может быть достигнуто за счет разработки катализаторов, повышающих эффективность делигнификации при низких температурах.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой еще один класс зеленых растворителей, пригодных для частичного удаления лигнина из древесины. Ионные жидкости представляют собой низкотемпературные плавящиеся соли. Они негорючи, нелетучи, недороги, термически стабильны и легко восстанавливаются. Это полярные растворители с разной степенью способности образовывать водородные связи.

Ионные жидкости состоят из двух частей: анионов и катионов. Их химический характер зависит от прочности обеих частей. Поведение растворителей ИЖ можно регулировать, изменяя пропорцию каждого компонента. При делигнификации биомассы эффективность ИЖ в значительной степени зависит от анионной части. Делигнификация с ИЖ происходит по катализируемому кислотой механизму, приводящему к гидролитическому расщеплению связей β -О-4. Исследования древесной целлюлозы показали, что при хорошем подборе ИЖ, температуры, доли анионной части и времени можно достичь делигнифи-

кации до 90 % [8]. Использование ИЖ особенно привлекательно возможностью создания высокоселективных растворителей для удаления доступных катионов и анионов.

Еще одним интересным аспектом делигнификации ИЖ является возможность проведения процесса без необходимости в реакторе или с использованием только реакторов низкого давления. Стоимость делигнификации может быть значительно снижена за счет соответствующего состава растворителя ИЖ. Обнаружено, что обработка делигнифицированной древесины ацетатом 1-этил-3-метилимидазолия приводит к превращению целлюлозы I в II, что сопровождается снижением кристалличности в зависимости от времени обработки. Сообщалось о тенденции кристалличности при предварительной обработке древесной биомассы другими ИЖ [9]. Снижение кристалличности может привести к снижению прочности целлюлозы. Гемичеселлюлоза также деполимеризуется при делигнификации с ИЖ. Сообщалось об удалении до 66% гемичеселлюлозы после предварительной обработки древесины сосны ИЖ [10]. Будущие исследования делигнификации ИЖ должны быть сосредоточены на разработке растворов ИЖ с минимальным воздействием на целлюлозу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10097, <https://rscf.ru/project/22-73-10097/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карасева, О. А. Информационные технологии в лесном бизнесе / О. А. Карасева, Т. В. Малкова // Леса России и хозяйство в них. – 2020. – № 1(72). – С. 71-77.
2. T. T. Kwok, J. R. Bright, M. J. Realff and A. S. Bommarius, *BioResources*, 2019, 14, 5988–6003.
3. P. Sannigrahi, A. J. Ragauskas and S. J. Miller, *Energy Fuels*, 2010, 24, 683–689.
4. A. Moradbak, P. M. Tahir, A. Z. Mohamed, L. C. Peng and R. Halis, *BioResources*, 2016, 11, 5994–6005.
5. V. Pace, P. Hoyos, L. Castoldi, P. Domínguez De María and A. R. Alcántara, *ChemSusChem*, 2012, 5, 1369–1379.
6. M. Uyttebroek, W. Van Hecke and K. Vanbroekhoven, *Catal. Today*, 2015, 239, 7–10.
7. M. N. Borand and F. Karaosmanoğlu, *J. Renewable Sustainable Energy*, 2018, 10, 033104.
8. N. Sun, M. Rahman, Y. Qin, M. L. Maxim, H. Rodríguez and R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2009, 11, 646–655.
9. A. Brandt, M. J. Ray, T. Q. To, D. J. Leak, R. J. Murphy and T. Welton, *Green Chem.*, 2011, 13, 2489–2499.
10. M. K. Alomar, M. Hayyan, M. A. Alsaadi, S. Akib, A. Hayyan and M. A. Hashim, *J. Mol. Liq.*, 2016, 215, 98–103.

А.И. Валиуллина, ассист.;
В.Н. Башкиров д-р тех. наук, проф. (КНИТУ, г. Казань)

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Устойчивое развитие – это экономическая концепция, которая предполагает соответствующие отношения между экономикой, заботой об окружающей среде и качеством жизни. Руководящим принципом этой теории является стремление к состоянию, в котором все основные потребности человека удовлетворяются при сохранении целостности экосистемы Земли. Одним из концепций устойчивого развития является замена компонентов из невозобновляемых источников их возобновляемыми эквивалентами, что в основном направлено на ограничение добычи и переработки ископаемого сырья что способствовало бы сокращению ухудшения окружающей среды. [1, 2]

Данная работа посвящена исследованию по замене синтетического полиольного компонента полиуретанов на возобновляемый гидроксилсодержащий компонент, полученного из жидких продуктов пиролиза древесины. [3, 4]

Пенополиуретаны (ППУ) являются одним из наиболее широко используемых полимерных материалов в мире. ППУ обычно классифицируется на гибкий, полужесткий или жесткий ППУ, в зависимости от своей механической прочности. Жесткий пенополиуретан сегодня является одним из самых важных теплоизоляционных материалов, применяемых в строительной индустрии, например, сэндвич-панели с теплоизолятором из пенополиуретана. Такие сэндвич-панели успешно применяются в строительстве помещений с высокой влажностью: бассейнов, моек, производственных цехов и зданий, расположенных вблизи водоемов. Панели с пенополиуретановым наполнителем используются также для производства холодильных и морозильных камер, складов и сельскохозяйственных построек.

Однако, для получения ППУ стандартным методом нужно два важнейших сырья, полиол и изоцианат, оба компонента являются продуктами нефтехимической переработки. Поэтому, в эпоху роста цен на нефть, наличие различных экологических проблем и желание сохранить окружающую среду, развивает большой интерес в получении полиолов из возобновляемого сырья, которые можно было бы использовать в синтезе ППУ.

Пиролизная жидкость – это жидкость, получаемая при быстром пиролизе древесины, имеет темно-коричневый цвет и резкий запах

копчености. В своем составе она содержит такие группы как: альдегиды (9,8 %), кетоны (16,4 %), кислоты (8,2 %), моносахариды (9,7 %), фенолы (30,2%) и др. [5]. В рамках данной научной деятельности в лабораторных условиях исследованы различные методы обработки пиролизной жидкости, при которых были выделены разные виды компонентов.

Так из пиролизной жидкости, была выделена углеводная фракция, которая использовалась в качестве возобновляемого полиольного компонента А в синтезе пенополиуретанов (ППУ). Полиольный компонент – это гидроксилсодержащая жидкость, которая создает полимерную основу пенополиуретана при реакции с полиизоцианатом. Возобновляемый полиольный компонент А представляет собой промышленный полиольный компонент, часть которого заменена углеводной фракцией, выделенной из пиролизной жидкости, в виде смеси моносахаридов, содержащих в себе гидроксильные группы способных вступить в реакцию с изоцианатами. Полиуретан получают в результате химической реакции двух основных компонентов: полиольного компонента А и изоцианатного компонента Б. Взаимодействие компонентов приводит к быстрой реакции, наблюдаются вспенивание и отверждение композиции с образованием жёсткой пены (рисунок 1).

Получаемые по указанной схеме образцы пенополиуретана имеют такую же химическую структуру, как и промышленные образцы ППУ. Это было установлено с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Также лабораторные образцы ППУ были испытаны на теплопроводность.

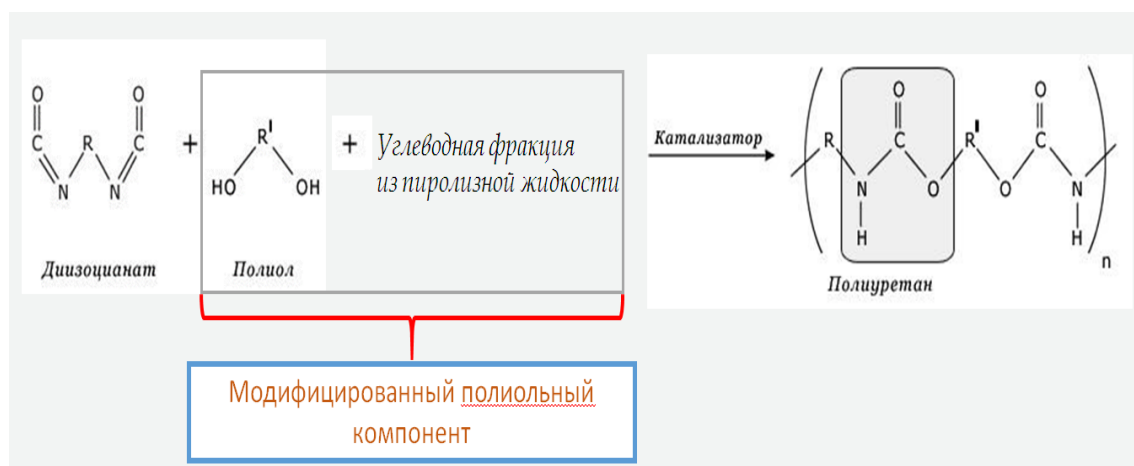


Рисунок 1 – Схема получения модифицированных образцов пенополиуретана в лаборатории

По полученным результатам составлен график зависимости значения теплопроводности пенополиуретана в зависимости от процент-

ного содержания углеводной фракции в полиольном компоненте (рисунок 2).

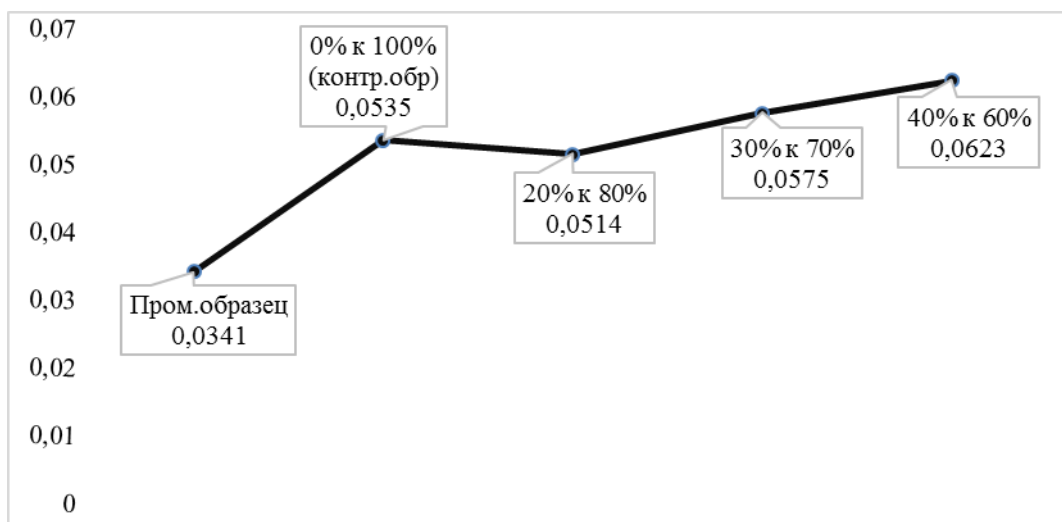


Рисунок 2 – График зависимости значения теплопроводности пенополиуретана в зависимости от процентного содержания углеводной фракции в полиольном компоненте

Результаты полученных экспериментальных данных позволяют сделать вывод, что использование углеводной фракции в качестве модификатора полиольного компонента пенополиуретана дает возможность получать полиуретановую композицию с неплохими физическими свойствами.

Также проведенная работа показывает возможность применения жидких продуктов пиролиза, в качестве сырья для получения химических компонентов, используемых в производстве ППУ. Исходя из вышеизложенного, следует, что жидкие продукты пиролиза растительной биомассы имеют неотъемлемый потенциал в энергосбережении и рациональном природопользовании.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10097, <https://rscf.ru/project/22-73-10097/>

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстрый абляционный пиролиз / К. Н. Ситдыкова, Р. М. Хазиахмедова, А. Н. Грачев [и др.] // Актуальные проблемы науки о полимерах-2018 : Сборник трудов Всероссийской научной конференции, посвященной 60-летию юбилею кафедры Технологии пластических масс, Казань, 19–20 ноября 2018 года / Ответственный редактор О.Ю. Емелина. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2018. – С. 25.

2. Исследование свойств жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины березы / Г. М. Бикбулатова, С. А. Забелкин,

А. Н. Грачев [и др.] // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VII Всероссийской конференции с международным участием, Барнаул, 24–28 апреля 2017 года. – Барнаул: Алтайский государственный университет, 2017. – С. 83-85.

3. Использование биополиолов, полученных из жидких продуктов пиролиза березовых опилок, в качестве возобновляемого компонента в производстве жестких пенополиуретанов / А. И. Валиуллина, А. Н. Грачев, А. Р. Валеева [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2021. – № 10. – С. 41-48. – DOI 10.31044/1994-6260-2021-0-10-41-48.

4. The Use of Biopolyols Obtained from Liquid Birch Sawdust Pyrolysis Products as a Renewable Component in the Production of Rigid Polyurethane Foams / A. I. Valiullina, A. N. Grachev, A. R. Valeeva [et al.] // Polymer Science, Series D. – 2022. – Vol. 15. – No 2. – P. 300-305. – DOI 10.1134/S1995421222020307.

5. Бикбулатова, Г. М. Получение химических продуктов из суммарных жидких продуктов быстрого пиролиза древесины / Г. М. Бикбулатова, А. Р. Валеева, А. И. Сабирзянова // Молодежь и XXI век - 2021 : Материалы XI Международной молодежной научной конференции. В 6-ти томах, Курск, 18–19 февраля 2021 года / Отв. редактор М.С. Разумов. Том 5. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2021. – С. 324-326.

УДК 678.049

Е.П. Усс, канд. техн. наук, доц.;

Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.;

Ж.С. Шашок, д-р. техн. наук, проф.;

О.А. Кротова, канд. техн. наук, доц.;

А.Ю. Ключев, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КАНИФОЛЕСОДЕРЖАЩИМИ И НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты (КТСМА), полученные путем высокотемпературной обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом, представляют собой многокомпонентные сплавы из малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводородов с малеиновым ангидридом, стирольномалеинового аддукта и смоляных кислот, не реагирующих с малеиновым ангидридом. Такие аддукты могут применяться в составе эластомерных композиций для регулирования их пластоэластических и конфекционных

свойств [1–3]. Наноматериалы обладают рядом специфических свойств ввиду особенностей размеров их частиц, структуры, что позволяет использовать их в малых дозировках, при этом оказывая существенное влияние на технологические и эксплуатационные свойства эластомерных материалов [4]. Целью данной работы являлось исследование влияния КТСМА с различными физико-химическими характеристиками на изменение пластоэластических и вулканизационных свойств эластомерных композиций в присутствии наноразмерных модификаторов. Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового (СКИ-3) и полибутадиенового (СКД) каучуков, не содержащие промышленных пластифицирующих добавок. Для получения КТСМА использовался терпентин ОАО «Лесохимик» (г. Борисов, Республика Беларусь). Соотношение терпентина и стирола в реакционной смеси составляло 95/5 (КТСМА 95/5) и 80/20 (КТСМА 80/20) мас. %, а содержание малеинового ангидрида для обработки смеси соответственно 46 и 55 мас. %. По окончании реакции осуществлялась отгонка остатков непрореагировавших компонентов [2]. Дозировка КТСМА в исследуемых резиновых смесях составляла 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовали эластомерную композицию, содержащую промышленный мягчитель – канифоль сосновую, которая применялась в равнозначной дозировке с опытными аддуктами. В наполненные композиции также вводились наноразмерные компоненты в виде опытного образца модифицированной алмазосодержащей шихты, дозировка которой варьировалась в пределах 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Исследование вязкости по Муни наполненных эластомерных композиций проводили на роторном вискозиметре MV 2000 в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011. Кинетические параметры вулканизации смесей определяли при температуре испытания $(143\pm 1)^\circ\text{C}$ на реометре ODR 2000 фирмы Alpha Technologies по ГОСТ 12535-84.

Установлено, что равнозначная замена промышленного мягчителя канифоли на КТСМА с соотношением терпентина и стирола, равным 95/5 и 80/20, практически не влияет на значения вязкости по Муни эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения. В данном случае для смесей с КТСМА показатель вязкости находится в пределах 57,9–61,7 усл. ед. Муни, а для образца сравнения – 59,6 усл. ед. Муни. Определено, что введение алмазосодержащей шихты в исследуемые композиции, содержащие канифоль, приводит к снижению их вязкости. Так, при дозировке наномодификатора, равной 0,1 мас. ч., показатель вязкости образца сравнения не изменяется по сравнению со смесью без шихты и составляет 59,6 усл. ед. Муни. В то же время с увеличением содержания нанодобавки до

0,2 мас. ч. вязкость композиции с канифолью уменьшается на 6,4%. При этом для композиций с опытными аддуктами выявлено, что количественное содержание наношихты оказывает незначительное влияние на значения вязкости по Муни. Установлено, что изменение вязкости резиновой смеси с КТСМА 95/5 при введении шихты независимо от ее дозировки составляет не более 1,9 усл. ед. Муни, а для смеси с КТСМА 80/20 – не более 2,2 усл. ед. Муни по сравнению с композициями, содержащими КТСМА и без наноматериала.

Кинетические параметры вулканизации позволяют оценить влияние различных ингредиентов на изменение свойств эластомерных композиций в процессе формирования пространственной сетки вулканизата. Показано, что параметры вулканизации смесей с канифолесодержащими и наноразмерными добавками, несколько отличаются по сравнению со смесями без наноматериалов. Установлено, что значения минимального крутящего момента ML для эластомерных композиций с канифолесодержащими продуктами и без нанодобавок составляют 6,2–6,8 дН·м, а для этих же смесей с наношихтой в зависимости от дозировки последней $6,6 \leq ML \leq 7,1$ дН·м. Определено, что значения максимального крутящего момента MH для композиций с канифолью и КТСМА и не содержащих наномодификаторы изменяются не более чем на 1 дН·м. Однако применение наношихты в резиновых смесях с канифолью приводит к небольшому повышению (до 1,9%) значения MH , а в смесях с КТСМА – к снижению данного показателя до 7,0%. Аналогичная зависимость выявлена и для показателя разницы максимального и минимального крутящих моментов, косвенно характеризующего плотность сшивки резин. Так, для смесей с канифолью данный показатель при введении нанодобавок изменяется до 2,9%. В случае композиций с КТСМА выявлено снижение плотности поперечного сшивания до 11,4%. Определено, что введение наномодификаторов во все исследуемые резиновые смеси приводит к увеличению до 15,5% времени начала процесса вулканизации по сравнению со смесями без нанодобавок. При этом время достижения оптимальной степени вулканизации для смесей со всеми канифолесодержащими добавками в присутствии наноихты повышается на 3,3–6,8%.

Таким образом, установлено, что при использовании модифицированной алмазосодержащей шихты вязкость по Муни наполненных резиновых смесей с опытными аддуктами КТСМА изменяется незначительно (до 2,2 усл. ед. Муни), при этом вязкость смесей с промышленным мягчителем уменьшается до 6,4%. Анализ кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей, содержащих как канифоль, так и КТСМА, показал, что введение наношихты приводит к увеличению до 15,5% показателя, характеризующего время начала вулканизации, что позволит улучшить безопасность их переработки.

Определено, что применение опытных аддуктов в присутствии наномодификаторов, по-видимому, оказывает влияние на стадию формирования поперечных связей, определяющей природу и густоту сшивок, что подтверждается данными по определению плотности сшивки эластомерных композиций.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства и применение / А.Ю. Ключев [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. трудов. Минск: Белорусская наука, 2008. Вып. 2. С. 374–419.
2. Получение, изучение состава и свойств канифолетерпеностирольномалеиновых смол / А.Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Хим. технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 2. С. 5–12.
3. Пластоэластические и адгезионные свойства наполненных резиновых смесей с канифолесодержащими добавками / Е.П. Усс [и др.] // Труды БГТУ. Хим. технологии, биотехнология, геоэкология. 2022. № 1. С. 20–26.
4. Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. Минск: БГТУ, 2014. 232 с.

УДК 678.04

Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, проф.;
Е.П. Усс, канд. техн. наук, доц.;
О.А. Кротова, канд. техн. наук, доц.;
А.В. Лешкевич, канд. техн. наук, ассист. (БГТУ, г. Минск);
А.Ю. Люштык, нач. лаб. – гл. химик;
С.Н. Каюшников, канд. техн. наук, нач. инж.-техн. центра
(ОАО «Белшина», г. Бобруйск)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КРЕМНЕКИСЛОТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ И КАПЛИНГ-АГЕНТОМ

При использовании кремнезема как активного наполнителя и силана TESPT (бис(3-триэтокси-силилпропил)тетрасульфид) в качестве связующего агента возникает ряд дополнительных проблем, связанных с вулканизацией резиновых смесей [1]. Наличие в TESPT тет-

расульфидной группировки, способной уже при силанизации вступать в химическое взаимодействие с ненасыщенными каучуками может приводить к преждевременной подвулканизации [2].

Целью работы являлось определение влияния марки кремнекислотного наполнителя (ККН) и дозировки каплинг-агента на кинетические параметры вулканизации модельных резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков.

В качестве объектов исследования использовались резиновые смеси на основе растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2163. Высокодисперсные кремнекислотные наполнители марок Zeosil-1165MP и Zeosil Premium 200MP вводились в эластомерные композиции в дозировке 60,0 и 65,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В композициях использовался каплинг-агент, представляющий собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана (бис(3-триэтокси-сिलилпропил)тетра-сульфид), наиболее известного под торговой маркой Si 69 (TESPT)), и технического углерода типа N330 в соотношении 1:1 по массе.

В таблице 1 приведены результаты определения кинетических параметров вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2163 при 143°C.

Таблица 1 – Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2163 (143°C)

Тип кремнекислотного наполнителя	Дозировка наполнителя, мас. ч.	Дозировка силана X 50-S, мас. ч.	<i>ML</i> , дН·м	<i>MH</i> , дН·м	<i>t</i> _{s2} , мин	<i>t</i> ₅₀ , мин
Zeosil-1165MP	60	8,5	1,98	11,72	17,63	22,86
		10,5	2,05	13,11	16,16	21,67
		12,5	1,99	13,55	14,46	18,59
Zeosil Premium 200MP	60	10,7	1,95	12,25	15,72	21,27
		12,7	1,95	12,66	15,71	21,21
		14,7	1,89	13,01	15,21	20,46
Zeosil-1165MP	65	9,4	2,47	12,12	16,58	22,03
		11,4	2,29	12,63	15,89	21,15
		13,4	2,42	13,97	14,21	19,47
Zeosil Premium 200MP	65	11,8	2,67	15,37	10,52	22,31
		13,8	2,49	15,78	10,43	21,28
		15,8	2,26	16,61	10,25	19,65

Примечание:

1) *ML* – минимальный крутящий момент, дН·м; 2) *MH* – максимальный крутящий момент, дН·м; 3) *t*_{s2} – время необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед., мин; 4) *t*₅₀ – время достижения заданной степени вулканизации, мин.

Из представленных данных видно, что с увеличением содержа-

ния кремнекислотного наполнителя в составе резиновой смеси значения минимального крутящего момента несколько увеличиваются, при этом не выявлено существенных различий данного показателя для смесей, содержащих различные марки наполнителя. Резиновые смеси, содержащие 60,0 мас. ч. кремнезема марки Zeosil-1165MP имеют значения ML в пределах 1,98–2,05 дН·м, а для композиций с маркой Zeosil Premium 200MP данный показатель равен 1,89–1,95 дН·м. Аналогичный характер изменения свойств установлен и при дозировке ККН 65,0 мас. ч.

В то же время определено, что с увеличением дозировки наполнителя и связующего агента стойкость к подвулканизации эластомерных композиций уменьшается, при этом наибольшее изменение показателя t_{s2} выявлено для композиций с ККН марки Zeosil Premium 200MP.

В данном случае значение времени увеличения минимального крутящего момента на 2,0 ед. при увеличении дозировки кремнезема уменьшается для композиций с более высокодисперсным наполнителем в 1,49–1,53 раза, а для композиций с Zeosil-1165MP – в 1,02–1,06 раза.

Изменение величины индукционного периода вулканизации может быть обусловлено увеличением дозировки связующего агента, что приводит к повышению содержания свободной серы из TESPT и тем самым сокращению времени начала вулканизации [2, 3].

В таблице 2 приведены результаты определения кинетических параметров вулканизации резиновых смесей на основе ДДСК-2163 при 153°C.

Таблица 2 – Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2163 (153°C)

Тип кремнекислотного наполнителя	Дозировка наполнителя, мас. ч.	Дозировка силана X 50-S, мас. ч.	ML , дН·м	MH , дН·м	t_{s2} , мин	t_{50} , мин
Zeosil-1165MP	60	8,5	1,96	11,25	13,27	16,15
		10,5	1,94	12,72	12,25	14,57
		12,5	2,00	12,93	11,99	12,87
Zeosil Premium 200MP	60	10,7	1,88	11,89	9,82	13,17
		12,7	1,87	12,41	9,85	13,15
		14,7	1,91	12,87	9,55	12,73
Zeosil-1165MP	65	9,4	2,29	11,63	12,07	15,08
		11,4	2,20	12,90	11,42	14,28
		13,4	2,11	13,52	10,30	12,55
Zeosil Premium 200MP	65	11,8	2,89	17,18	6,28	12,48
		13,8	2,81	17,63	6,27	12,77
		15,8	2,72	17,74	6,18	12,82

Примечание:

1) ML – минимальный крутящий момент, дН·м; 2) MH – максимальный крутящий момент, дН·м; 3) t_{s2} – время необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед., мин; 4) t_{50} – время достижения заданной степени вулканизации, мин.

Из таблицы видно, что с увеличением дозировки кремнекислотного наполнителя значение минимального крутящего момента увеличиваются, при чем наиболее существенное изменение данного показателя выявлено для композиций с маркой Zeosil Premium 200MP. Значение *ML* для резиновых смесей с 60,0 мас. ч. указанного наполнителя находятся в пределах 1,88–1,91 дН·м, а при 65,0 мас. ч. – 2,72–2,89 дН·м. Аналогичная зависимость изменения свойств выявлено и для показателя максимального крутящего момента. Установлено, что эластомерные композиции с кремнекислотным наполнителем марки Zeosil Premium 200MP характеризуются меньшей стойкостью к подвулканизации по сравнению с композициями, содержащими ККН марки Zeosil-1165MP. При этом, с увеличением дозировки кремнезема до 65,0 мас. ч. стойкость к подвулканизации для композиций с Zeosil-1165MP уменьшается в 1,10–1,16 раза, а для композиций с Zeosil Premium 200MP – в 1,54–1,57 раза.

Таким образом, результаты определения кинетических параметров вулканизации резиновых смесей на основе ДССК-2163 при различных температурах показали, что с увеличением дозировки кремнекислотного наполнителя значение минимального крутящего момента увеличиваются, при чем наиболее существенное (на 36,9–53,7 %) изменение данного показателя выявлено для композиций с маркой Zeosil Premium 200MP. Определено, что с увеличением дозировки наполнителя и каплинг-агента стойкость к подвулканизации эластомерных композиций при исследуемых температурах вулканизации уменьшается, при этом наибольшее (в 1,49–2,07 раза) изменение времени увеличения минимального крутящего момента на 2,0 ед. выявлено для композиций с более высокодисперсной маркой наполнителя Zeosil Premium 200MP.

Выявленный характер изменения кинетических параметров вулканизации резиновых смесей, содержащих более высокодисперсный кремнекислотный наполнитель марки Zeosil Premium 200MP обусловлен более сильным взаимодействием модифицированной поверхности ККН с макромолекулами каучука, а также повышенным содержанием каплинг-агента, что приводит к увеличению содержания свободной серы из TESPT в объеме эластомерной композиции и ускорению начала процесса структурирования.

*Данная работа проводилась в рамках выполнения комплексного задания
«Разработка научных основ получения и методов исследования эластомерных
композиций различного назначения с улучшенным комплексом свойств»
Государственной программы научных исследований
«Материаловедение, новые материалы и технологии»
подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы».*

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорожкин В.П., Салаев М.В., Мохнаткин А.М., Мохнаткина Е.Г., Махотин А.А., Принада А.Л. Силанизация протекторной резиновой смеси легкой шины. Сообщение 3. Влияние силанизации на технологические и вулканизационные свойства смеси // Каучук и резина. – 2018. – Т. 77, № 4. – С. 240–247.

2. Kaewsakul W. Silica – reinforced natural rubber for low rolling re-sistance energy-saving tires: Diss. of doctor at the University of Twente. – Netherlands, 2013. – 199 p.

3. Jin J., Noordermeer J.W.M., Dierkes W.K., Blume A. The effect of silanization temperature and time on the marching modulus of silica-filled tire tread compounds // Polymers. – 2020. – Vol. 12, № 1. – DOI: 10.3390/polym12010209.

УДК 677.494.6:678.82

Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.;
Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.;
Т.А. Вишневская, стажер мл. науч. сотр.;
Е.В. Асташкевич, студ. (БГТУ, г. Минск);
Ю.М. Можейко, канд. техн. наук, зав. лаб.
(ОАО «Могилевхимволокно», г. Могилев)

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА НА СВОЙСТВА ПЭТ

Текстильные материалы на основе ПЭТ волокон широко применяются во всех отраслях промышленности, сельском хозяйстве и быту. Связано это с уникальными свойствами полиэфирных волокон: помимо высоких технических характеристик (однородность по толщине, высокая прочность, химическая стойкость, устойчивость к многократным деформациям, истиранию), изделия из них характеризуются хорошими воздухопроницаемостью, гигиеничностью и гипоаллергенностью. Почти единственный недостаток изделий из полиэфирных волокон – их высокая горючесть [1]. Достаточно эффективными методами огнезащиты синтетических волокнообразующих полимеров являются: внесение замедлителей горения в расплав полимера, модификация химического состава мономеров и поверхностная обработка волокон на стадии их получения [2]. Вместе с тем введение замедлителей горения в реакционную смесь на стадии получения полимера или в его расплав приводит к ухудшению физико-механических и волокнообразующих свойств полимерного материала, а поверхностная пропитка замедлителями горения неустойчива к водным обработкам

из-за химической инертности полиэфирного материала и бездефектности поверхности его волокон. Поэтому, проблема создания волоконной продукции пониженной горючести в сочетании с высокими физико-механическими показателями является актуальной.

Цель данной работы – модифицировать полиэтилентерефталат на стадии его синтеза в лабораторных условиях наночастицами диоксида титана, а также изучить стойкость к горению полученных нитей; предложить гипотезу замедления горения и упрочнения ПЭТ при его модифицировании наночастицами TiO_2 .

Методика наномодификации ПЭТФ частицами TiO_2 на стадии синтеза описана в [3].

Определение стойкости к горению образцов ПЭТ проводили согласно ГОСТ 28157 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению» (метод Б). Образцы для испытаний получали из мононитей прессованием при 270 °С в бруски размером 125×10×2 мм. Бруски закрепляли вертикально. Пламя газовой горелки подносили к центру свободного конца образца на 10 с. Затем горелку относили от образца и регистрировали время горения образца t_1 . Когда горение образца прекращалось, пламя подносили к образцу повторно. Через 10 с горелку снова относили от образца и регистрировали время горения t_2 . Вычисляли суммарное время горения 5 брусков каждого образца $t_{с.г.}$. Под образцом на расстоянии 300 мм от конца помещали слой ваты размером около 50×50 мм и толщиной 6 мм. На него падали капли расплава полимера.

Замедление горения ПЭТ нитей с увеличением в них содержания наночастиц TiO_2 весьма существенно (таблица). Суммарное время горения $t_{с.г.}$ серии из пяти образцов после двухкратного приложения пламени по ГОСТ 28157, метод Б и извлечения их из пламени газовой горелки снизилось с 22 с до 1 с. Несмотря на то, что все исследованные образцы по стойкости к горению относятся к категории ПВ-2 в соответствии с приложением А «Категории стойкости к горению вертикально закрепленных образцов» (метод Б, ГОСТ 28157), т. е. вата, находящаяся под образцами на расстоянии 300 мм воспламеняется горящими падающими каплями расплава полимера, установленное замедление горения имеет не только научное, но и важное практическое значение. После извлечения образцов из пламени горелки после 10 с горения образец ПЭТ, полученный при введении в реакционную среду 0,015 мас. % TiO_2 , самостоятельно не горит. После повторного внесения в пламя на 10 с и вынесения из него горение не поддерживает, что соответствует категории ПВ-0. Требованиям категории ПВ-0 отвечает также суммарное время горения $t_{с.г.}$ модифицированных об-

разцов, которое значительно меньше 50 с.

Таблица 1 – Характеристика горения ПЭТ образцов

Композиция	$t_{с.г.}$, с	Наличие и характер капель, воспламенение ваты
Немодифицированный ПЭТ	22	Горящие капли. Вата воспламеняется. Образец под воздействием пламени интенсивно плавится и льется в виде капель низкой вязкости, за счет этого иногда происходит тушение пламени, т. е. сами горящие капли тушат пламя. Вязкость очень низкая. Возгорание образца происходит сразу же после внесения в пламя и продолжается и после извлечения образца из пламени
ПЭТ 0,005% TiO ₂	13,5	Горящие капли. Вата воспламеняется. Во время горения очень сильно вытягивается в виде волокна, капает отдельными небольшими каплями. Вязкость капель увеличивается, полимер менее текуч. Самостоятельно горит после извлечения из пламени
ПЭТ 0,010% TiO ₂	9	Горящие капли. Вата воспламеняется. Во время горения капает отдельными небольшими каплями, вытягивается в виде волокон. Горит после извлечения из пламени 1–2 с
ПЭТ 0,015% TiO ₂	1	Горящие капли. Вата воспламеняется. Вытягивается в виде волокон. После извлечения из пламени не горит, за исключением одного образца, который горит 1 с

С увеличением содержания наночастиц в ПЭТ поведение расплава под действием силы тяжести принципиально изменяется: капли расплава немодифицированного ПЭТ большие и падают с большой частотой, в то же время по мере увеличения концентрации наночастиц TiO₂ частота падения капель замедляется, и они вытягиваются в волокна. Это свидетельствует о возможном усилении межмолекулярных взаимодействий в расплавах ПЭТ наночастицами TiO₂, вероятно, за счет взаимодействия активной поверхности наночастиц с полярными группами –COOH и –OH полимера. Таким образом, сетка, образованная карбонильными и гидроксильными группами макромолекул полимера, пронизывается сеткой из наночастиц TiO₂ с высокой поверхностной энергией.

На усиление межмолекулярных взаимодействий в расплавах наномодифицированного ПЭТ указывают также данные термоанализа

тического анализа образцов нитей. Межмолекулярные взаимодействия увеличивают энергию активации термоокислительной деструкции (потенциальный барьер E_d разрыва химических связей в основной цепи полимера), поэтому с ростом содержания наночастиц в ПЭТ растет E_d . Рост параметра E_d значительный: со 180 кДж/моль у немодифицированного ПЭТ до 200 кДж/моль у ПЭТ, содержащего 0,015 мас.% наночастиц TiO_2 . Дальнейшее увеличение содержания наночастиц в ПЭТ нецелесообразно, т. к. приводит к снижению E_d из-за нарушения равномерности распределения наночастиц в полимерной матрице. Избыток наночастиц в отдельных частях объема полимера нарушает сетку, образованную наночастицами с макромолекулами ПЭТ. Межмолекулярные взаимодействия начинают снижаться, что вызывает снижение параметра E_d (рисунок).

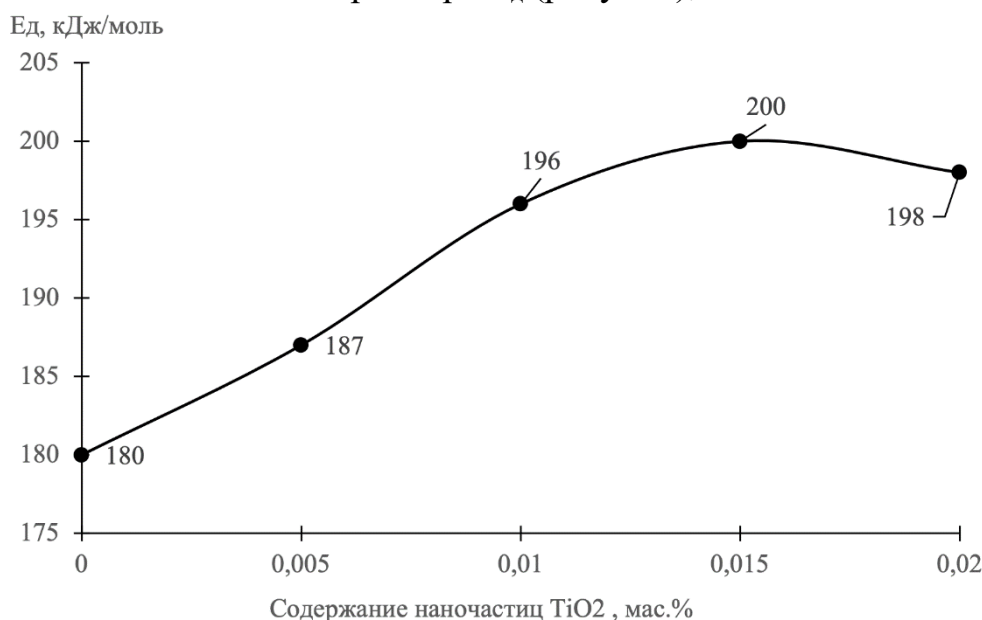


Рисунок 1 – Зависимость энергии активации термоокислительной деструкции от содержания наночастиц диоксида титана

Таким образом, установлено положительное влияние наночастиц TiO_2 на замедление горения ПЭТ мононитей. Предложен возможный механизм замедления горения, согласно которому наночастицы TiO_2 , усиливая межмолекулярные взаимодействия в ПЭТ, повышают энергии активации процессов термоокислительной деструкции и горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рева О. В., Назарович А. Н., Богданова В. В. Закрепление нетоксичных антипиренов на поверхности полиэфирных волокон // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси, 2019, Т. 3, № 2. С. 107–116.

2. Jiyeon Oh, Sam Soo Kim, Jaewoong Lee, Chankyu Kang. Super-critical fluid flame-retardant processing of polyethylene terephthalate (PET) fiber treated with 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO): Changes in physical properties and flame-retardant performance // Journal of CO₂ Utilization, 2021, vol. 54. doi: 10.1016/j.jcou.2021.101761

3. Прокопчук, Н. Р. Наномодификация полиэтилентерефталата / Н. Р. Прокопчук, Л. А. Ленартович, Т. А. Вишневецкая, Ю. М. Можейко // Нефтехимия-2021: материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтегазопереработке, 22–24 ноября 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. С. 104–106.

УДК 678.7.029

В.Б. Ходер, асп.;
Е.И. Кордикова, канд. техн. наук, доц.;
Г.Н. Дьякова, ассист. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ПЕЧАТИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ НАПОЛНИТЕЛЯ

Аддитивное производство на современном этапе развития показывает себя как высокоэффективный промышленный сектор, открывающий высокий потенциал для сокращения времени цикла производства и затрат на разработку продукции [1]. Анизотропия свойств материалов в трехмерной печати вызвана послойным синтезом в процессе производства изделий, однако данный фактор минимизирован в технологиях фотополимеризации в ванне. Различия прочностных характеристик материалов, изготовленных в различных направлениях, в данном случае варьируется в пределах погрешности (5%) [2], что позволяет считать их условно изотропными.

Вторым важным показателем, определяющим отличие прочностных и поверхностных свойств материала в различных направлениях, является высота слоя печати [3]. Материалы, используемые в технологиях, связанных с отверждением, представляют собой смесь олигомеров, мономеров и фотоинициаторов, а также добавок различного функционального значения [4]. Смолы для SLA-технологии, как правило, более жесткие и имеют большую точность построения контуров [5]. Соотношение компонентов обуславливает скорость прохождения реакции полимеризации и вариативность образования межмолекулярных связей на первичном этапе получения «зеленой» модели [6].

Оценивая особенности прохождения реакции фотополимеризации в ванне, можно предположить, что введение неактивных частиц наполнителя в жидкую фазу может позволить ограничить развитие поверхностных межмолекулярных связей. Это даст возможность снизить влияние толщины слоя печати на конечные физико-механические характеристики материала, а вместе с тем сократить производственный цикл. Целью работы является выявления степени влияния наличия наполнителя в фотополимерной системе на изменение физико-механических характеристик материала в зависимости от высоты слоя печати.

В качестве исходных компонентов для изготовления опытных образцов при исследовании механических характеристик применяли фотополимерную смолу Formlabs Clear и измельченные частицы отвержденной смолы Formlabs различных марок (Clear, Gray, White). Опытные образцы изготавливались в соответствии со стандартом ASTM D638-10 из исходного материала и наполненной композиции (20 мас. %) с размером частиц 40–50 мкм.

Синтез образцов производился на трехмерном стереолитографическом принтере Form 2 производителя Formlabs с ориентацией на рабочей поверхности под углом 45° ко всем осям координат. Высота слоя печати составляла 25, 50, 100, 140, 160, 300 мкм.

Постобработка образцов осуществлялась в соответствии с рекомендациями производителя: очистка в изопропиловом спирте в камере Form Wash 30 мин.; отверждение в УФ-камере Form Cure 60 мин при 60°C . Визуальное и микроскопическое исследование (рисунок 1) поверхности образцов показало, что наполнение системы частицами повышает шероховатость образцов, однако снижает слоистость структуры (граница слоев становится малоразличимой).

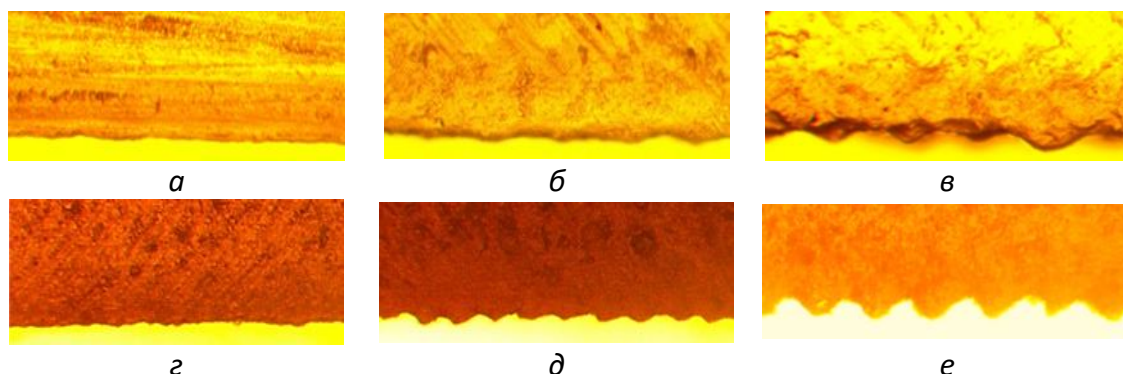


Рисунок 1 – Микроскопическое исследование поверхности напечатанных образцов из Clear Resin (а–в) и Clear Resin + 20% (50 мкм) (z–e) при высоте слоя 50 мкм (а, z), 100 мкм (б, d), 160 мкм (в, e)

Исследование поверхности и структуры образцов указывает на снижение ее шероховатости при уменьшении толщины слоя. При этом в образцах с толщиной слоя выше 100 мкм отсутствуют видимые следы слоев на боковой поверхности, а шероховатость обусловлена наличием частиц наполнителя на границе отвержденного материала.

Экспериментальные значения прочностных характеристик, полученных в результате растяжения, представлены на рисунке 2.

Сравнительный анализ результатов экспериментального исследования выявил снижение прочностных показателей наполненной композиции от исходного материала. Однако отмечается отсутствие видимых изменений прочностных характеристик от высоты слоя печати при введении наполнителя в фотополимерную систему.

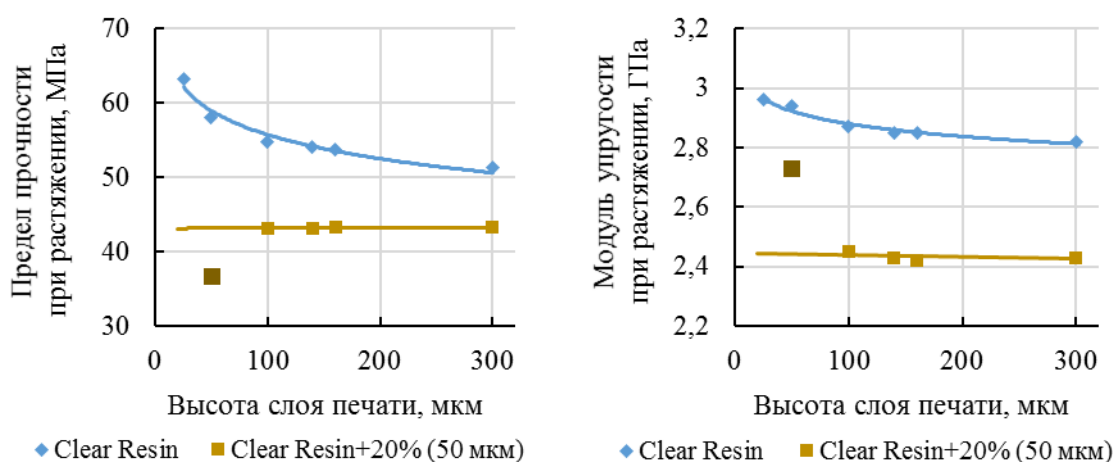


Рисунок 2 – Прочностные (а) и упругие (б) характеристики при растяжении материала

Образцы с высотой слоя 50 мкм для наполненной композиции показывают сильную дефектность поверхности, наличие раковин и трещин, что затрудняет адекватную оценку показателей при растяжении. Предположительно низкое качество образцов обусловлено сравнимым значением размера частиц наполнителя и высоты слоя печати.

Таким образом выявлено, что введение наполнителя в фотополимерные системы позволяет снизить слоистость структуры и избавиться от влияния высоты слоя печати на механические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Upcraft S.; Fletcher, R. The rapid prototyping technologies // Rapid Prototyp. Journal – 2003. – Vol 23. – P. 318–330.
2. Senguen F.T. Validating Isotropy in SLA Additive Manufacturing // UV+EB Technology Journal. – 2018. – Vol. 4, No 2 (2) – P. 32–35.

3. Raju B.S. [et al]. Determining the influence of layer thickness for rapid prototyping with stereolithography (SLA) process // International Journal of Engineering Science and Technology. – 2010. – Vol. 2(7). – P. 3199–3205.

4. 3D Printing / C. Schmidleithner, D.M. Kalaskar ed. by D. Cvetković London: IntechOpen, 2018. 196 p.

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

6. Munhoz A.L.J., Filho R.M. Infrared Laser Stereolithography // In: P. Bártolo (eds) Stereolithography. Springer, Boston, MA, 2011. 23 p.

УДК 678.073

А.Ф. Петрушеня, канд. техн. наук, доц.;
О.М. Касперович, канд. техн. наук, доц.;
А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПКМ;
Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.;
А.Г. Любимов, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
А.В. Сиразетдинов, асп. (КНИТУ, г. Казань, Российская Федерация)

ДИСПЕРСНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ В СОСТАВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Полимерные композиты с повышенной теплопроводностью широко используются в различных отраслях промышленности, в системах возобновляемой энергетики, в электронных системах, для скрытой прокладки силовых кабелей. Во всех этих устройствах выделяется большое количество тепла, которое необходимо отводить с целью продления их ресурса. Очевидно, что существует необходимость в усиленном отводе тепла в таких системах.

Полимеры обладают низкой теплопроводностью, около 0,1–0,5 Вт/м·К, и являются теплоизоляторами [1], что ограничивает их использование в приложениях, требующих повышенного теплоотвода. Как один из приемов повышения теплопроводности используют введение наполнителей различного типа с высокой теплопроводностью. Низко и средне наполненные полимеры имеют теплопроводность 0,3–2 Вт/м·К, что является низким значением для эффективного рассеивания тепла, необходимого для многих технических применений. Высоконаполненные композиты могут обладать теплопроводностью до 32 Вт/м·К, и, следовательно, могут быть эффективными, с практической

точки зрения, теплопроводящими материалами. [2, 3].

Однако введение дисперсных наполнителей в таких количествах может приводить к значительному изменению технологических и эксплуатационных характеристик композиционных материалов.

Среди наиболее распространенных наполнителей, влияющих на теплопроводящие свойства полимерных материалов можно выделить металлические порошки – алюминия, серебра, меди, никеля, наполнители на основе углерода – графит, углеродные волокна и углеродные нанотрубки, керамические наполнители, оксиды алюминия, карбид кремния (SiC) и гексагональный нитрид бора (BN) [4, 5].

С учетом механизма теплопередачи в системе источник тепла-полимерная матрица-наполнитель-окружающая среда эффективная теплопередача может достигаться в гибридных матрицах, состоящих из микро- и наноразмерных частиц.

Введение наноразмерных наполнителей позволяет изменять локальные физические взаимодействия полимерных цепей, их деформируемость, упорядоченность структуры, что повышает степень кристалличности полимерной матрицы и приводит к значительному улучшению свойств композиционных материалов.

В работе представляло интерес оценить влияние наполнителей, влияющих на теплопроводность полимерной матрицы, на физико-механические свойства композиций и определить концентрационный диапазон их введения.

Были исследованы композиции на основе порошкообразного полиэтилена марки LLDPE M3204RUP и микро- и наноразмерных порошков диоксида кремния марок Т-50, Т-80, Т-110, которые вводились в полимер в количестве до 20 мас. %, гексагонального BN с массовой долей BN не менее 98,0%, прошедшего через сито, со стороной ячейки в свету 100 мкм по ДСТУ ISO 3310-1, не менее 90%, SiC марки 63С F2000 с размером частиц 0,9–1,5 мкм, алюминиевой пудры марки ПАП-2 с размером частиц 20–30 мкм, а также оксида цинка с размером частиц 21–23 нм.

В работе нам хотелось изучить возможность введения наполнителя в достаточно большом процентном соотношении. Предполагая возможные технологические сложности, связанные со значительным увеличением вязкости и абразивным износом оборудования, было принято решение применить технологию прессования для получения экспериментальных образцов.

Однако данный способ имеет сложности с гомогенизацией получаемых композиций и требует, чтобы смеси были подготовлены до стадии прессования соответствующим образом. Получение смеси

проводилось по авторской методике.

Таким образом были приготовлены композиции с содержанием наполнителей от 5 до 60 мас. %.

Введение диоксида кремния привело к увеличению прочности при разрыве с 10,15 до 15,35 МПа, снижению деформации при разрыве с 240 до 7% при 20 процентном наполнении, повышению модуля упругости с 427 до 634 МПа, при этом показатель текучести расплава (ПТР) даже при наполнении 20 мас. % оставался на уровне 1,8 г/10 мин, что позволяет перерабатывать этот материал методами литья под давлением и экструзией по стандартной технологической схеме.

Степень кристалличности исследованных композиций возросла с 53,5 до 57,5% при 20%-ном наполнении, что свидетельствует о некотором упорядочении структуры полимерной матрицы и должно способствовать улучшению теплопроводящих свойств композиции.

Было изучено влияние нитрида бора и карбида кремния на физико-механические и технологические характеристики полиэтиленовых композиций. В ходе исследований были получены следующие результаты. Введение нитрида бора приводит к закономерному изменению деформационно-прочностных свойств. Так при введении 5 мас. % нитрида бора происходит упрочнение композиции, прочность при разрыве возрастает на 38%, в то время, как предел текучести практически не изменяется.

Одновременно увеличивается модуль упругости на 36%, однако при этом происходит резкое уменьшение деформационных характеристик, относительное удлинение снижается с 506,7 до 17,7%.

При дальнейшем увеличении содержания наполнителя происходит потеря эластичности композиции, относительное удлинение снижается до 2,9%, но при этом значительно возрастает модуль упругости.

При введении 60 мас. % нитрида бора измерить деформационно-прочностные свойства не представлялось возможным, поскольку наполнитель недостаточно смачивался полимерной матрицей и образец получался рыхлым.

Введение карбида кремния не так резко влияет на эластические свойства композиции. Введение 5% карбида кремния уменьшает относительное удлинение лишь до 121,4%. При этом происходит уменьшение прочности при разрыве, в то время как у нитрида бора наблюдалось увеличение этого показателя на 38%. Модуль упругости практически сохраняет свои значения при 5%-ном введении карбида кремния, в то время как при введении нитрида бора происходит значительное увеличение этого показателя.

Таким образом, нитрид бора и карбид кремния оказывают различное влияние на полимерную матрицу, и каждый из них формирует определенный комплекс деформационно-прочностных свойств.

Карбид кремния хорошо распределяется в полимерной матрице и способствует ее кристаллизации, о чем свидетельствует сохранение значительной прочности при растяжении, увеличение предела текучести. Нагрузка при этом равномерно распределяется в объеме изделия и не создаёт напряжённого состояния в полимере.

Введение всех типов наполнителей приводило к снижению показателя текучести расплава, однако даже при максимальных концентрациях наполнителя, ПТР оставался достаточным для переработки этих композиций стандартными методами.

Композиции, полученные на основе полиэтилена и алюминиевой пудры, обладают улучшенными прочностными свойствами при содержании наполнителя до 20 мас. % по сравнению с чистым полимером.

При этом деформационные характеристики показывают устойчивое снижение своих показателей при увеличении количества наполнителя в композиции. Для композиций, полученных путем добавления наночастиц оксида цинка в полиэтилен, наблюдается повышение деформационных свойств при содержании наполнителя в количестве до 15 мас. % и увеличение прочностных характеристик при концентрациях наполнителя до 50 мас. %.

Усадка композиций с алюминиевой пудрой при наполнении до 10–15 мас. % увеличивается, а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя – уменьшается. Усадка композиций с оксидом цинка практически при любых концентрациях имеет повышенное значение, по сравнению с усадкой чистого полиэтилена.

При содержании алюминиевой пудры в количестве 15 мас. % и более значительно увеличивается вязкость композиции, что затрудняет ее переработку, а также композиционный материал становится хрупким, что неприемлемо для производства и эксплуатации изделий из него.

Для композиций, наполненных оксидом цинка, наблюдается незначительное влияние содержания наполнителя на вязкость расплава, что позволяет без затруднений перерабатывать композиции, наполненные нано-частицами оксида цинка, даже при концентрациях наполнителя до 50 мас. %.

Таким образом введение наноразмерного диоксида кремния в качестве наполнителя в термопластичную матрицу привело к повышению прочностных характеристик, закономерному снижению отно-

сительного удлинения при разрыве и снижению ПТР, однако данный показатель остался в диапазоне, достаточном для переработки этих материалов в изделия по стандартным технологическим схемам. Размер наночастиц не оказывал заметного влияния на свойства композиций, но оптимальными характеристиками обладала композиция, содержащая диоксид кремния марки Т80.

Повышение степени кристалличности композиции позволяет прогнозировать в последующем улучшение ее теплопроводящих свойств.

BN и SiC оказывают различное влияние на полимерную матрицу, и каждый из них формирует определенный комплекс деформационно-прочностных свойств.

BN в смеси наполнителей снижал значения предела текучести и прочности при растяжении, а также значительно уменьшал деформационные свойства, в частности снижал относительное удлинение при разрыве, однако позволял значительно повысить прочность при разрыве и модуль упругости композиций, в которых в качестве наполнителя использовался SiC.

Введение алюминиевой пудры и оксида цинка целесообразно в количествах до 20 и 15 мас. % соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xuyen, N. T.; Ra, E. J.; Geng, H.-Z.; Kim, K. K.; An, K. H.; Lee, Y. H. Enhancement of conductivity by diameter control of polyimide-based electrospun carbon nanofibers // *J. Phys. Chem. B.* –2007. – Vol. 111. – P. 11350–11353.

2. Lin, Z.; Mcnamara, A.; Liu, Y.; Moon, K.; Wong, C.-P. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation // *Compos. Sci. Technol.* –2014. – Vol. 90. – P. 123–128.

3. Wang, X.; Wu, P. Preparation of Highly Thermally Conductive Polymer Composite at Low Filler Content via a Self-Assembly Process between Polystyrene Microspheres and Boron Nitride Nanosheets // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* –2017. – Vol. 9. – P. 19934–19944.

4. Han, Z.; Fina, A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites // *A review. Prog. Polym. Sci.* – 2011. – Vol. 36. – P. 914–944.

5. Mapleback, B. J.; Brack, N.; Thomson, L.; Spencer, M.J.S.; Osborne, D. A.; Doshi, S.; Thostenson, E. T.; Rider, A. N. Development of Stable Boron Nitride Nanotube and Hexagonal Boron Nitride Dispersions for Electrochemical Deposition // *Langmuir.* – 2020, – Vol. 36. – P. 3425–3438.

Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.;
А.Ю. Ключев, д-р техн. наук, проф.;
И.О. Лаптик, инж. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ЛИНЕЙНУЮ УСАДКУ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА ЗГВ-101

В литье по выплавляемым моделям точностные параметры отливок деталей в основном определяются точностью их выплавляемых моделей. Размеры и форма выплавляемых моделей весьма чувствительны к изменениям их температурно-временных параметров их изготовления, хранения.

На сегодняшний день разработчики модельных составов (МС) для производства отливок ответственного назначения ориентируются на следующие показатели: технологическая линейная усадка, теплоустойчивость, зольность. При этом потребители МС не имеют возможности в полной мере оценить пригодность того или иного МС для своего производства без опробования в промышленных условиях. Разработка МС с пониженной линейной усадкой – актуальная задача [1].

Линейную усадку МС обычно определяют по изменению длины образцов из них, изготовленных в виде брусков различного квадратного сечения и длины. В ходе эксперимента, линейная усадка МС понижается с увеличением давления запрессовки в пресс-форму, а также с увеличением длины бруска, при его неизменном поперечном сечении.

В качестве оценочного параметра линейной усадки МС ЗГВ-101 и образцов, модифицированных наночастицами различной природы, использовали изменение длины отвердевших образцов сечением 4×10 мм и длиной 90 мм. Заливку МС осуществляли без давления в формы из фторопласта при температуре 110 °С. Измерение длины образцов проводили через 24 часа после их затвердевания при 20 °С электронным штангельциркулем марки F – 5096PE3 (0–250 мм) с точностью до 0,001 мм [2].

Линейную усадку МС (%) немодифицированного ЗГВ-101 определяли по формуле:

$$(L - L_0)/L_0 \cdot 100,$$

где L – размер отливки при температуре затвердевания, см; L_0 – размер отливки после остывания до комнатной температуры, см.

В ходе выполнения испытаний по определению линейной усадки были получены результаты, представленные на рисунке 1.

Как следует из данных, представленных на рисунке 1, наблюдается существенное снижение усадки наномодифицированных МС: с 0,8 % до 0,44 % при 0,005 масс. %; с 0,8 % до 0,35 % при 0,02 масс. %; с 0,8 % до 0,50 % при 0,05 масс. %; с 0,8 % до 0,64 % при 0,1 масс. %.

Предложена гипотеза, объясняющая снижение усадки наночастицами МС ЗГВ-101: наночастицы, обладая энергетически активными поверхностями, физически взаимодействуют с карбоксильными и гидроксильными группами компонентов, входящих в состав ЗГВ-101. При увеличении содержания наночастиц свыше 0,02 масс. % в композициях нарушается равномерность их распределения по объему, снижается

их взаимодействие с функциональными группами компонентов ЗГВ-101 [3].

Образование физических связей между наночастицами и полярными группами компонентов МС ЗГВ-101 подтверждается полным сохранением снижения усадки при многократных циклах плавления-затвердевание.

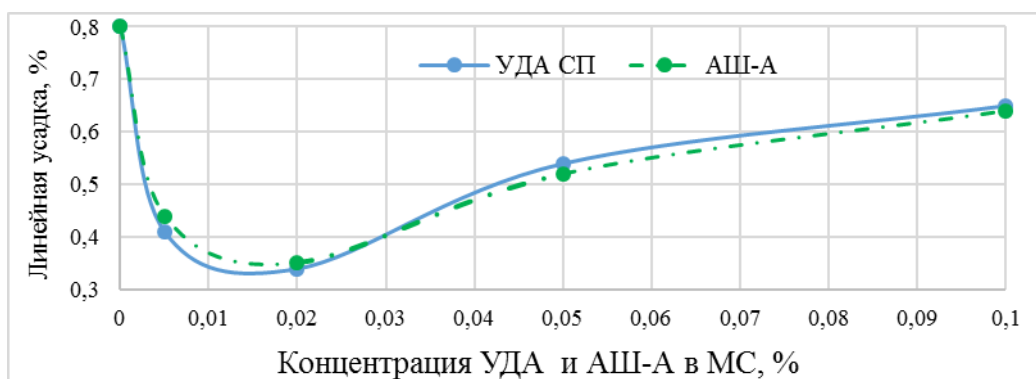


Рисунок 1 – Зависимость линейной усадки от концентрации наночастиц МС ЗГВ-101

При расплавлении запрессованных брусков МС ЗГВ-101 и ЗГВ-101 с наномодификатором АШ-А 0,02 масс. % в заливке расплава во фторопластовые формы без давления, после затвердевания и выдержке брусков 24 часа, эффект снижения усадки восстанавливается. Это свидетельствует о том, что при плавлении ранее запрессованных под давлением брусков, восстанавливается система физических взаимодействий между наночастицами и полярными группами компонентов композиции.

Динамическую вязкость МС определяли на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV-II+ Pro, принцип работы которого основан на измерении закручивания калиброванной пружины при вращении шпинделя в тестируемой жидкости с постоянной скоростью.

В МС добавляли оптимальные количества наночастиц (УДА

СП, АШ-А, TiO₂, ZnO). Установлен рост динамической вязкости при наномодификации МС (рисунок 2).

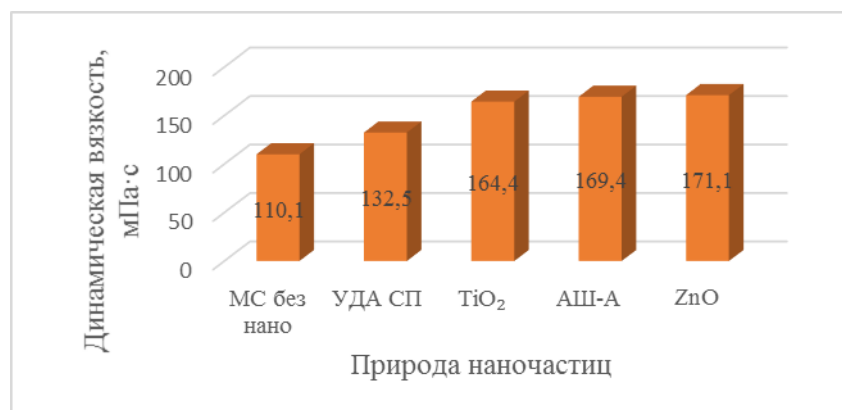


Рисунок 2 – Зависимость динамической вязкости МС ЗГВ-101 от природы наночастиц

Установлен рост динамической вязкости при наномодификации модельного состава ЗГВ-101. При этом наибольший рост динамической вязкости достигается наночастицами оксидов цветных металлов ZnO.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Лаптик И. О. Повышение теплостойкости модельного состава наноалмазными частицами // Труды БГТУ. – 2022. – № 1. – С. 96–100.

2. Прокопчук Н. Р., Сырков А. Г., Клюев А. Ю., Лаптик И. О. Модификация наноалмазными частицами модельного состава для точного литья металлических изделий по выплавляемым моделям // Цветные металлы – 2022. – № 6. – С. 59–63.

3. Прокопчук Н. Р., Клюев А. Ю., Лаптик И. О. Повышение теплостойкости модельного состава для точного литья наноалмазными частицами // Технология органических веществ: Материалы 86-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). [Электронный ресурс] / отв. за издание И.В. Войтов, БГТУ. – Минск : 2022 – С. 94–97. ISBN 978-985-530-979-7.

А.Л. Егорова, канд. техн. наук, доц.;
 А.Н. Потапчик, мл. науч. сотр.;
 М.П. Курашова, студ.
 (БГТУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В АЛКИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Алкидные лакокрасочные покрытия получили широкое распространение в промышленности, т. к. имеют ряд преимуществ – проста распределения по поверхности подложки, широкая область применения, невысокая стоимость. Но покрытия на их основе характеризуются недостаточной твердостью. В таблице 1 приведены технические характеристики алкидного лака ПФ-060, производства ОАО «Лакокраска» г. Лида.

Как видно из таблицы 1, твердость покрытия лака ПФ-060 высшего сорта – около 0,12 отн. ед., что является очень низким показателем. Поэтому в работе изучена возможность улучшения свойств алкидных покрытий введением нефтеполимерных смол (НПС).

Объектами исследования являлись нефтеполимерные смолы «Пиропласт-2К» (ТУ 2451-00849740748-2006) и «Химпласт» (ТУ 2451-001-60928760-09), которые вводили в алкидный лак ПФ-060 (ТУ 2311-015-02959729-2004) в количестве 10%, 20%, 30% от массы пленкообразователя с учетом сухого остатка.

Таблица 1 – Технические характеристики «ПФ-060» (высший сорт)

Наименование показателя	Значение
Цвет лака по йодометрической шкале, мг I ₂ /100 см ³ , не темнее	60
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-4 при (20,0±0,5°С), с	70–90
Массовая доля нелетучих веществ, %	52–55
Кислотное число, мг КОН/г, не более	15
Твердость покрытия лака по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,12
Время высыхания до степени 3, ч, не более:	
при температуре (20 ± 2) °С	24
при температуре (80 ± 2) °С	2

Влияние смол на свойства алкидных покрытий оценивали по изменению в течение 7 суток показателей твердости по маятниковому прибору ТМЛ (А) по ГОСТ 29317 (рисунок 1), гель-золь фракции экстрагированием в ацетоне (рисунок 2), адгезии методом решетчатых

надрезов по ГОСТ 15140 и прочности при ударе по ГОСТ 4765. Йодное число определяли по ГОСТ 2070. В таблице 2 представлены технические характеристики исследуемого алкидного лака и НПС.

Таблица 2 – Характеристики исследуемого алкидного лака и НПС

Наименование показателя	ПФ-060	НПС «Пиропласт-2К»	НПС «Химпласт»
Цвет по йодометрическ. шкале, мг I ₂ / 100 см ³	20	80	40
Йодное число, г I ₂ / 100 г	10,05	7,75	11,68
Кислотное число, мг КОН / г	8,4	13,93	9,84
Массовая доля нелетучих веществ, %	56,84	–	–
Температура размягчения °С	–	75–145	85–120

Исследуемые нефтеполимерные смолы немного темнее алкидного лака и характеризуются большими значениями кислотного числа. Йодное число НПС «Химпласт» выше лака ПФ-060.

Покрытия на основе лака ПФ-060 характеризуются низкими показателями твердости на протяжении всего эксперимента.

Введение нефтеполимерных смол приводит к значительному увеличению показателей твердости: в 2 и более раз через 3 суток формирования покрытий, в 5 и более раз через 7 суток формирования покрытия. При этом прочность при ударе и адгезия методом решетчатых надрезов покрытий остаются на очень высоком уровне: 90–100 см и 1 балл соответственно.

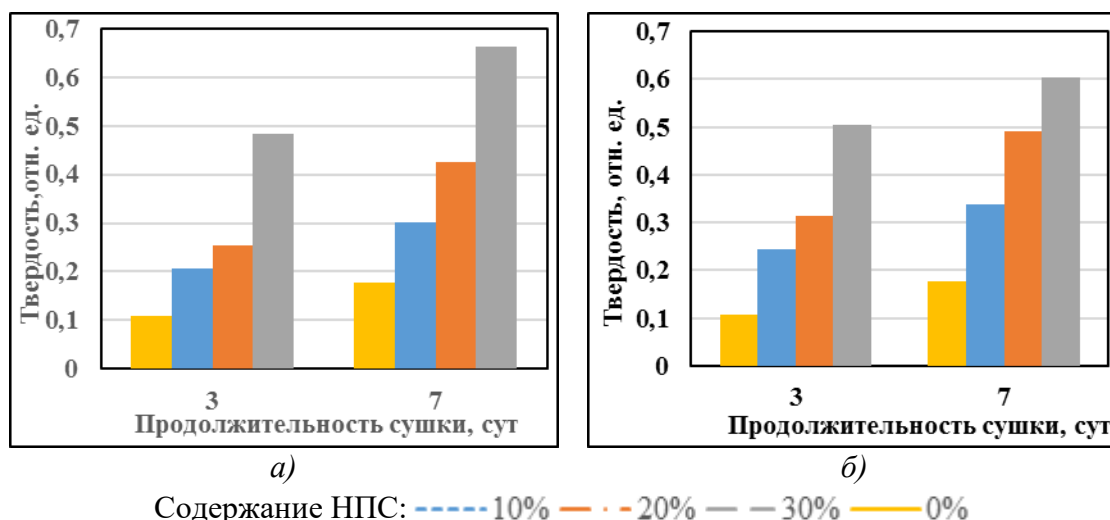


Рисунок 1 – Кинетика изменения твердости покрытий в зависимости от марки и количества НПС: а – НПС «Пиропласт-2К», б – НПС «Химпласт»

Покрытия на основе лака ПФ-060 характеризуются низкими показателями твердости на протяжении всего эксперимента.

Введение нефтеполимерных смол приводит к значительному увеличению показателей твердости: в 2 и более раз через 3 суток формирования покрытий, в 5 и более раз через 7 суток формирования покрытия. При этом прочность при ударе и адгезия методом решетчатых надрезов покрытий остаются на очень высоком уровне: 90–100 см и 1 балл соответственно.

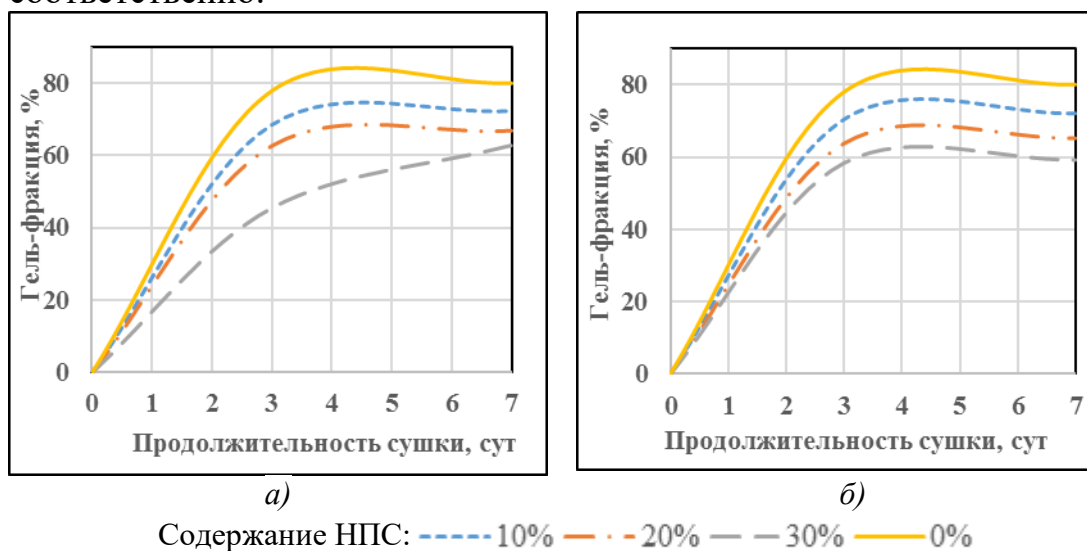


Рисунок 2 – Кинетика изменения гель-фракции покрытий в зависимости от марки и количества НПС: а – НПС «Пиропласт-2К», б – НПС «Химпласт»

Все исследованные покрытия характеризуются величиной гель-фракции после 7 суток формирования на уровне 60–80 %. Увеличение содержания НПС приводит к снижению величины гель-фракции.

Покрытия немодифицированные НПС характеризуются невысокой твердостью, но лучшими значениями гель-фракции. Введение НПС в количестве от 10 % до 30 % положительно сказывается на улучшении твердости алкидных покрытий, но гель-фракция покрытий снижается. Это можно объяснить тем, что введением НПС ускоряет процесс окислительной-полимеризации, за счет чего поверхностная твердость нарастает быстрее, что ограничивает подвижность макромолекул и снижает степень взаимодействия и количество образованной трехмерной сетки.

Таким образом, использование нефтеполимерных смол приводит к значительному улучшению твердости алкидных покрытий при сохранении высокой адгезии и прочности при ударе. Наиболее высокие показатели твердости достигнуты при использовании НПС «Пиропласт 2К» (0,48 отн. ед. и 0,66 отн. ед. после 3 и 7 суток формирования покрытий соответственно).

УДК 621.86.05+621.85.05

О.И. Карпович, канд. техн. наук, зав. кафедрой МиК;
А.Л. Наркевич, канд. техн. наук, доц.;
А.Н. Калинка, зав. лаб. (БГТУ, г. Минск);
М.Э. Подымако, зав. ОЛаб ЛМ НТЦ;
А.В. Куцеполенко, маг. техн. наук, нач. бюро ОЛаб ЛМ НТЦ
(ОАО «Могилевлифтмаш», г. Могилев)

ТЯГОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СТАЛЬНЫМ КАНАТАМ

подавляющее большинство находящихся в эксплуатации пассажирских и грузопассажирских лифтов используют в своей конструкции канатопроводящий шкив [1]. Усилие для подъема кабины в таких лифтах создается на основе фрикционного взаимодействия между рабочими поверхностями тягового каната и ручья канатопроводящего шкива. Это обуславливает изнашивание последних, что приводит к снижению точности позиционирования кабины на этажах, рывкам в процессе ее движения и к снижению долговечности канатопроводящего шкива и тяговых канатов [2, 3]. К недостаткам использования таких канатов относят низкую коррозионную стойкость, необходимость периодической смазки, необходимость периодического контроля желобка шкива, повышенный шум, большой вес, необходимость использования канатопроводящего шкива большого диаметра [1–4]. Стальные канаты плохо приспособлены к работе с блоками и шкивами, что обусловлено сложностью формы каната, его жесткостью, склонностью к закручиванию и приводит к возникновению возрастающих усталостных напряжений в отдельных проволоках и прядях каната.

В последние 10-15 лет крупные производители лифтового оборудования все больше обращают внимание на замену стальных канатов альтернативными тяговыми элементами. Наибольшее распространение получили тяговые элементы в виде плоских ремней [5–9]. Такой ремень состоит как правило из силовых элементов, заключенных в оболочку из термопластичного полимера (полиуретана). Силовые элементы обеспечивают необходимую прочность, а оболочка необходимую коррозионную стойкость, стойкость к истиранию и необходимое сцепление с канатопроводящим шкивом. В качестве силовых элементов чаще всего используют несколько (от 8 до 24) тонких стальных канатов. Весьма перспективным является использование в качестве силовых элементов углеродных и арамидных волокон вместо стальных [8, 9].

Тяговые ремни используют такие известные во всем мире производители лифтового оборудования как Otis (США), Shindler (Швейцария), Kone (Финляндия) (рисунок 1).

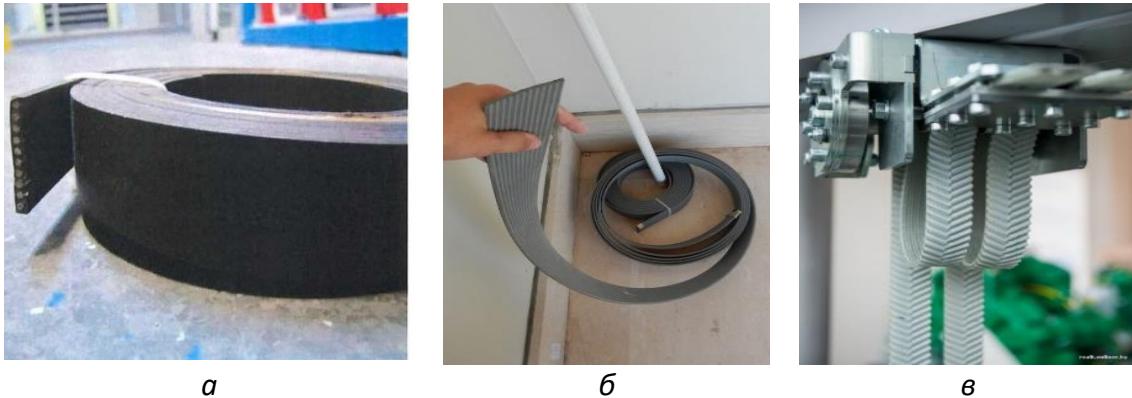


Рисунок 1 – Тяговые ремни производителей: Otis (а), Shindler (б) и Kone (в)

Фирма Otis использует ремни для лифтов грузоподъемностью до 1000 кг и скорости перемещения до 1,6 м/с. Максимальна высота подъема таких лифтов 75 м [5]. Общий вид тягового ремня Otis показан на рис. 1. Ремень имеет плоскую форму и состоит из оцинкованных стальных канатов (от 8 до 24 штук) диаметром от 1,6 до 2,1 мм, заключенных в оболочку из термопластичного полиуретана (ТПУ). Ремень имеет ширину 25, 30 и 60 мм. Толщина ремня составляет от 3 до 3,3 мм [6].

Крупнейшим производителем лифтового оборудования в Республике Беларусь является ОАО «Могилевлифтмаш». Одним из направлений отраслевой лаборатории лифтового машиностроения ОАО «Могилевлифтмаш» является исследования в области тяговых элементов, альтернативных стальным канатам (ТЭАСК). Цель данной работы – получение исходных данных для подбора компонентов ТЭАСК, разработки их конструкций и технологии изготовления экспериментальных образцов ТЭАСК.

Для получения данных о компонентах, используемых для получения ТЭАСК исследовали образцы тягового ремня Otis AAA 717AJ1 и тягового ремня Shindler. Определяли характеристики и параметры оболочки ленты, силовых канатов и связь между ними.

Основной полимер в составе оболочки лент определяли с помощью инфракрасного спектроскопического микроанализа на ИК-Фурье микроскопе Nikolet iN 10. Установлено для образца Schindler и образца Otis, что основным полимерным материалом является термопластичный полиуретан.

Конструкцию стальных канатов, применяемых в качестве силовых элементов, в предоставленных образцах тяговых элементов от компаний Otis и Schindler определяли по поперечному сечению в ленте и на отожженных (500°C) образцах.

Структура поперечного сечения канатов для обоих образцов идентична и соответствует схеме для стального каната по ГОСТ 3066-

80 «Канат двойной свивки типа ЛК-О конструкции 6x7(1+6)+1x7(1+6). Сортамент». На рисунке 2 приведены поперечные сечения канатов. Микрофотографии выполнены на растровом электронном микроскопе Joel 5610 LV. Измеренный диаметр стального каната для ремня Otis составил 2,1 мм.

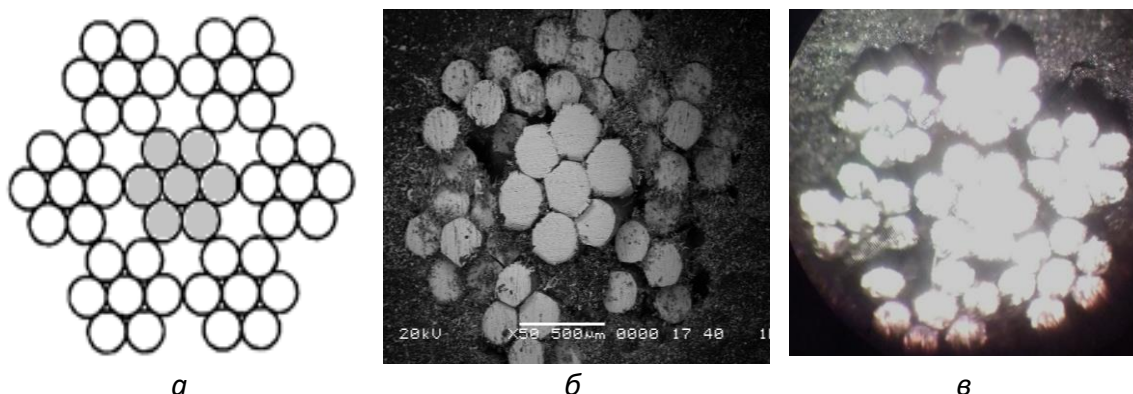


Рисунок 2 – Поперечное сечение канатов:
а) по ГОСТ 3066; б) Otis; в) Schindler

Коэффициент трения определяли по ГОСТ 11629-2017 «Пластмассы. Метод определения коэффициента трения», который предусматривает определения коэффициента трения пластмасс путем скольжения образцов по стальной плоскости контртела без смазки. Получили следующие значения коэффициентов трения: Otis – 0,63–0,66; Schindler – 0,64–0,69.

Твердость по Шору (шкала А) определяли по ГОСТ 24621-2015 «Пластмассы и эбонит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (твердость по Шору)». Применяли дюрометр Digi test, тип BS06. Получили следующие значения твердости по Шору, шкала А: Otis – 90–92 (по данным производителя – 92); Schindler – 88–89.

Следует отметить, что ТПУ в Республике Беларусь и Российской Федерации не производится. Наиболее известными производителями ТПУ являются фирмы Covestro (Германия), BASF (Германия) и СОИМ (Италия). Торговыми названиями ТПУ этих фирм являются соответственно Desmopan, Elastollan, Laripur. Из отечественных ТПУ известны марки ООО НПФ «Витур» (РФ). Однако марочный ассортимент ТПУ «Витур» изготавливается за рубежом, в соответствии с рецептурами предприятия.

По показателю «твердость по Шору» подходят для изготовления следующие марки ТПУ НПФ «Витур»: Т-0213-90, Т-1613-96, Т-2613-90, ТМ-0533-90, ТМ-0333-95, ТМ-1933-90. Марка ТМ-1933-90 широко используется для производства кабельной продукции и теоретически

могла бы быть использована для изготовления экспериментальных образцов.

Фирма BASF выпускает ТПУ под торговой маркой Elastollan. Фирмой разработано для различных применений большое количество составов. Поставкой данных материалов занимается ООО «Эластоимпекс» (г. Москва, РФ), официальный дилер в Республике Беларусь ООО «Нантико-Бел». Для производства изделий методом экструзии используют следующие марки ТПУ с подходящей твердостью: Elastollan 1190 A10, Elastollan 1195 A10, Elastollan 1174 D 11, Elastollan C 98 A 10. Специалисты ООО «Эластоимпекс» оказывают техническую поддержку по выбору материала для различных применений. По запросу БГТУ для производства ТЭАСК подобрана марка Elastollan C 98 A 10.

В качестве силовых элементов в аналогах ТЭАСК используют стальные канаты двойной свивки типа ЛК-О конструкции $6 \times 7 (1+6) + 1 \times 7 (1+6)$ по ГОСТ 3066–80 (DIN 3055-72), показанный на рис. 2, а.

Для изготовления ТЭАСК возможно использование канатов диаметром 2,2 или 2,4 мм маркировочной группы не менее 1860 Н/мм². Количество таких канатов определяется требуемой разрывной нагрузкой. Например, при использовании канатов диаметром 2,4 мм (разрывная нагрузка 4,2 кН) для обеспечения разрывной нагрузки ТЭАСК не менее 50 кН требуется не менее 12 канатов. При использовании канатов диаметром 2,2 мм (разрывная нагрузка 3,6 кН) требуется не менее 14 канатов.

ТЭАСК с силовыми элементами в виде нескольких стальных канатов и покрытием из термопластичного полимера имеет конструкцию весьма близкую к конструкции кабельных изделий. Следовательно, для его изготовления может использоваться одна из разновидностей экструзионной технологии – наложение полимерной изоляции на металлическую жилу (так называемая «кабельная технология»).

В Республике Беларусь имеются крупные предприятия, основной сферой деятельности которых является производство проводов и кабелей различного назначения (например, ОАО «Щучинский завод «Автопровод», СООО «Минский кабельный завод «Минсккабель»). На данных предприятиях имеется необходимое основное оборудование, которое, теоретически, возможно использовать для изготовления экспериментальных образцов ТЭАСК.

Таким образом, проведенные информационные исследования показали, что в Республике Беларусь имеется необходимая технологическая база для изготовления экспериментальных образцов ТЭАСК. Также, несмотря на то, что в Республике Беларусь не производят ком-

поненты, которые используют для изготовления аналогов ТЭАСК, есть возможность их поставки в необходимых объемах. Для оценки перспектив использования ТЭАСК в лифтах производства ОАО «Могилевлифтмаш» требуется изготовление экспериментальных образцов и их испытания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров М. П. Грузоподъемные машины. М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2000. – 552 с.

2. Анцев В. Ю., Витчук П. В. Определение величины равновесной шероховатости рабочей поверхности ручьев лифтовых канатопроводящих шкивов//Известия ТулГУ. Технические науки. Вып. 7. Тула: ТулГУ. – 2013. –Ч. 1. – С. 208–213.

3. Сероштан В. И., Витчук П. В. Факторы, влияющие на техническое состояние и диагностирование канатов лифтовых установок//Известия ТулГУ. Технические науки. Вып. 7. Тула: ТулГУ. – 2013. Ч. 1. – С. 199–208.

4. Хелинг К., Перри Р., Райнер М. Средства подъема лифтов: максимизация рабочих характеристик канатов в существующих и «усовершенствованных» установках, работающих в условиях больших нагрузок // Лифт. Научно-технический журнал. №4–5. 2008. – С. 63–73.

5. Лифт электрический пассажирский Gen2 Premier MRL. Руководство по монтажу лифта. ОТИС Лифт. Санкт-Петербург. №: ZAA21315X1_FIM. 2019. – 128 с.

6. Тяговые ремни для лифтов otis (отис) gen 2 [Электронный ресурс]. URL: https://www.linekom.ru/plo-remni-dlya-liftov-otis-gen-2.html?utm_source (дата обращения: 19.09.2022).

7. Drives & Controls. Synthetic ropes replace steel elevator wires. 01 JUNE, 2000. [Электронный ресурс]. URL: https://drivesncontrols.com/news/archivestory.php/aid/1358/Synthetic_ropes_replace_steel_elevator_wires.html (дата обращения 19.09.2022).

8. Schindler Suspension Traction Media. [Электронный ресурс]. URL:https://elevation.fandom.com/wiki/Schindler_Suspension_Traction_Media (дата обращения 19.09.2022).

9. Спроектировать, собрать, наладить, запустить: репортаж с производства и монтажа лифтов Kone. [Электронный ресурс]. URL: <https://realt.onliner.by/2014/03/31/kone> (дата обращения 19.09.2022).

Д.А. Богданович, магистрант;

В.И. Жолнеркевич, асп.;

О.А. Кротова, канд. техн. наук, доц.;

Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, доц.;

Е.П. Усс, канд. техн. наук, доц.;

Е.И. Грушова, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИЕ КОМПОНЕНТЫ

Одним из методов модификации полимеров является пластификация. Суть ее состоит в изменении свойств полимеров путем введения в них низкомолекулярных веществ – пластификаторов, изменяющих вязкость системы, гибкость молекул, подвижность надмолекулярных структур. Пластифицирующие компоненты вводят в полимеры с целью повышения их пластичности или эластичности при переработке и эксплуатации.

В настоящее время в качестве мягчителя в резиновой промышленности находят широкое применение нефтяные масла, которые в полной мере отвечают основным требованиям, предъявляемым к пластификаторам. Однако, из-за значительного содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), большое внимание уделяется разработке эффективных методов очистки нефтехимического сырья [1, 2].

Целью работы являлось исследование влияния пластифицирующих добавок на физико-механические свойства вулканизатов на основе комбинации каучуков общего назначения.

Объекты исследования – эластомерные композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД, содержащие нефтяные масла. Исследуемые добавки представляют собой экстракт селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-4 и его рафинаты, очищенные различными технологиями: рафинат, полученный в процессе селективной очистки экстракта ВД-4 растворителем N-метилпирролидоном, содержащим 10 масс.% этиленгликоля (далее – N-МП + 10 масс.% ЭГ); рафинат, полученный в процессе экстракции окисленного экстракта ВД-4 при температуре 60°C растворителем N-МП + 10 масс.% ЭГ; рафинат, полученный в процессе экстракции предварительно обработанного в течение 3 минут СВЧ-облучением экстракта ВД-4 растворителем N-МП + 10 масс.% ЭГ. В качестве образца сравнения выступала резиновая смесь, содержащая масло И-40, применяемое в резиновой промышленности. Исследуемые пластифицирующие компоненты вводились в

резиновые смеси в дозировке 5,0 и 10,0 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

Изменение основных упругопрочностных свойств резин оказывает непосредственное влияние на эксплуатационные характеристики изделия и его работоспособность. Результаты определения упругопрочностных свойств резин приведены в таблице 1 [3].

Таблица 1 – Упругопрочностные свойства резин

Наименование пластифицирующей добавки	Дозировка, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
И-40	5,0	17,7	555,0
	10,0	18,3	565,0
Экстракт ВД-4	5,0	18,6	555,0
	10,0	18,9	605,0
Рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ	5,0	18,2	545,0
	10,0	18,0	590,0
Рафинат, выделенный из окисленного экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ	5,0	18,0	545,0
	10,0	17,6	605,0
Рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 после СВЧ 3 мин + N-МП + 10 масс.% ЭГ	5,0	18,9	545,0
	10,0	19,1	585,0

Анализ полученных данных показал, что введение в резиновые смеси исследуемые пластифицирующие добавки приводит к некоторому увеличению (до 8%) условной прочности при растяжении. Так, значения данного показателя у резин, содержащих масло И-40, составляет, в зависимости от дозировки пластифицирующего компонента, 17,7–18,3 МПа, а для вулканизатов с исследуемыми добавками находится в пределах 17,6–19,1 МПа. При этом, введение в композиции рафината, выделенного из экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ и рафината, выделенного из окисленного экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ, в дозировке 10,0 масс. ч. приводит к незначительному уменьшению (до 4%) условной прочности при растяжении.

Выявлено, что применение в резиновых смесях исследуемых пластификаторов в дозировке 5,0 масс. ч. приводит к некоторому снижению относительного удлинения при разрыве. Так, значение данного показателя образца сравнения составляет 555%, а у резин с исследуемыми маслами находится в пределах 545–555%. Введение же в композиции экстракта ВД-4 и его рафинатов в дозировке 10,0 масс. ч. позволяет повысить данный показатель до 7%. Так, значение пока-

зателя для образца сравнения составляет 565%, а у резин с исследуемыми маслами находится в пределах 585–605%.

Свойства резины изменяются во времени при температуре окружающей среды, а также изменяются с большей скоростью под действием тепла. При повышенных температурах сильнее проявляется влияние окислительных процессов, кроме того увеличивает скорость диффузии кислорода. Следовательно, испытания на тепловое старение проводят для измерения изменений в физических свойствах резин при повышенных температурах, которые могут быть близки к температурам эксплуатации реального изделия.

Для оценки влияния пластифицирующих компонентов на скорость протекания термоокислительного старения были рассчитаны изменения упругопрочностных характеристик вулканизатов в процессе теплового старения (таблица 2) [4].

Таблица 2 – Изменение упругопрочностных показателей резин

Наименование пластифицирующей добавки	Дозировка, масс. ч. на 100 масс.ч. каучука	Изменение условной прочности при растяжении S_{σ} , %	Изменение относительного удлинения при разрыве S_{ε} , %
И-40	5,0	-31,1	-45,1
	10,0	-30,6	-45,1
Экстракт ВД-4	5,0	-31,2	-43,2
	10,0	-38,1	-49,6
Рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ	5,0	-31,9	-45,9
	10,0	-27,8	-48,3
Рафинат, выделенный из окисленного экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ	5,0	-28,3	-47,7
	10,0	-29,0	-50,4
Рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 после СВЧ 3 мин + N-МП + 10 масс.% ЭГ	5,0	-36,5	-45,0
	10,0	-37,7	-48,7

Сравнительный анализ полученных данных показал, что образцы резин, содержащие рафинат, выделенный из окисленного экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ, в исследуемых дозировках, а также рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ, в дозировке 10,0 масс.ч., характеризуются большей теплостойкостью, по сравнению с композицией, содержащей масло И-40. Выявлено, что введение экстракта ВД-4, во всех дозировках, и его рафинат, выделенный из экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ, в дозировке 5,0 масс.ч., в эластомерные композиции позволяет получать вулканизаты, которые по термоокислительной стойкости не уступают резинам с

промышленным маслом И-40.

Следует отметить, что использование в составе резиновых смесей рафината, выделенного из экстракта ВД-4 после СВЧ 3 мин + N-МП + 10 масс.% ЭГ, приводит к получению резин, которые характеризуются несколько меньшей стойкостью к воздействию повышенной температуры по сравнению с вулканизатами, содержащими образец сравнения.

В случае изменения относительного удлинения при разрыве выявлено, что введение исследуемых пластификаторов в дозировке 5,0 масс. ч. не оказывает влияния на данный показатель. В тоже время, применение рафината, выделенного из окисленного экстракта ВД-4 + N-МП + 10 масс.% ЭГ, и всех исследуемых добавок в дозировке 10,0 масс. ч. приводит к незначительному уменьшению стойкости к тепловому старению.

Выявленный характер изменения свойств, вероятно, обусловлен тем, что при очистке пластифицирующих добавок удаляются ароматические амины, которые могут выполнять функцию химических противостарителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резниченко С. В. Большой справочник резинщика: в 2 ч. / С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозов. – Техинформ, 2012. – Ч. 1: Каучуки и ингредиенты. – 744 с.
2. Бенабиди Б. Получение экологически безопасных ароматических масел-мягчителей каучука и резины / Б. Бенабиди, А. А. Гайле, Н. В. Кузичкин // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – № 30. – С. 42–48.
3. Исследование влияния нефтеполимерных смол на упруго-прочностные свойства шинных резин / Ж. С. Шашок [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 2. С. 190–197.
4. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

В.В. Боброва, асп.;

Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.
(БГТУ, г. Минск);

С.А. Ефремов, д-р хим. наук, проф.;

С.В. Нечипуренко, канд. техн. наук, доц.
(КНУ, г. Алматы, Республика Казахстан)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РИСА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ РЕЗИНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИБРОИЗОЛЯТОРОВ

Нестабильность цен и издержек производства технического углерода, который обычно используется в качестве резинового наполнителя [1] и экологические проблемы стимулируют интенсивные исследования, направленные на создание наполнителей новых типов. Ввиду этого становится актуальной тема поиска новых упрочняющих наполнителей из экологически чистых источников для резиновой промышленности [2]. Ранее [3, 4] были изучены структура и химический состав продуктов переработки риса – рисовой шелухи и стебля, и исследовано их влияние на эластомерные композиции на основе бутадиенитрильных каучуков, предназначенных для изготовления различных уплотнительных изделий.

Цель данной работы – изучить возможность замены малоусиливающего технического углерода марки N772 на углерод-кремнистый наполнитель (УКН) растительного происхождения, получаемый путем карбонизации в пиролизной печи без доступа кислорода при 650 °С смеси рисовой шелухи и стебля, и их совместного использования в эластомерных композициях на основе комбинации изопренового (СКИ-3) и бутадиенового (СКД) каучуков, предназначенных для изготовления виброизоляторов (таблица 1).

Таблица 1 – Рецепт эластомерных композиций на основе СКИ-3+СКД

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
СКИ-3	75,00
СКД	25,00
Сера	2,25
Ускорители вулканизации	0,60
Белила цинковые	45,5
Антикорчинг	0,8
Противостарители	5,2
Наполнители: N220	40,00
N772	40,00
Стеариновая кислота	2,00
Итого:	236,35

Наполнение смесей осуществляли малоусиливающим техническим углеродом марки N772 и УКН в различном соотношении (таблица 2).

Таблица 2 – Соотношение наполнителей в исследуемой резиновой смеси

Соотношение УКН / N772, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	
Замена N772	Совместное использование УКН и N772
0 / 40	0 / 40
10 / 30	+5 / 40
20 / 20	+10 / 40
30 / 10	+15 / 40
40 / 0	+20 / 40

Применение в рецептурах эластомерных композиций новых наполнителей может оказывать существенное влияние на технологические свойства резиновых смесей. Использование в рецептурах исследуемых резиновых смесей УКН в качестве замены технического углерода приводит к снижению вязкости по Муни резиновых смесей до 41,7 %, что, в свою очередь, снизит энергозатраты на переработку эластомерных композиций; увеличению времени начала вулканизации до 18,2 %, т.е. повышается стойкость к подвулканизации; уменьшению комплексного динамического модуля до 40,7 %. В тоже время до 13 % повышается время достижения оптимума вулканизации, что объясняется адсорбцией компонентов вулканизирующей системы на поверхности золы рисовой шелухи, тем самым замедляя процесс вулканизации. Совместное использование УКН и N772 приводит к некоторому увеличению вязкости, незначительному изменению комплексного динамического модуля, что вероятно обусловлено перенасыщением эластомерной матрицы углеродсодержащими компонентами, что приводит к снижению подвижности сегментов макромолекул эластомерной матрицы, уменьшению ее сдвиговых деформаций, затруднению перемещения макромолекул друг относительно друга.

По результатам определения физико-механических характеристик резин на основе СКИ-3+СКД было установлено, что применение УКН в качестве замены синтетического технического углерода до 20 мас. ч и при совместном действии в количестве до 10 мас. ч. позволит сохранить такие показатели как условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и твердость по Шору А эластомерных композиций в пределах погрешности и позволит снизить себестоимость готовой продукции за счёт низкой стоимости исследуемого продукта и увеличения удельного веса резиновой смеси. Дальнейшее увеличение содержания УКН в эластомерных компози-

циях снижает физико-механические показатели, что может быть обусловлено увеличением содержания в эластомерной матрице наполнителя низкой дисперсности, что способствует снижению межмолекулярного взаимодействия участков макромолекул между узлами сетки, что в свою очередь приводит к деформированию сетки. Стоит отметить, что полная замена технического углерода марки N772 на продукт растительного происхождения в эластомерных композициях, предназначенных для изготовления виброизоляторов, позволяет получать вулканизаты с заданным комплексом свойств по техническим характеристикам на данное изделие [5].

Одной из основных причин изменения различных свойств эластомерных композиций под воздействием повышенных температур является окисление и образование радикалов. Стойкость вулканизатов на основе СКИ-3+СКД, содержащих УКН в различном количестве к тепловому старению оценивалась по коэффициенту старения. Сравнительный анализ полученных данных показал, что, в случае, как замены, так и в случае совместного использования, присутствие продукта переработки риса повышает стойкость эластомерных композиций к действию высоких температур, что обусловлено, прежде всего, структурой и природой вулканизационной сетки (рисунок 1).

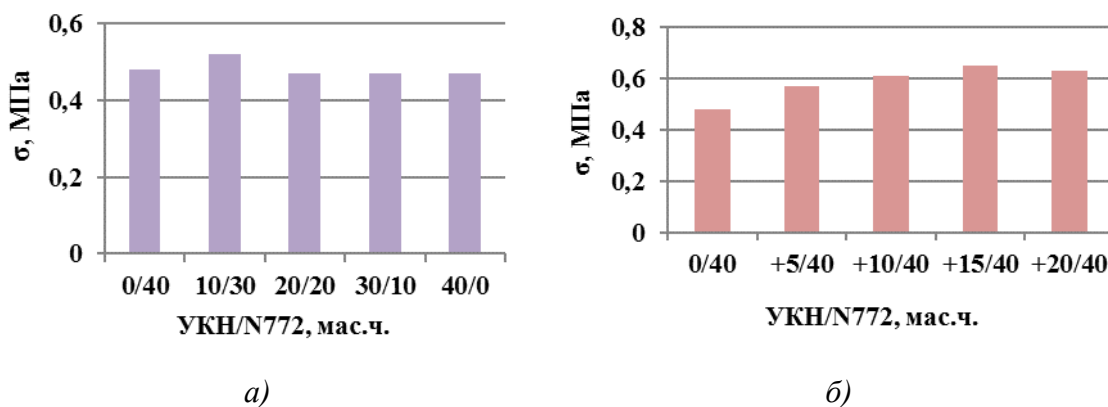


Рисунок 1 – Коэффициент старения резин по условной прочности при растяжен а) при замене N772 на УКН; б) при совместном использовании N772 и УКН

Озоностойкость исследуемых резин оценивалась по коэффициенту озонного старения. Установлено, что использование УКН в качестве частичной и полной замены N772 приводит к повышению стойкости резин к воздействию озона в 1,8 раза по сравнению с композициями, не содержащими исследуемый наполнитель. Это в свою очередь вероятно связано с химической инертностью изучаемого наполнителя по отношению к агрессивной среде. Усиливающие и полууси-

ливающие наполнители имеют на своей поверхности активные в химическом отношении свободные радикалы, которые в свою очередь взаимодействуют с окислительными средами. Интенсивность данного взаимодействия, а также его характер, влияют на стойкость резин к агрессивным средам. Кроме того, повышенная эластичность участков макромолекул между узлами пространственной сетки обуславливает снижение механических напряжений на химических связях в макромолекулах из-за их релаксации после растяжения образцов, в результате чего данные связи более устойчивы к действию озона.

В случае совместного использования УКН и N772, коэффициент озонного старения, при использовании УКН в количестве свыше 5 мас. ч., снижается в 1,2 раза, что, вероятно, обусловлено увеличением плотности сшивки макромолекул при добавлении золы в резиновые смеси, что в свою очередь приводит к повышению напряжений на химических связях в макромолекулах при действии растягивающего напряжения и более губительному действию озона на них.

Применение отходов рисового производства в эластомерных композициях, предназначенных для изготовления виброизоляторов, дает возможность регулировать процесс переработки данных композиций, изготавливать изделия с улучшенными эксплуатационными характеристиками и снизить себестоимость готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов В. Ю., Комаров А. М., Ляпина Л. А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Издательство Александр Рутман, 2002. 512 с.

2. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk / Н. А. Alyosef [et al.] // Particulate Science and Technology: An International Journal. 2013. Vol. 31, no. 6. P. 524–532.

3. Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Углерод-кремнистый наполнитель растительного происхождения // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 1 (253). С. 89–95.

4. Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Свойства эластомерных композиций, наполненных углерод-кремнистым композитом // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 156–164.

5. Виброизоляторы резиновые и резиноармированные для авто-тракторной техники: ГОСТ 32586-2013. Введ. 01.01.2015. М.: Стандартинформ, 2013. 48 с.

А.Ф. Петрушеня, канд. техн. наук, доц.;
О.М. Касперович, канд. техн. наук, доц.;
А.Г. Любимов, канд. техн. наук, доц.;
А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой;
В.Ю. Никитенко, магистрант (БГТУ, г. Минск);
С.И. Вольфсон, д-р техн. наук, зав. кафедрой
(КНИТУ, г. Казань, Российская Федерация)

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЗОЛОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

При создании композиционных материалов одним из важнейших показателей высоких значений физико-механических свойств является наличие активной поверхности наполнителя. Углеродные наполнители от природы обладают низкой поверхностной активностью (0,03–0,06 Дж/м²), поэтому для активации поверхности наполнителя требуется его обработка [1].

Большинство композиционных материалов – представители термодинамически неравновесных систем, для которых характерно наличие развитой сети внутренних границ раздела и градиентов химических потенциалов элементов в матрице и армирующих элементах. Эти градиенты являются движущей силой процессов межфазного взаимодействия.

Межфазное взаимодействие в ограниченной степени необходимо для получения композиционных материалов с оптимальными свойствами, однако интенсивное взаимодействие обычно приводит к ухудшению механических свойств композиционных материалов [2].

С целью уменьшения агломерации, лучшей диспергируемости наполнителя, а также увеличения стабильности получаемых композиций используется модификация поверхности различными физическими и химическими методами.

В исследовании [3] было доказано, что активация поверхности углепластиков позволила увеличить предел прочности на растяжение в 2,2 раза и предел прочности на изгиб в 1,5 раза по сравнению с композицией с идентичным содержанием наполнителя, но без дополнительной модификации поверхности.

Зола рисовой шелухи является одним из наиболее доступных материалов в странах, выращивающих рис. Более 75 стран выращивают рис по всему миру, главным из них является Китай. Ежегодно

производится около 770 миллионов метрических тонн риса, из которых более 10% составляет шелуха.

Основным источником аморфного диоксида кремния в настоящее время служат минеральные формы. Технологические схемы выделения чистого кремнезема связаны с большими затратами на подготовку исходного сырья (дробление, растирание, обогащение) и последующую очистку от сопутствующих примесей. Диоксид кремния, получаемый из рисовой шелухи, содержащий в отличие от минерального сырья небольшой набор примесных элементов, в том числе вызывающих окрашивание, характеризуется мелкодисперсностью и аморфным состоянием, благодаря которому соединение является химически более активным, чем кристаллические формы типа кварца, кристобалита и других [4].

Таким образом тема создания высоконаполненных композиций на основе полиэтилена техническим углеродом и диоксидом кремния является довольно актуальной на сегодняшний день. Так же следует отметить, что зола рисовой шелухи является возобновляемым ресурсом, что свидетельствует об экологичности получаемой разработки.

В качестве матрицы для наполнения был выбран линейные полиэтилен низкой плотности марки ЛПЭНП М3204RUP.

Для определения наиболее рационального метода переработки исходного материала и полученных композиций было произведено испытание на показатель текучести расплава методом А согласно ГОСТ 11645-2021 при грузе 2,16 кг и температуре в 190°C.

Были получены значения, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Показатель текучести расплава полученных композиций и исходного полимерного материала

Вещество	Значение ПТР, г/10 мин
Исходный ПЭ (0 % масс)	4
Композиция 1 (ПЭ 60 Р 40)	2,09
Композиция 2 (ПЭ 50 Р 50)	1,33
Композиция 3 (ПЭ 40 Р 60)	0,44

При содержании наполнителя в 40 масс. % наблюдается снижение значения ПТР в 1,9 раза по сравнению с ПТР исходного полимера. С последующим увеличением содержания наполнителя на 10 масс. % и 20 масс. % показатель текучести расплава ожидаемо продолжил снижаться в 3 и 9 раз соответственно по сравнению со значением ПТР исходного полимерного материала.

Данные значения позволяют сделать вывод о пригодности переработки методом литья под давлением и экструзии только композиции 1 (ПЭ 60 Р 40). Композиция 2 (ПЭ 50 Р 50), композиция 3 (ПЭ 40

Р 60) пригодны для переработки только методом экструзии.

Но для оценки технических свойств материалов недостаточно только значения ПТР, т.к. в большей степени вывод делается на основании реологии полимера.

Представление о течении полученных композиций мы можем получить из зависимости эффективной вязкости расплава от скорости сдвига.

Для определения эффективной вязкости были использованы грузы массами 2,16, 5, 10 кг рекомендуемые для испытания полиэтилена согласно ГОСТ 11645-2021 при рекомендуемой температуре 190°C согласно тому же ГОСТ.

Само испытание и расчет производились согласно разработанной методике предприятия ООО «Рыбинсккабель» по определению реологических характеристик полимеров на приборе ИИРТ-АМ.

Согласно данной методике были получены следующие графические зависимости, представленные на рисунке.

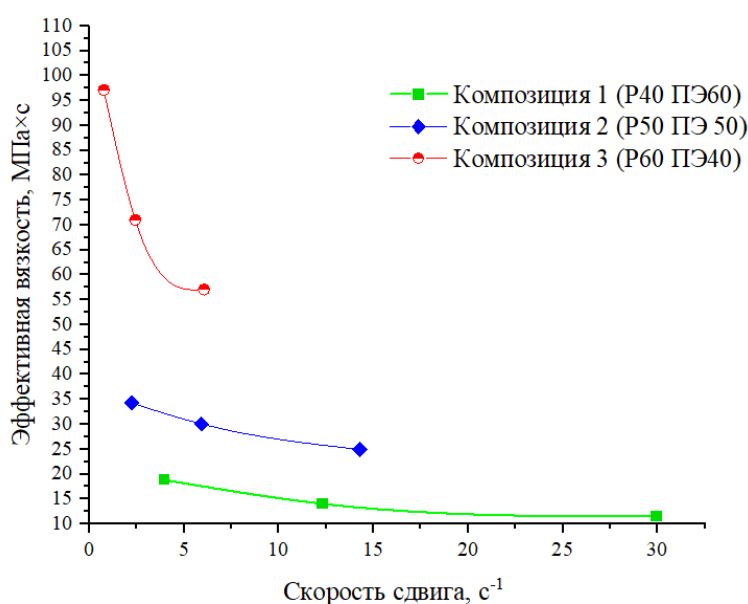


Рисунок – Зависимость эффективной вязкости полученных композиций от скорости сдвига

При скорости сдвига в 5 с⁻¹ значения эффективной вязкости для композиции 1 (ПЭ 60 Р 40) составило 18 МПа×с. С последующим увеличением содержания наполнителя на 10 масс. % и 20 масс. % эффективная вязкость увеличилась в 1,6 и 3,3 раза и составляет 31 и 60 МПа×с (видно из рисунка) по сравнению со значением композиции 1 (ПЭ 60 Р 40).

В виду своей высокой вязкости композиция 2 (ПЭ 50 Р 50) и 3 (ПЭ 40 Р 60) не могут быть переработаны методом литья под давлением, следовательно, получение образцов для испытания их на растя-

жение является невозможным.

Ниже в таблице 2 представлены результаты испытания на растяжение только для композиции 1 и сопоставление этих значений с исходным полимерным материалом.

Для определения физико-механических свойств исходного материала и композиции 1 (ПЭ 60 Р 40) были произведены испытания на растяжение при скорости растяжения 50 мм/мин.

Таблица 2 – Физико-механические свойства полученной композиции и исходного материала

Показатель	Исходный полимер	Композиция 1 (ПЭ 60 Р 40)
Предел текучести, МПа	14,93	17,44
Прочность при разрыве, МПа	14,14	16,81
Деформация при разрыве, %	1093,7	8,3
Модуль упругости при растяжении (V=50), МПа	248	835

Как видно из таблицы 2 с увеличением содержания наполнителя предел текучести увеличился на 16,8% по сравнению с исходным полимером; прочность при разрыве увеличилась на 18,9%; деформация при разрыве уменьшилась в 131,8 раз; модуль упругости при растяжении увеличился в 3,37 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мешкова И. Н., Ушакова Т. М., Гульцева Н. М. Модификация полиолефинов – современное направление создания полиолефиновых материалов с новым комплексом свойств. Москва, 2008. С. 1985–1999.
2. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. Москва, 1991. 266 с.
3. Морозов С. В., Ананьин С. В. Влияние модификации поверхности углеродных волокон на физико-механические характеристики углепластиков. Барнаул, 2022. 171 с.
4. Патент РФ 2488558 МПК С01В 33/12. Способ получения аморфного микрокремнезема высокой чистоты из рисовой шелухи. ООО «Русилика». Заявка: 2011136382/05, 01.09.2011. Опубликовано: 27.07.2013 Бюл. № 21.

УДК 678.046.3

А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПКМ;
В.В. Боброва, асп.; А.А. Кадыко, асп. (БГТУ, г. Минск);
С.А. Ефремов, д-р хим. наук, проф.;
С.В. Нечипуренко, канд. техн. наук, доц.
(КНУ, г. Алматы, Республика Казахстан)

УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Технический углерод на нефтяной основе (ТУ) и синтетические кремнеземы являются высокоармирующими наполнителями. Они смешиваются с резиной для улучшения ее динамических и механических свойств. Однако ТУ токсичен, а кремнезем требует обработки силаном, таким как бифункциональный органосилан, известный как связующий агент, чтобы сделать его совместимым с углеводородными каучуками и повысить его эффективность при армировании каучуков [1]. Минеральные наполнители привлекли внимание в последние годы [2] в качестве возможной замены ТУ и кремнезема в каучуке.

Цель работы – изучить физико-химические характеристики углерод-минерального материала (УМН), являющегося побочным продуктом добычи углистых сланцев (рисунок 1).

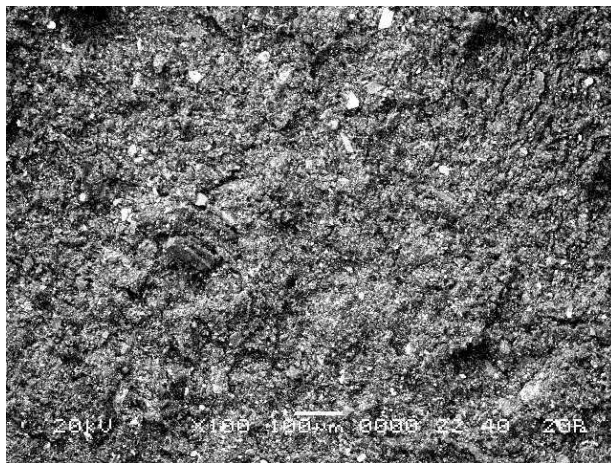


Рисунок 1 – SEM-изображение УМН при увеличении×100

По влиянию на прочностные характеристики резин наполнители делятся на две группы усилителей, увеличивающие прочность резины, и инертные наполнители, практически не меняющие ее прочность. Большое влияние на прочность полимерных материалов оказывают наполнители порошкообразные.

Активность порошкообразных наполнителей напрямую зависит их дисперсности и величины удельной поверхности. В этой связи,

важным этапом было определение дисперсности УМН и определение технологической возможности увеличения степени дисперсности. Значение дисперсности материала, напрямую зависит от показателя насыпной плотности материала. Это также важный фактор, который будет определять последующие характеристики самого материала и логистическую составляющую. Работы по диспергации материала проводили на лабораторной мельнице «Planetary Ball-XQM-4,4 А» (рисунок 2).



Рисунок 2 – Лабораторная мельница «Planetary Ball - XQM-4,4 А»

Режим помола циклический 10×3 мин. Результаты дисперсионного анализа и насыпной плотности УМН представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты дисперсионного анализа продукта

Образец	Дисперсность, мкм	Насыпная плотность, кг/м ³
УМН	110	450

Исследуемый УМН имеет фракционный состав более 100 мкм. Для использования, в качестве малоусиливающего наполнителя эластомеров, в частности, резинотехнических изделий, необходима дисперсность материала не более 20,0 мкм. В этой связи, необходимо дополнительно диспергировать полученный концентрат на центробежных или стержневых мельницах.

Одной из основных характеристик наполнителей резинотехнических изделий является удельная поверхность. Удельная поверхность – это величина, характеризующая поверхностную активность наполнителя, и является важнейшим фактором, влияющим на прочность структуры наполненных систем.

Только при определенном соотношении (удельная поверхность/дисперсная система) наполненная система имеет максимальное число контактов наполнителя со связующим, обеспечивающее максимальную прочность структуры (таблица 2).

Таблица 2 – Удельная адсорбционная поверхность наполнителей

Образец	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г
УМН	79,9
Технический углерод П705	23,0
Технический углерод П803	16,0

Из таблицы следует, по величине удельной адсорбционной поверхности, УМН превосходит по значениям промышленные марки сажи с низкими показателями адсорбционной поверхности.

При исследовании многокомпонентных углеродных систем в последнее время особую роль приобретают такие прямые методы как, например, сканирующая электронная микроскопия с элементным анализом, рентгенографический количественный фазовый анализ, рентгеноструктурный анализ.

С применением сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-5610 LV микроскопа с элементным энергодисперсионный анализом был снят EDX-спектр от образца УМН (рисунок 3).

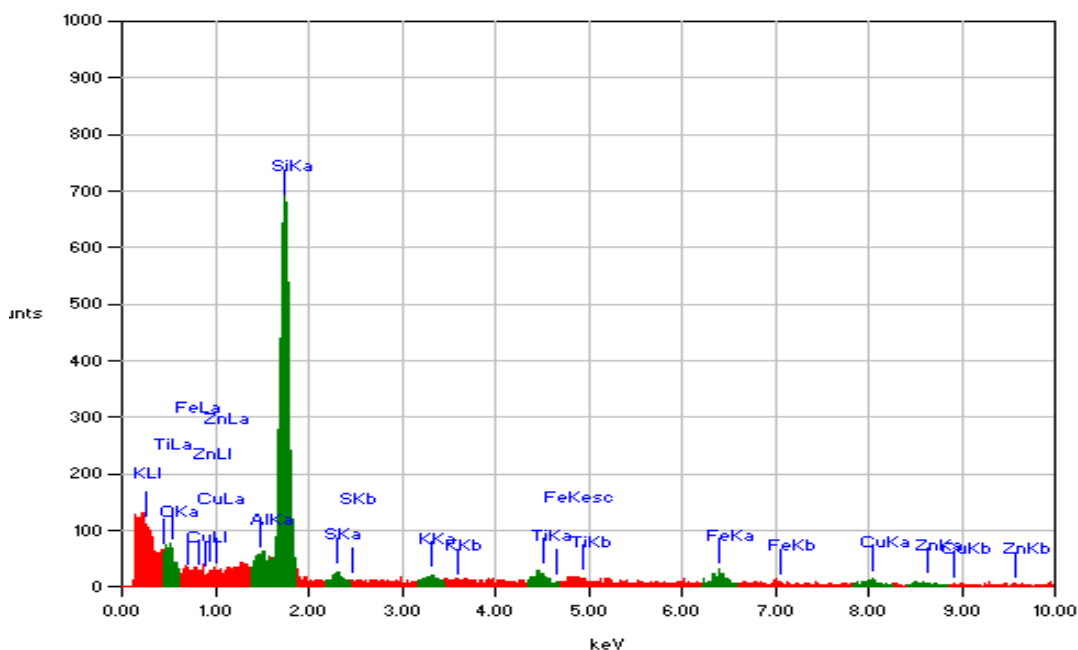


Рисунок 3 – Рентгенограмма образца УМН

Наличие углерода с различной структурной упорядоченностью в одном микрообъеме УМН связано, по-видимому, с воздействием кристаллов минеральной основы на структуру контактирующего с ним углерода. Зависимость общей упорядоченности углерода от его процентного содержания в образце, т.е. от площади контакта с минералами, определяется, вероятно, тем, что зона каталитического воздействия имеет ограниченные размеры и прилегает непосредственно к кристаллу.

Каталитическое воздействие минерала на структурные преобразования углерода в руде может быть обусловлено, по крайней мере, двумя основными характеристиками кристалла – его составом в пересчете на оксиды (таблица 3) и структурой.

Таблица 3 – Состав УМН в пересчете на оксиды

Элементный состав	Содержание, %
Углерод	64,31
Al ₂ O ₃	1,41
SiO ₂	29,73
SO ₃	1,55
K ₂ O	0,23
TiO ₂	0,45
FeO	1,22
CuO	0,77
ZnO	0,33

Другим регламентируемым свойством промышленных марок технического углерода является его структурность.

На практике структурность технического углерода определяется по абсорбции дибутилфталата (таблица 4).

Несмотря на субъективность и плохую воспроизводимость, данный метод на сегодня является наиболее объективным показателем структурности сажи и углеродсодержащих наполнителей.

Таблица 4 – Абсорбция ДБФ

Образец	Абсорбция ДБФ, см ³ /100г
УМН	92
Технический углерод П705	110
Технический углерод П803	83

Из полученных данных следует, что исследуемый образец УМН соответствует низкоструктурным маркам технического углерода и может использоваться в эластомерных композициях в качестве малоусиливающего наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mineral kaolin for rubber reinforcement / A. Ansarifar [et al.] // Mineral filler. 2021. Vol. 16, no. 4. P. 182–186.
2. Wu U., Tian L. Formulation and morphology of kaolin-filled rubber composites // Applied clay science. 2013. Vol. 81. P. 16–19.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРИАЛОВ АДДИТИВНОГО СИНТЕЗА

В настоящее время большое количество изделий из полимерных материалов, изготовленных, в том числе, с использованием аддитивных технологий, эксплуатируют при повышенных температурах.

Производители материалов для аддитивных технологий, как правило, не приводят сведений о механических характеристиках при повышенных температурах. В то же время такие данные необходимы для проектирования изделий, так как характеристики полимерных материалов и композиций на их основе существенно зависят от температуры. В литературе отсутствуют исследования зависимостей эксплуатационных характеристик материалов аддитивного синтеза от температуры. Однако такие исследования проведены для полимеров, которые используются в традиционных технологиях переработки. Показано, что при температуре эксплуатации 60–80 °С такие известные термопластичные полимеры, как полипропилен, полиэтилен теряют от 25 до 50% своей прочности и жесткости при комнатной температуре [1, 2]. Чем ниже механические свойства полимера, тем более чувствительны они к изменениям температуры. Это обстоятельство является весьма важным, так как свойства материалов в изделиях, получаемых с использованием аддитивного синтеза, как правило ниже, чем у изделий, получаемых с использованием традиционных технологий [3].

Цель работы – исследование влияния температуры эксплуатации на механические характеристики материалов, используемых для получения изделий методом аддитивного синтеза (экструзия материала).

Для исследований использовали такие распространенные термопластичные полимеры, как акрилонитрилбутадиенстирол ABS-пластик (производитель Alphafilament), полилактид PLA (производитель REC), полиэтилентерефталатгликоль PETG (производитель SynTech), полипропилен PP (производитель Ultimaker).

Для изготовления образцов использовали технологию аддитивного синтеза, известную как экструзия материала. Образцы получали с использованием 3D принтеров Ultimaker 2+ (для PLA, PETG, PP) и Anycubic 4MAX Pro (для ABS). Режимы изготовления образцов (таблица 1) принимали из диапазонов, рекомендуемых производителем.

Предел прочности (σ) и модуль упругости (E) при растяжении и

изгибе определяли по ГОСТ 11262-2017 и ГОСТ 4648-2014.

Испытания проводили на универсальной разрывной машине Alfa Technologies Tensometer 2020, оборудованной термокамерой при температурах 25, 40 и 60°C для образцов из полимеров ABS, PETG и PP и 25, 40 и 55°C для образцов из полимера PLA.

Таблица 1 – Режимы изготовления образцов

Параметры	Материал			
	ABS	PETG	PLA	PP
Диаметр филамента, мм	1,75	2,85	2,85	2,85
Высота слоя, мм	0,20	0,20	0,20	0,25
Ширина линии, мм	0,27	0,27	0,27	0,27
Направление печати (по отношению к оси образца), °	0	0	0	45
Плотность заполнения, %	100	100	100	100
Скорость печати, мм/с	50	80	80	80
Температура стола, °C	95	75	60	80
Температура экструдера, °C	225	255	210	220

Значения прочности и модуля упругости (Юнга) при растяжении (σ_p , E_p) и изгибе ($\sigma_{и}$, $E_{и}$) соответственно, приведены в таблицах 2 и 3.

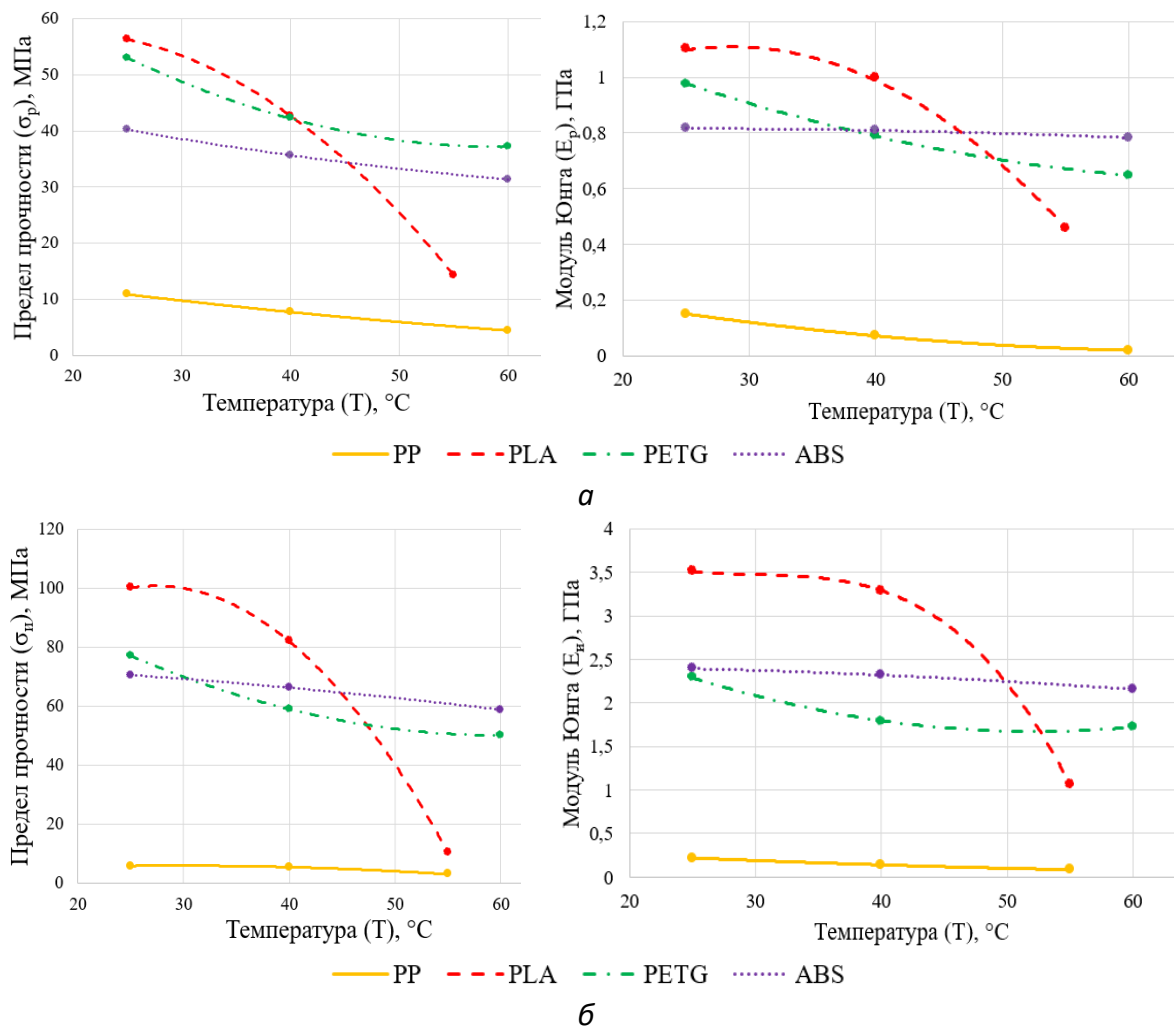
Таблица 2 – Значения модуля Юнга и предела прочности при растяжении

Материал	25°C		40°C		60°C (55°C)	
	σ_p , МПа	E_p , ГПа	σ_p , МПа	E_p , ГПа	σ_p , МПа	E_p , ГПа
ABS	40,20	0,82	35,68	0,81	31,38	0,78
PETG	53,05	0,98	42,33	0,79	37,21	0,65
PLA	56,33	1,10	42,72	0,99	14,35	0,46
PP	10,87	0,15	7,72	0,07	4,43	0,02

Таблица 3 – Значения модуля Юнга и предела прочности при изгибе

Материал	25°C		40°C		60°C (55°C)	
	$\sigma_{и}$, МПа	$E_{и}$, ГПа	$\sigma_{и}$, МПа	$E_{и}$, ГПа	$\sigma_{и}$, МПа	$E_{и}$, ГПа
ABS	70,51	2,39	66,24	2,32	58,75	2,16
PETG	76,90	2,29	58,89	1,79	50,03	1,72
PLA	100,18	3,51	82,26	3,29	10,31	1,06
PP	5,81	0,22	5,40	0,14	3,00	0,09

По полученным данным строили зависимости предела прочности и модуля упругости от температуры (рисунок). Из рисунка следуют типичные для термопластичных полимеров зависимости механических характеристик от температуры – с увеличением температуры модуль упругости и прочность как при растяжении, так и изгибе уменьшаются. Анализ данных показал, что для ABS предел прочности и модуль Юнга в исследуемом диапазоне температур при растяжении изменились на 21,9% и 4,9% и при изгибе 16,7% и 9,6% соответственно.



**Рисунок – Зависимости прочности и модуля упругости от температуры:
а – при растяжении; б – при изгибе**

Для PP отмечено значительное снижение механических характеристик, изменение при растяжении 86,7% модуля упругости и 59,2% предела прочности, при изгибе – 59,1% и 48,4% соответственно. Для PLA установлено, что повышение температуры эксплуатации существенно ухудшает упругие характеристики (58,2% при растяжении и 69,8% при изгибе) и понижает прочностные характеристики (74,5% при растяжении и 69,8% при изгибе), значительно заметно падение свойств выше 40°C.

Для PETG характерно постепенное ухудшение механических свойств без резких скачков, изменение модулей упругости при растяжении и изгибе составило 33,7% и 24,9% соответственно, для предела прочности – 29,9% и 34,9%. Полученные данные можно использовать при проектировании изделий, изготавливаемых с использованием аддитивных технологий и эксплуатирующихся при повышенных температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паняматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб. Из-во «Профессия». 2003. – 240 с.
2. Технология полимерных материалов / Под ред. Крыжановского В.К. – СПб.: Профессия, 2011. – 533 с.
3. Mwema F.M., Akinlabi E.T. Fused Deposition Modeling: Strategies for Quality Enhancement, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology Publ., 2020. – 78 p.

УДК 667.621.633

Е.И. Яблонская, науч. сотр.,
Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ОРГАНОРАСТВОРИМЫЕ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫЕ СМОЛЫ НА ОСНОВЕ ДЕГИДРАТИРОВАННОГО КАСТОРОВОГО МАСЛА

Алкидно-стирольная смола (АСС) – это продукт сополимеризации алкидной смолы со стиролом. Отличительной особенностью таких материалов является их быстрое высыхание. В зависимости от содержания стирола в сополимере время отверждения составов в естественных условиях колеблется от 4 ч до 12 ч. Используя лакокрасочные материалы естественного отверждения, способные быстро формировать покрытия, можно достичь снижения энергоемкости процессов получения лакокрасочных покрытий. Поэтому АСС можно отнести к энергосберегающим лакокрасочным материалам. Также введение в состав алкидного пленкообразователя 10–40% стирола позволяет повысить твердость покрытий и улучшить водо- и щелочестойкость.

Для модифицирования алкидного олигомера выбирают масла или жирные кислоты, в составе которых присутствует высокое содержание 9,11-октадекадиеновой и 9,12-октадекадиеновой (линолевой) кислот. В данной работе выбрано дегидратированное касторовое масло (ДКМ). Его получают из касторового масла, в состав которого преимущественно входят триглицериды 12-гидрокси-9(Z)-октадеценной кислоты (рицинолевой кислоты). В результате дегидратации рицинолевой кислоты образуются изомеры диеновых кислот с сопряженными (9,11-октадекадиеновая кислота) и изолированными (9,12-октадекадиеновая кислота) двойными связями, имеющими высокую реакционную способность к сополимеризации с полимеризационно-

активными мономерами.

Синтез АСС осуществляли в 3 этапа: I этап – синтез ДКМ; II этап – синтез алкидного олигомера; III этап – синтез АСС. Соотношение компонентов для синтеза АСС представлено в таблице.

Предварительно все синтезы отработывали на лабораторной установке, затем лабораторные результаты через серию синтезов переносили в условия, приближенные к промышленным – стальной реактор «ROOM» с электрообогревом объемом 2 л («СинЭкс», Россия). Предварительная работа является важным этапом для успешного перехода от лабораторной технологии АСС к промышленному производству разработанного продукта.

Таблица – Соотношение компонентов для синтеза АСС по этапам

Компонент	Содержание компонента, мас. %
<i>I этап</i>	
Касторовое масло	91,5
Катализатор (KHSO ₄)	1,9
о-Ксилол для азеотропа	6,6
Итого	100
<i>II этап</i>	
ДКМ	73,70
Пентаэритрит	12,65
Фталевый ангидрид	13,65
Итого	100
Катализатор (ацетат цинка)	0,3% от массы масла
о-Ксилол для азеотропа	3,0% от массы основы
<i>III этап</i>	
Алкидный олигомер на основе ДКМ	27,51
Стирол	18,49
Инициатор (ди-трет-бутилпероксид)	0,17
о-Ксилол для синтеза в растворе	53,83
Итого	100

Синтез ДКМ (I этап) в данных исследованиях осуществляли согласно разработанной ранее технологии [1], однако в качестве катализатора использовали бисульфат калия.

Синтез алкидного пленкообразователя на основе ДКМ (II этап), проводили алкоголизным методом путем двухстадийного взаимодействия выбранных компонентов, указанных в таблице, при постоянном перемешивании азеотропным способом без возврата растворителя в реакционную массу.

Реакцию сополимеризации алкидного олигомера со стиролом (III этап) с соотношением алкид : стирол = 60 : 40 проводили при температуре 140–160 °С в растворе с использованием о-ксилола в качестве растворителя и с постепенным добавлением инициатора

(по $\frac{1}{4}$ части от общего количества с интервалом 1 ч).

Окончание процесса сополимеризации устанавливали по достижению прозрачности пробы (проверка «на мутность», рисунок), отобранной из реакционной массы, и по массовой доле нелетучих веществ (43–53%). На начальных этапах синтеза проба была очень мутная

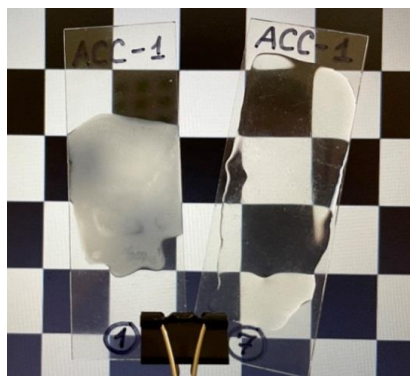


Рисунок – Сравнение проб, отобранных из реакционной массы во время синтеза алкидно-стирольной смолы АСС-1: слева – проба, отобранная через 10 ч; справа – проба, отобранная через 20 ч

(на рисунке – образец слева), что указывало на гетерогенность системы и незавершенность процесса. Через 20 ч отобранная проба стала прозрачной (на рисунке – образец справа), что подтверждало получение однородных продуктов сополимеризации алкидного олигомера со стиролом, т.е. окончание реакции сополимеризации. Полученные продукты сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом имели массовую долю нелетучих веществ 47%, что также свидетельствовало о завершении процесса сополимеризации. После окончания процесса сополимеризации полученную смолу охлаждали до 80–100 °С и отгоняли остатки непрореагировавшего мономерного

стирола, что также сопровождалось удалением большей части растворителя, поэтому требовалось последующее добавление свежего растворителя.

Отработав технологию на лабораторной установке, синтезировали образец АСС в реакторе, на основе которого приготовили лаковую композицию. Алкидно-стирольные смолы выпускаются в виде растворов в уайт-спирите или ксилоле. Для получения быстро твердеющих пленок естественной сушки ксилольный раствор выгоднее [2], поэтому в данной работе в качестве растворителя использовался о-ксилол.

Формирование пленки происходит в первую очередь за счет физического высыхания (испарение растворителя), а также вследствие окислительной полимеризации по оставшимся двойным связям жирнокислотных остатков ДЖМ. Поэтому для ускорения химического отверждения разработанного пленкообразователя в результате окислительной полимеризации и улучшения физико-механических свойств покрытий использовали первичные и вторичные октоатные сиккативы: октоат кобальта с массовой долей кобальта 12% и октоат циркония с массовой долей циркония 12%. На основании результатов исследований [3] выбрали комплекс сиккативов октоат кобальта / окто-

ат циркония в соотношении 1 : 1 (0,0025 : 0,0025 мол.%).

Состав наносили на предварительно подготовленные подложки из стали листовой марки 08кп (ГОСТ 16523) размером 70×150 мм и толщиной 0,8–1,0 мм с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм (толщина после формирования покрытия составляла 18–20 мкм). Формирование покрытия происходило при температуре (20 ± 2) °С при хорошем доступе воздуха. Исследование основных свойств синтезированных образцов осуществляли, используя гостированные методики.

Синтезированная в лабораторном реакторе органорастворимая алкидно-стирольная смола АСС-1 представляет собой однородную прозрачную вязкую массу светло-желтого цвета (цвет по йодометрической шкале не более 60 мг I₂/100 см³); кислотное число не более 20,0 мг КОН/г; массовая доля нелетучих веществ в пределах (46 ± 2)%; твердость покрытия по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А) не менее 0,25 отн. ед.; время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2) °С не более 3,5 ч; прочностью пленки при ударе не менее 55 см.

В результате проведенных исследований установлено, что разработанная технология АСС позволяет получать продукт с отличным комплексом эксплуатационных характеристик, востребованный современным производством, пригодный для получения энергосберегающих лакокрасочных материалов.

Работа выполнена в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия», подпрограмма «Химические технологии, процессы и реагенты» задание 1.5 (НИР 2) «Синтез импортозамещающих алкидно-стирольных и акриловых сополимеров для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Яблонская Е. И., Прокопчук Н. Р., Егорова А. Л. Оптимизация технологии получения дегидратированного касторового масла для применения его в качестве сомономера в алкидно-стирольных пленкообразователях // Полимерные материалы и технологии. 2022. Т. 8, № 1. С. 31–39.
2. Пэйн Г. Ф. Масла, смолы, лаки и полимеры. Л. : Госхимиздат, 1959. 758 с.
3. Шутова А. Л. Алкидные грунтовки естественной сушки с улучшенными защитными свойствами: дис. канд. техн. наук : 05.16.09. Минск, 2011. 174 с.

Д.В. Прищепенко, канд. техн. наук, ассист.;
Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ НАНОВОЛОКОННЫХ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ХИТОЗАНА

Одной из перспективных областей нанотехнологий является получение нановолокон, которые обладают сверхразвитой структурой и пористостью. Благодаря этим свойствам они используются для создания перевязочных средств при лечении обширных ожоговых поверхностей, трофических язв различного происхождения.

В настоящее время основными способами формования длинных полимерных нановолокон являются вытягивание, темплатный синтез и электроформование [1, 2]. Самым распространенным и единственным промышленно применимым методом получения полимерных нановолокон является электроформование [2]. Данный процесс представляет собой формование волокон из растворов полимеров под действием электростатического поля.

Компоненты нановолоконного раневого покрытия должны обеспечивать антимикробный и репаративный эффект. Это достигается за счет сочетания, как и свойств полимерной основы (белки, полисахариды), так и свойств антимикробных компонентов (антибиотики, полипептиды, гиалуроновая кислота, соли).

В качестве антимикробного и ранозаживляющего вещества использование перспективно использование нановолокон хитозана, обладающего антимикробными и ранозаживляющими свойствами.

Хитозан – природный биополимер, имеющий собственную антимикробную активность в отношении грибков, бактерий, водорослей и вирусов [3].

В литературе описаны три механизма его антимикробной активности. Первый основывается на электростатическом взаимодействии между положительно заряженными г аминогруппами хитозана и отрицательно заряженными группами бактериальной клеточной стенки. При этом может меняться проницаемость клеточной стенки, вызывая внутренний осмотический дисбаланс и, таким образом, подавляется рост микроорганизмов. Кроме того, электростатические взаимодействия могут вызывать гидролиз пептидогликанов клеточной стенки, что приводит к электролитным нарушениям. Второй механизм предполагает образование полимерной оболочки вокруг микробной клетки, что приводит к ингибированию клеточного обмена и абсорбции питательных веществ. Третий механизм основан на хелатном захвате

аминогруппами волокон хитозана незаменимых микроэлементов, необходимых для роста бактерий, и тем самым ингибирования роста микроорганизмов [4, 5]. Специфическая группа ферментов в организме способствует разложению и быстрому выводу хитозана из организма [6] в виде 2-аминоглюкана. Одним из перспективных направлений в области бионанотехнологий является электроформование, которое позволяет получать материалы, отличающиеся сверхразвитой структурой и пористостью. Благодаря этим свойствам они показывают высокую эффективность в фильтрационных, сорбционных процессах; используются для обеспечения антимикробных и противовирусных барьерных свойств, для создания перевязочных средств при лечении обширных ожоговых поверхностей.

Создание нанокомпозитного средства, содержащего хитозан и ионы серебра и цинка, а также оценка их антимикробной активности по отношению к стандартным и госпитальным штаммам основных возбудителей раневой инфекции может стать перспективным направлением в поиске новых высокоэффективных средств для лечения гнойных ран. Применение хитозана в виде нановолокон улучшает его ранозаживляющие – волокна образуют внеклеточный матрикс, способствуя пролиферации клеток [7].

Для улучшения формующих свойств раствора хитозана в 70% уксусной кислоте в формовочный раствор вводят биосовместимые полимеры, выступающие в качестве технологической добавки. В качестве таких добавок могут выступать полилактид, поливиниловый спирт и полиэтиленоксид. Наилучшей добавкой считается полиэтиленоксид, который позволяет достичь высокого соотношения хитозан : добавка – до 1% полиэтиленоксида в сухом нановолокне.

Учитывая высокую резистентность микроорганизмов к применяемым в настоящее время антибактериальным и антисептическим средствам, имеется высокая потребность в эффективных перевязочных средствах, не содержащих антибактериальных средств, но обладающих антимикробными и регенеративными свойствами.

Хитозан обладает антибактериальной активностью, однако, применение раневых покрытий на основе хитозана без нанесения дополнительных антибактериальных средств представляется недостаточно эффективным. Антибактериальные свойства нановолокон обычно усиливают путем включения антибактериальных агентов в полимер. На сегодняшний день известно три способа включения веществ в нановолокна: смешиванием с формовочным раствором полимера перед электроформованием; изготовлением структуры сердцевины-оболочка посредством коаксиального электроформования и прикрепления к поверхности нановолокна. Коаксиальное формование и прикрепление модификатора к поверхности требуют или изменения

аппаратного оформления процесса или введения дополнительной стадии модификации, что увеличивает себестоимость процесса получения нановолоконных покрытий. Введение модификатора в формовочный раствор на стадии его приготовления лишено подобных недостатков. Однако, в данном случае существуют требования к самому модифицирующему агенту: он должен быть химически стоек в среде формовочного раствора и в процессе электроформования [2].

В качестве антибактериальных агентов использовали нитрат церия (III) и нитрат серебра. Они используются при лечении ожогов и совместимы с формовочным раствором на основе раствора уксусной кислоты с добавлением полиэтиленоксида.

Модификацию проводили на стадии приготовления раствора путем ввода нитрата церия (III) или нитрата серебра вместе с остальными компонентами. Формовочный раствор готовили на основе грибного хитозана. Образцы получали на установке NS LAB 500S. Использовали грибной хитозан марки «Kionutrime-Cs» производства KitoZyme (Бельгия) молекулярной массой 50000. Концентрация хитозана в формовочном растворе составляла 7 мас. %, в качестве растворителя использовали 70 мас. % уксусную кислоту. В качестве технологической добавки был применен полиэтиленоксид с молекулярной массой 400 кДа в количестве 0,3 мас. %. Концентрация солей в формовочном растворе составляла: для образца с серебром – 0,33 мас. % нитрата серебра, для образца с церием – 0,57 мас. % нитрата церия шести водного. Образцы получали при напряжении 70 кВ, межэлектродное расстояние 125 мм. Были проведены исследования поверхности полученных образцов на электронном микроскопе. Изображения поверхности приведены на рисунке.

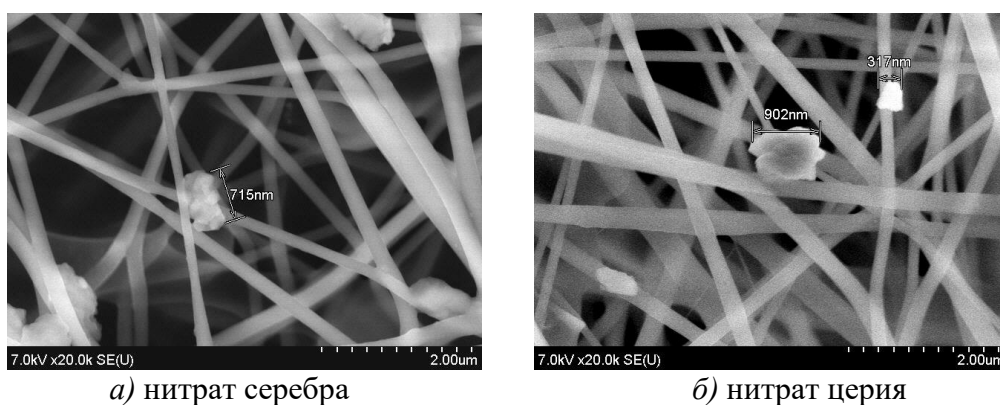


Рисунок – Снимок поверхности нановолоконных покрытий из хитозана, модифицированных солями

Из анализа полученных снимков видно, что средний диаметр частиц, содержащих серебро, церий, серебро и церий значительно составляет 300–900 нм. В отличие от нашей ранней работы [8], в кото-

рой концентрация металлов составляла 2 мас. % в формовочном растворе, отсутствуют крупные частицы размером 10 мкм, а имеющиеся частицы по размеру сопоставимы с размером нановолоконного покрытия из хитозана и распределены в нем на удалении друг от друга.

По результатам EDX анализа содержание металлов в нановолоконных покрытиях составило 3,75 мас. % серебра и 3,55 мас. % церия.

Образцы переданы для испытаний антибактериальных свойств в Белорусский государственный медицинский университет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филатов Ю. Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Ю. Н. Филатов. – М.: ГИЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 2001. – 231 с.

2. Ramakrishna, S. An introduction to Electrospinning and nanofibers. / S. Ramakrishna, K. Fujihara, M. Zuwei. – Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2005. – 382 p.

3. Goy, R. C. Evaluation of the antimicrobial activity of chitosan and its quaternized derivative on *E. coli* and *S. aureus* growth / R. C. Goy, S. T. Morais, O. B. Assis // *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 2016. Vol. 26. – P. 122–127.

4. Arkoun, M. Mechanism of action of electrospun chitosan-based nanofibers against meat spoilage and pathogenic bacteria / M. Arkoun [et al.] // *Molecules*, 2017. Vol. 22. – P. 585–602.

5. Goy, R. C. A review of the antimicrobial activity of chitosan / R. C. Goy, D. D. Britto, O. B. Assis // *Polimeros*. 2009. Vol. 19. P. 241–247.

6. Боброва Л. В., Большаков И. Н., Михальков Р. В. Энтеросорбция хитозаном у детей при воспалительных заболеваниях нервной системы (энцефаломиелитах, полирадикулоневритах) // *Сибирское медицинское обозрение*. 2001. № 1. – С. 21–25.

7. Riccardo, A. A. Chitin and chitosans for the repair of wounded skin, nerve, cartilage and bone / A. A. Riccardo // *Carbohydrate Polymers*, 2009. Vol. 76. – P. 167–182.

8. Прокопчук Н. Р. Модификация нановолокон хитозана солями металлов и изучение их антибактериальных свойств / Н. Р. Прокопчук, Г. Г. Кондратенко, Д. В. Прищепенко, В. В. Машель // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. № 2 (217) – 2019. – С. 86–89.

К.В. Вишнеvский, канд. техн. наук, доц.;
А.С. Калейник, магистрант (БГТУ, г. Минск)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА С РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Силоксановые каучуки обладают уникальными свойствами, в числе которых способность сохранять эластичность в наиболее широком температурном интервале и биологическая инертность, хорошие электроизоляционные свойства. Резины на основе силоксанов обладают коэффициентом теплопроводности, приблизительно вдвое меньшим, чем у углеводородных резин. Теплоизоляционные свойства таких материалов достаточно высоки, при этом они обладают хорошей огнестойкостью и самозатуханием, в течение нескольких минут выдерживая действие температур до 500°С.

Резины на основе силоксановых каучуков применяются авиастроении, бензомаслостойкие сорта – для уплотнения топливных баков, в качестве уплотнителя деталей топливо- и маслопроводов, гидросистем. Благодаря биоинертности, тромборезистентности и хорошей тканесовместимости резины на основе силоксановых каучуков используют в медицине. Высокая теплостойкость и малая теплопроводность позволяет применять силоксановые каучуки для изготовления проводов и кабелей, кратковременно работающих в условиях пожара. Немаловажным фактором, определяющим свойства резин на основе силоксанового каучука, является наполнитель. Для наполнения данного типа каучуков применяется в основном усиливающий наполнитель – высокодисперсный SiO₂ – кремний кислотный наполнитель (ККН). Следует отметить, что полученный «мокрым» способом диоксид кремния плохо совмещается с каучуком. Поэтому в качестве наполнителя используется диоксид кремния, полученный «сухим» способом, например, аэросил, содержащий на поверхности гидроксильные группы. В тоже время применение данного наполнителя приводит к тому, что резиновые смеси имеют ограниченный срок хранения, поскольку в процессе хранения смеси структурируются. Для увеличения сроков хранения в резиновые смеси вводят антиструктурирующие добавки, например, низкомолекулярные силоксандиолы, дифенилсиландиол или алкоксисиланы. Также для наполнения применяется гидрофобизированный аэросил, содержащий триметилсилильные группы.

Как правило, резиновые смеси на основе силоксановых каучуков содержат от 20 до 60 мас. ч. усиливающего наполнителя, 0,5–10 мас.ч. термостабилизатора, 1–10 антиструктурирующего агента, 0,2–2,0 вулканизирующего агента на 100 мас. ч. каучука.

В настоящее время объем производства резин на основе силоксанового каучука постоянно растет. В Республике Беларусь не налажено производство силоксановых каучуков, однако, потребность в резиновых смесях на основе данного каучука постоянно растет. Для снижения стоимости смесей целесообразно налаживать поставки каучука и части добавок, в то время как наполнитель, который имеет высокую плотность более рационально приобретать и вводить в смеси уже на территории Республики. Это позволит не только снизить себестоимость резиновых смесей на основе силоксанового каучука, но и создавать добавленную стоимость на территории Республики.

В рамках данной работы целью было изучение имеющегося, достаточного дешевого сырья в качестве наполнителя для силоксанового каучука, оценка влияния исследуемого сырья на технологичность полученных смесей.

В качестве эластомерной основы использовалась готовая база на основе полиметилвинилсилоксана (аналог СКТВ-1). Все компоненты, кроме наполнителя поставляются в виде суперконцентратов в полиметилсилоксане. В качестве наполнителя использовались SiO_2 и неактивный наполнитель – мел. Кремнийкислотный наполнитель вводился в дозировках 10 и 20 мас. ч. Для оценки влияния процесса гидрофобизации наполнителя, использовался как не обработанный ККН, так и обработанный 1 % мас. винилтриэтоксисиланом.

В результате проведенных исследований установлено, что предварительная обработка поверхности ККН, приводит к снижению поверхностного заряда наполнителя, что в конечном итоге приводит к некоторому уменьшению вязкости по Муни образцов, наполненных обработанным кремнекислотным наполнителем. Так, у образцов, содержащих 10 мас. ч. ККН вязкость по Муни у образца с гидрофобизированным ККН на 18% ниже, чем у образца с исходным ККН. Это может свидетельствовать об улучшении диспергирования наполнителя в матрице каучука и уменьшении взаимодействия между частицами наполнителя.

С увеличением степени наполнения тенденция к уменьшению вязкости у смесей с обработанным образцом ККН сохраняется, однако является гораздо менее выраженной и находится в пределах погрешности метода. Это можно обосновать тем, что при таком количестве ККН, образуется пространственная сетка наполнителя, для разрушения которой наполнитель недостаточно гидрофобизирован.

В.И. Жолнеркевич, асп.;
Ю.А. Горащук, магистрант;
Е.И. Грушова, д-р техн. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА

Основным определяющим фактором в процессе жидкофазного окисления гудрона играет групповой состав. Чем больше содержание асфальтенов и смол, тем выше качество получаемого окисленного битума. Согласно известным схемам термоокисления превращения компонентов гудрона, образование асфальтенов может осуществляться из смол и полициклических ароматических соединений за счет радикальных процессов [1].

Состав и структура нефтяных смол и асфальтенов, несмотря на проводимые широкие исследования в данном направлении, до конца не изучены. Наличие взаимосвязи «структура – свойства» определяет необходимость поиска оптимальной модели асфальтеновой молекулы для моделирования поведения нефтяной системы в различных процессах.

В связи с этим цель данной работы состояла в изучении влияния температуры окисления на изменения образования асфальтенов в процессе окисления гудрона.

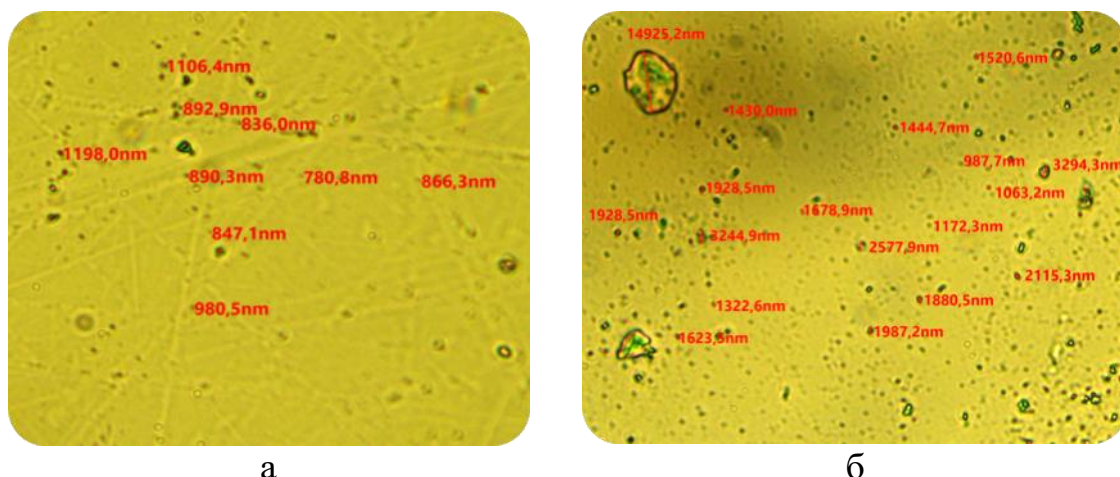
Окисление проводили при трех температурах (190, 220 и 245°C) в течение 6 часов, расход воздуха 35±5 дм³/(мин·кг сырья). Окисленный битум растворяли в избытке гексана и выдерживали в темноте 24 часа. Выпавшие асфальтены отфильтровывали от раствора через бумажный фильтр и сушили до постоянной массы [2]. Изменение радиуса частиц асфальтенов исследовали с использованием микроскопа МИКРОМЕД 3 ЛЮМ в проходящем свете.

Выделенные асфальтены растворяли в толуоле (концентрация 0,02 г/л). Каплю толуольного раствора помещали на предметное стекло и вносили избыток гексана. Определяли размер частиц после испарения смеси растворитель-осадитель (рисунок 1) и проводили их анализ [2].

Долю асфальтенов выбранного размера определяли по формуле:

$$\omega = \frac{N_i}{N_{об}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где N_i – количество частиц в выбранном диапазоне диаметров;
 $N_{об}$ – общее количество частиц.



а

б

а – гудрон; б – окисленный гудрон 220°C

Рисунок 1 – Микрофотографии частиц асфальтенов

Установлено, что с увеличением температуры окисления возрастает содержание асфальтенов с 8 мас. % до 18 мас. % (рисунок 2).

При температуре окисления ниже 210°C эффективность передачи кислорода ухудшается, время окисления и расход воздуха увеличиваются [3], следовательно, образуется мало асфальтенов. А при температуре окисления выше 200°C скорость перехода смол в асфальтены превосходит скорость образования смол из масел, в следствие чего и возрастает количество асфальтенов.

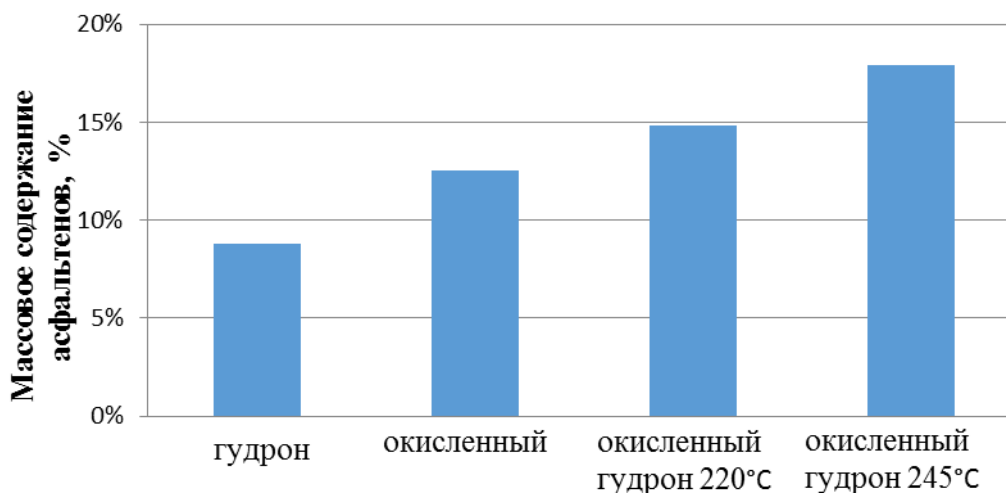


Рисунок 2 – Содержание асфальтенов в окисленных гудронах

Анализ асфальтенов показал (рисунок 3), что окисленный гудрон при 190°C содержит более 50% асфальтенов с диаметром частиц до 1000 нм.

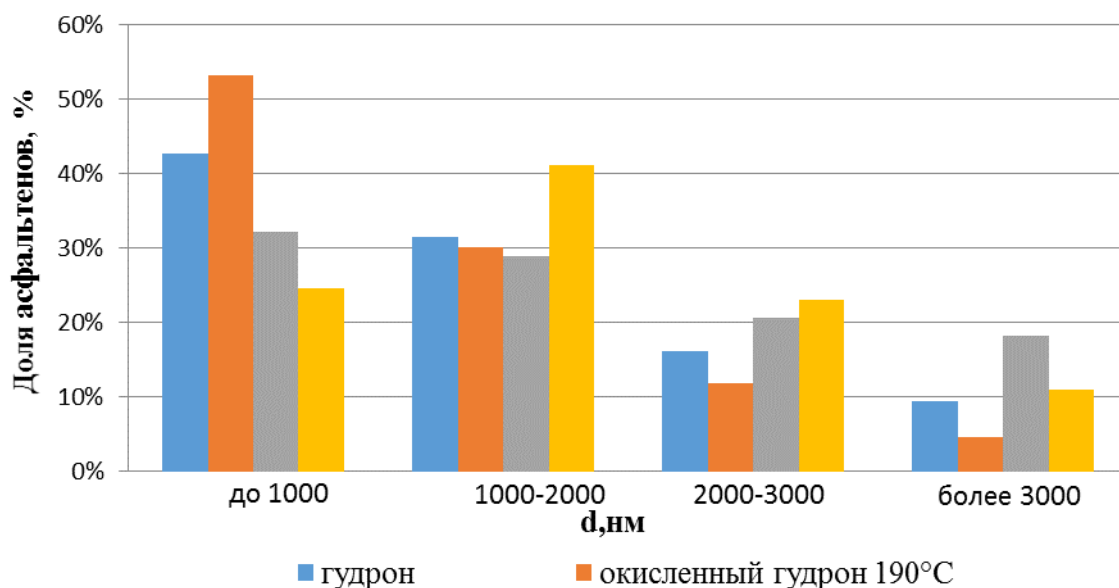


Рисунок 3 – Доля асфальтенов в зависимости от диаметра частиц

Увеличение температуры окисления приводит к образованию частиц асфальтенов с диаметром более 2000 нм (доля асфальтенов с диаметром более 2000 нм увеличивается с 16% до 23%). В случае окисления при 220°C наблюдается более равномерное распределение частиц асфальтенов различных диаметров (до 1000 нм содержание асфальтенов 32%, 1000-2000 нм – 29%, 2000-3000 нм – 21% и более 3000 нм – 18%).

Окисление при более высокой температуре (245°C) приводит к неравномерному образованию асфальтенов, т.е. увеличивается содержание частиц с диаметром 1000-2000 нм (41%). Однако наблюдается меньшее образование крупных частиц с диаметром более 3000 нм (11%). По-видимому, это связано с образованием карбенов и карбоидов с повышением температуры окисления [3]. В связи с этим температура окисления 220°C определена как оптимальная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сибгатуллина Р. И., Абдуллин А. И., Елильянычева Е. А., Бикмухамедова Г. К. Влияние параметров окисления гудронов на свойства конечного битумного материала. Кинетические особенности окисления нефтяных остатков до битума // Вестник технологического университета, 2016. – Т. 19. – № 2. – С. 41–47.
2. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Ярова О.В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с.
3. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. М.: Химия, 1973. – 432 с.

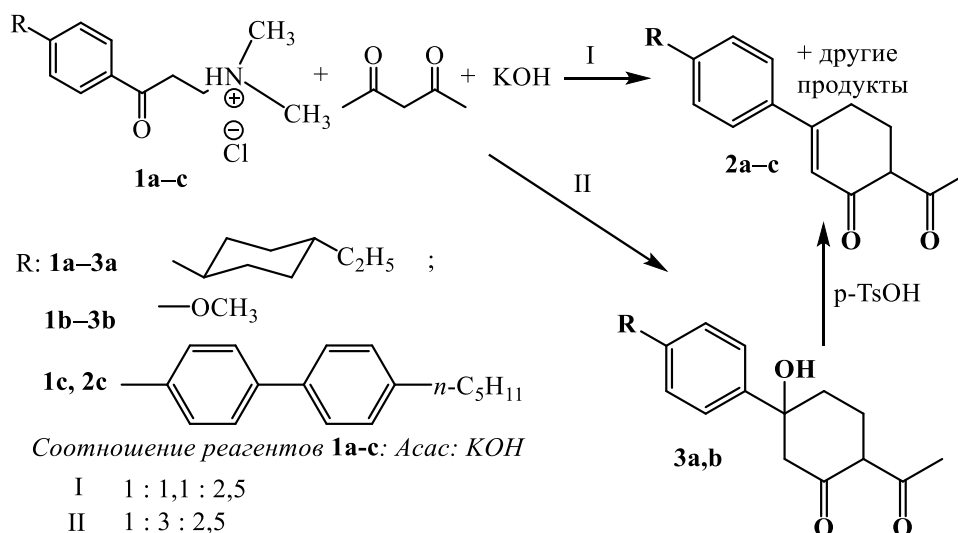
Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.;
С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. кафедрой;
В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.;
Д.И. Макуцня, студ. (БГТУ, г. Минск)

АННЕЛИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛОВ К 6-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕНОНАМ

Конденсация солей Манниха с 1,3-дикарбонильными соединениями является классическим методом получения широкого ряда замещенных циклогекс-2-енонов.

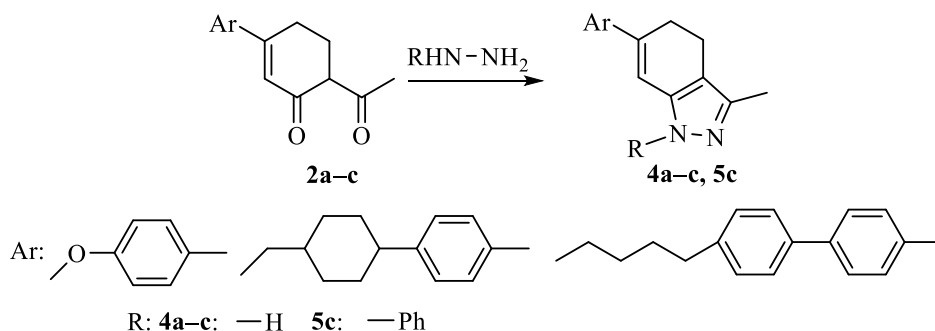
В рамках систематических исследований в области направленного органического синтеза функционализированных циклогекс-2-енонов, проводимых на кафедре органической химии БГТУ, ранее нами была разработана препаративная методика синтеза 3-арил-6-ацетилциклогексен-3-онов [1, 2] реакцией солей Манниха **1a-c** с ацетилацетоном, позволяющая получать 3-арилзамещенные циклогексен-3-оны с ацетильной группой в положении 6 **2a-c**, как с выделением промежуточных альделей **3a, b**, так и прямой реакцией.

Синтезированные 3-арил-6-ацетилциклогексен-3-оны **2a-c** представляют собой, по существу, новые 1,3-дикарбонильные соединения, оксо-группы которых разделены третичным атомом углерода, входящим в циклогексановое кольцо.



Синтетический потенциал этих соединений представляет значительный интерес, поскольку вовлечение в реакции карбонильных групп циклогексанового кольца и боковой цепи открывает перспективы аннелирования пяти и шестичленных гетероциклических систем с формированием би- и трициклических карбо- и гетероциклов.

С целью исследования синтетического потенциала 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов в качестве исходных субстратов для получения новых конденсированных гетероциклических соединений проводилась реакция между 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонами **2a–c** и N-нуклеофилами, в качестве которых использовали гидразин и фенилгидразин в среде кипящего метанола. Реакция протекала в течение 30 мин, промежуточный контроль за ходом реакции осуществлялся при помощи тонкослойной хроматографии. После завершения реакции смесь охлаждалась, при этом 6-арилзамещенные 4,5-дигидроиндазолы **4a–c**, **5c** кристаллизовались и выделялись фильтрованием.



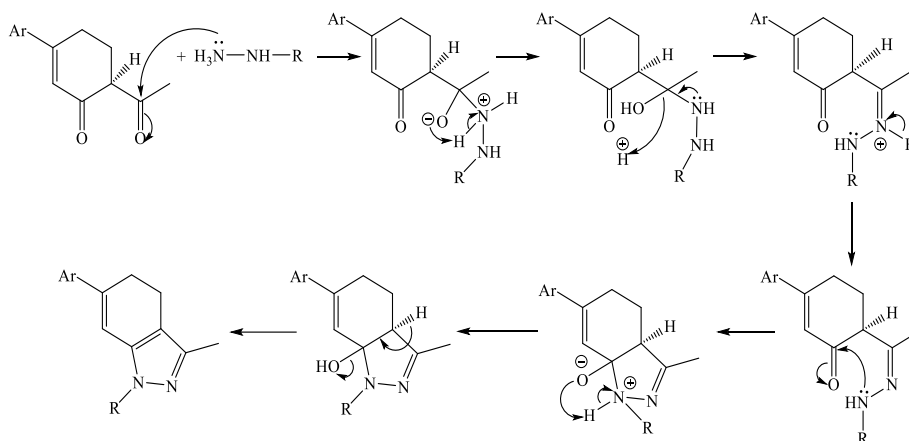
В итоге были выделены 3-арилзамещенные-4,5-дигидро-1*H*-индазолы **4a–c** с выходами 71–89 % и N-фенилзамещенный индазол **5c** с выходом 95 %. Строение полученных соединений было подтверждено при помощи ИК-, ¹H- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии [3].

Так, в ИК спектре соединения **4b**, записанного в таблетке KBr, отсутствуют полосы валентных колебаний карбонильных групп в области 1600–1700 см⁻¹, характерные для исходных субстратов.

Присутствие пиразольного цикла подтверждается наличием полос валентных колебаний связи N–H при 3134 и 3150 см⁻¹, а также характеристических полос поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями связей C–H метильной группы и бензольного кольца, а также скелетными колебаниями последнего в ожидаемых типичных диапазонах.

Оценка химических сдвигов и интегральной интенсивности сигналов в спектрах ¹H-ЯМР, числа и расположения сигналов в спектрах ¹³C-ЯМР соединений **4a–c**, **5b** дает основания утверждать о соответствии их структур полученным спектральным характеристикам.

Предполагаемый механизм реакции 3-арил-6-ацетилциклогексен-3-онов с гидразином и фенилгидразином включает нуклеофильную атаку карбонильной группы основным атомом азота с последующим образованием промежуточного гидразона, который претерпевает внутримолекулярную циклизацию с участием карбонильной группы циклогексенового кольца.



Таким образом, можно утверждать, что разработана препаративная методика синтеза 4,5-дигидроиндазолов на основе синтезированных ранее 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов. В ходе работы было обнаружено, что целевые вещества способны люминесцировать в ультрафиолетовом диапазоне.

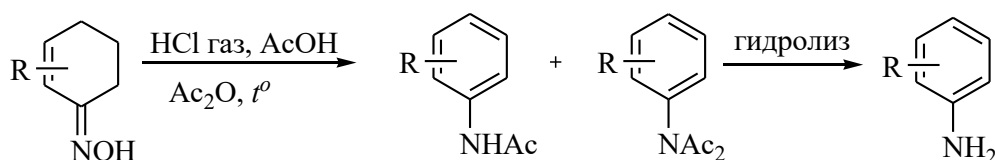
ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка метода синтеза 3-арил-6-ацетилциклогексен-2-онов / Н. М. Кузьменок [и др.] // Технология органических веществ : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 143–145.
2. Макуценя Д. И., Кузьмина М. М. Синтез и строение 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов / В сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием) (21–22 апреля 2022 г., Красноярск). СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск, 2022. – С. 463–465.
3. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Дж. Дж. Ли, Ф. Бюльманн, К. Афольтер. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

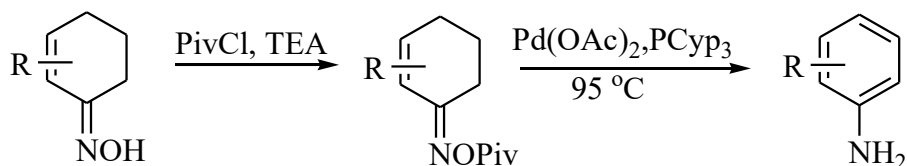
В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.;
 С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. кафедрой органической химии;
 Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.;
 А.И. Савельев, асп., А.С. Орёл, ассист.
 (БГТУ, г. Минск)

АМИНИРОВАНИЕ/АРОМАТИЗАЦИЯ 3,6-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСЕНОНОВ

Классическим методом получения первичных ароматических аминов на основе замещенных циклогексенонов является реакция Семмлера-Вольфа (Semmler-Wolff), в которой в качестве азотсодержащих предшественников используются соответствующие оксимы. Последние при кипячении в смеси уксусной кислоты с уксусным ангидридом после продувания газообразного хлористого водорода претерпевают окислительно-восстановительную трансформацию в соответствующие N-ацил- и N,N-диациланилиды, которые после снятия ацетильных групп переводятся в целевые ароматические амины. К недостаткам этой реакции, отмеченным рядом исследователей, относятся жесткие условия реакции, и, как их результат, низкие выходы целевых аминов [1].

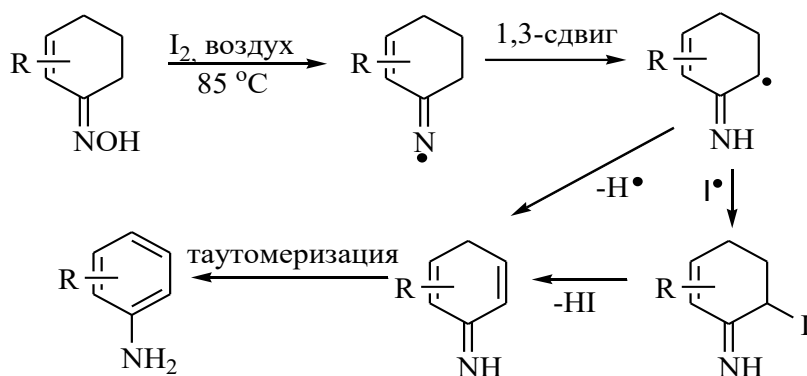


Попыткой улучшить приведенную методику явилось предложение заменить оксимы их O-ацильными производными, в частности O-пивалоилоксимами. Их восстановительную ароматизацию в соответствующие анилины удалось успешно осуществить нагреванием в ампуле в инертной атмосфере в присутствии координированного с палладием триалкилфосфина. Очевидно, что и в этом случае была использована двухстадийная схема синтеза [2].



Позже для синтеза 3,5-диарилзамещенных анилинов на основе оксимов 3,5-дизамещенных циклогексенонов был разработан одностадийный вариант осуществления реакции Семмлера-Вольфа под

действием иода [3]. Предлагаемая методика позволила реализовать переход в одну стадию от оксимов циклогекс-2-енонов к метадизамещенным ароматическим аминам с применением дешевых коммерческих реагентов без использования дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов. Авторами работы [3] предложен радикальный механизм превращения оксимов в ароматические амины под действием иода, который предполагает инициируемый иодом го-молиз связи N-O в оксиме с образованием иминного радикала, кото-рый быстро посредством 1,3-сдвига атома водорода изомеризуется в циклогексенильный радикал. Последний может по двум направлениям (либо через элиминирование атома водорода, либо через присоеди-нение атома иода с последующим отщеплением иодистого водорода) превращаться в соответствующий кросс-сопряженный имин, который далее таутомеризуется в финальный первичный ароматический амин.



В зависимости от строения субстрата и условий реакции выход целевых 3,5-диарилзамещенных первичных ароматических аминов составлял 33–70%.

Цель настоящей работы состояла в исследовании границ применения протокола методики иод-промотированной реакции Семмлера-Вольфа на примере оксимов 3,6-диарилзамещенных циклогекс-3-енонов – структурных изомеров исследованных ранее 3,5-диарилзамещенных аналогов. Исходные оксимы были синтезированы по стандартной методике из соответствующих 3,6-диарилзамещенных циклогекс-3-енонов **1a–в** реакцией с гидрохлоридом гидроксилamina в изопропиловом спирте в присутствии ацетата натрия с выходом 95–98% в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров. Эти оксимы **2a–в** в виде эквимольных смесей пространственных изомеров, не требующих разделения, вводились в реакцию с 1,5–1,75 мольным избытком иода в растворителях, в качестве которых использовали диоксан, ацетонитрил и изопропиловый спирт. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ на силикагеле по исчезновению исходного оксима и появлению люминисцирующего пятна ароматического амина с близкой, но большей

хроматографической подвижностью. По завершении реакции на хроматографической пластинке фиксировали по крайней мере 4 индивидуальных соединения. После 24-часового нагревания реакционная смесь разбавлялась водой, промывалась раствором тиосульфата натрия и экстрагировалась хлористым метиленом. После высушивания и удаления растворителя темный остаток подвергали колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя смесью этилацетат-петролейный эфир. Выходы целевых аминов **3а-в** представлены в таблице.

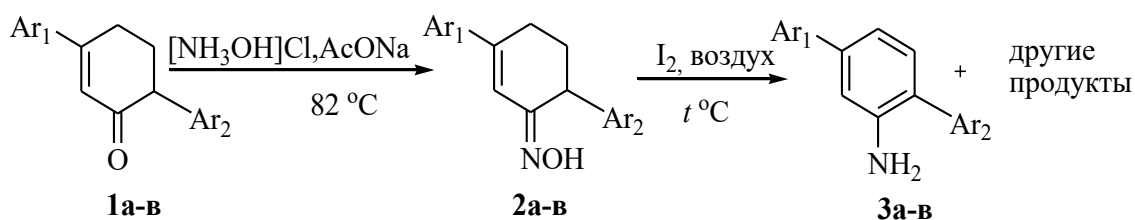


Таблица – Структурные параметры соединений 1-3а-в, растворители и температурный режим реакций, выходы аминов 3а-в

№ соединения	Ar ₁	Ar ₂	Растворитель, t °C	Выход 3а-в, %
1а-3а	4-C ₉ H ₁₉ OC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	диоксан, 101	54
1а-3а	4-C ₉ H ₁₉ OC ₆ H ₄	4-ClC ₆ H ₄	пропанол-2, 82	8
1б-3б	4-C ₆ H ₁₃ -Cy-C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	ацетонитрил, 82	24
1б-3б	4-C ₆ H ₁₃ -Cy-C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	диоксан, 85	30
1в-3в	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	диоксан, 101	11

Таким образом, в результате проведенных экспериментов установлено, что использование оксимов 3,6-диарилзамещенных циклогекс-2-енонов в иод-промотированной реакции Семмлера-Вольфа для синтеза ароматических аминов является приемлемым при отсутствии 4-алкоксифенильных заместителей в положении б исходных оксимов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tabolin A. A., Ioffe S. L. Rearrangement of N-Oxyenamines and Related Reactions / Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. № 10. P. 5426–5476.
2. Hong W. P., Iosub A.V., Stahl S. S. Pd-Catalyzed Semmler–Wolff Reactions for the Conversion of Substituted Cyclohexenone Oximes to Primary Anilines / J. Am. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 135. – № 37– P. 13664–13667.
3. Wang S., You X., Zhao D-Y., Mou N-J., Luo Q-L. Iodine-promoted Semmler-Wolff reactions: step economic access to *meta*-substituted primary anilines via aromatization / Chem. Eur. J. – 2017. – Vol. 23. – № 49. – P. 11757–11760.

УДК 665.64+661.666.2

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГПиНХ;
Д.В. Кузёмкин, канд. техн. наук, доц.;
К.Н. Малахова, инж. (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ НЕПЛАВКОГО ПЕКА ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Пеки являются промежуточными продуктами на пути превращения нефтяного сырья в углеродные материалы: высокомолекулярные углеродные волокна, игольчатый кокс, графитированные электроды и пр. [1, 2].

Сырьем для получения нефтяных пеков служат высокоароматизированные остаточные нефтепродукты первичных и вторичных процессов: асфальты, экстракты селективной очистки масляных фракций, висбрекинг-остатки, дистиллятные крекинг-остатки термических процессов, газойли каталитического крекинга, тяжелые пиролизные смолы (ТПС). Поэтому организация производства пеков на НПЗ может быть одним из решений проблемы углубления переработки нефти.

Получение нефтяных пеков с требуемым набором свойств представляет собой весьма непростую научно-техническую задачу в силу сложного химизма процесса.

Сырье выдерживают при температуре, достаточно высокой для протекания термических реакций dealкилирования и поликонденсации ароматических углеводородов. Они приводят к образованию больших планарных полициклических анизотропных молекул, склонных к ориентационному упорядочению, которое усиливается за счет интенсивных дисперсионных взаимодействий рядом расположенных конъюгированных полиароматических π -систем.

По мере роста концентрации и размеров таких молекул радиус их ближнего порядка увеличивается и в какой-то момент пространственная корреляция микроструктуры вещества приобретает дальний порядок, т.е. изотропная жидкость, состоящая из анизотропных, но хаотично ориентированных молекул, совершает переход в анизотропную жидкость, в которой молекулы имеют преимущественную ориентацию. Анизотропную фазу в пеке называют мезофазой. Она проявляет свойства жидких кристаллов и является прекурсором кристаллической фазы углеродного материала.

Таким образом, параметры мезофазы в пеке (содержание, дисперсность, степень упорядочения) определяют состав, структуру и свойства получаемого в итоге углеродного материала.

Температура получения пеков из разных видов сырья варьиру-

ется от 350 до 450°C. Образование пека сопровождается появлением и накоплением в сырье т.н. α -фракции – веществ, не растворимых в толуоле. Из α -фракции в свою очередь могут быть выделены α_1 -фракция – вещества, не растворимые в хинолине (карбоиды), и α_2 -фракция – вещества, растворимые в хинолине (карбены). Часто под мезофазой пека понимают именно α_1 -фракцию, хотя это не всегда обосновано. Мезофаза действительно плохо растворяется в стандартных растворителях из-за своей правильной кристаллоидальной структуры и сильных межплоскостных взаимодействий.

Однако причиной низкой растворимости α_1 -фракции не обязательно является высокая степень упорядоченности микроструктуры вещества. Дело в том, что α_1 -фракция может образоваться по отношению к структурированной α_2 -фракции не только последовательно, но и параллельно, т.е. непосредственно из малоупорядоченной β -фракции тяжелого нефтяного сырья (нативных асфальтенов, если сырье – остаток первичного процесса). В этом случае нерастворимость α_1 -фракции может быть обусловлена химической сшивкой случайным образом расположенных молекул β -фракции с образованием жесткой пространственной сетки, хотя в целом вещество будет аморфным.

Существуют корреляции между содержанием α_1 - и α_2 -фракций и основными свойствами пеков: температурой размягчения, спекаемостью, коксуемостью. Так, увеличение содержания α_1 -фракции приводит к повышению температуры размягчения и коксуемости пеков, но снижает их способность спекаться. Соответственно, присутствие α_1 -фракции не желательно в пеках, предназначенных для дальнейшей термопластической переработки: связующих и волокнообразующих пеках.

С другой стороны, если пек выступает в качестве основного вещества при производстве углеродных материалов, наличие в нем α_1 -фракции, если это мезофаза, желательно.

В некоторых случаях пек перед карбонизацией необходимо перевести в неплавкое состояние. Это относится прежде всего к получению дисперсных углеродных материалов и углеродных волокон, когда важно сохранить первоначальную геометрическую форму частиц (волокон) и не допустить их сплавления при высоких температурах карбонизации. Перевод пека в неплавкое состояние достигается путем химической сшивки его молекул, например, под воздействием окислителей.

Целью настоящего исследования было получение из нефтяного сырья неплавких пеков, пригодных для карбонизации в реакторе элек-

тротермического кипящего слоя (ЭТКС) по технологии, описанной в [3].

В результате были разработаны двухстадийный (термоокислительный) и одностадийный (термический) способы получения неплавких пеков из тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья и ее композиций с асфальтом пропановой деасфальтизации гудрона.

По двухстадийному способу на первой стадии проводится термическая обработка вакуумного остатка тяжелой смолы пиролиза при 380°C в течение 2 ч. При этом получается с выходом 54 мас. % плавкий пек, имеющий следующие характеристики: плотность – 1207 кг/м³; температура размягчения – 136 °С; содержание летучих – 56 мас. %; содержание α -фракции – 18,6 мас. %; содержание α_1 -фракции – 0,1 мас. %. Методом поляризованной микроскопии установлено, что α -фракция плавкого пека характеризуется высоким содержанием мезофазы.

Добавление к вакуумному остатку пиролизной смолы 20 мас. % асфальта приводит к увеличению выхода пека на 14 мас. %. При этом уменьшается плотность пека на 50 кг/м³, снижается его температура размягчения на 51°C, увеличивается содержание летучих на 11,5 мас. %. Содержание α -фракции возрастает на 1,4 мас. %, α_1 -фракции – на 1,7 мас. % (в 16 раз), при этом заметно изменяются структурные характеристики мезофазы по данным микроскопии.

На второй стадии осуществляется сшивка плавкого пека путем продувки его воздухом при 170–300°C в течение 2,5 ч. Выход неплавкого пека составляет 41–47 мас. % в расчете на исходное сырье. Плотность пека – 1215 кг/м³. Содержание α -фракции в нем находится в пределах 32–49 мас. %, содержание летучих – 37,5–42,6 мас. %.

По одностадийному способу осуществляется нагрев вакуумного остатка тяжелой смолы пиролиза в смеси с 20 мас. % асфальта от 400 до 425°C в течение 3 ч. При этом получается неплавкий пек с выходом 42,4 мас. %. Плотность пека – 1131 кг/м³. Содержание α -фракции – 79,9 мас. %, содержание летучих – 28,1 мас. %.

В таблице приведены параметры кристаллической фазы неплавких пеков, полученных по двухстадийному (образец 1) и одностадийному (образец 2) способам из смеси вакуумного остатка пиролизной смолы и асфальта в сравнении с параметрами кристаллической фазы продукта термической обработки образца 2 в реакторе ЭТКС при температуре 2000°C (образец 3).

Из таблицы видно, что неплавкие пеки, полученные по двустадийному и одностадийному способам, имеют близкие параметры кристаллической фазы, хотя с ростом температуры термообработки от

380 до 425°C расстояние между базисными плоскостями турбостратных структур несколько снижается. При этом пеки пригодны для обработки в реакторе электротермического кипящего слоя с целью производства углеграфитовых материалов электродного или конструкционного назначения, характеризующихся высокой степенью кристалличности.

Таблица – Параметры кристаллической фазы пеков

Параметры	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Межплоскостное расстояние d_{002} в кристаллите, Å	3,585	3,530	3,386
Ширина L_a кристаллита, нм	32	31	325
Толщина L_c кристаллита, нм	21	25	150
Степень графитизации, %	–	–	62,5

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайрудинов И. Р., Ахметов М. М., Теляшев Э. Г. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – № 1. – С. 25–28.
2. Мухамедзянова А. А., Мухамедзянов А. Т., Гимаев Р. Н., Хайбуллин А. А. Получение пластичных анизотропных пеков из продуктов термообработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, вып. 8. – С. 1203–1207.
3. Бородуля В. А., Виноградов Л. М., Гребеньков А. Ж., Михайлов А. А. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц // Горение и плазмохимия. – 2015. – Т. 13, № 2. – С. 92–102.

А.И. Савельев, зав. лаб.,
С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. кафедрой органической химии;
В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск)

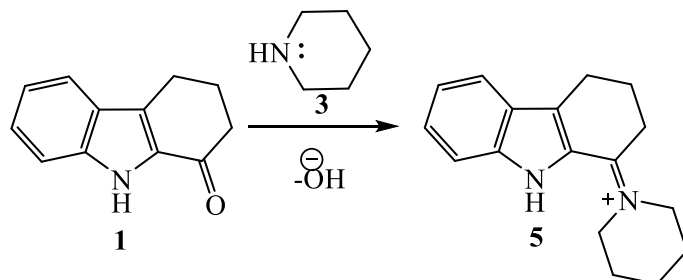
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАГИДРОКАРБАЗОЛ-1-ОНА С ЦИАНОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

Карбазольному остову присуще наличие широкого спектра фармакологических свойств: противоопухолевые, антибактериальные, противовоспалительные, психотропные и антигистаминные. Следовательно, изучение способов модификации скелета тетрагидрокарбазола является довольно значимой задачей. Одним из направлений модификации 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-она являются реакции конденсации. Реакция конденсации карбонильных соединений с малоновой кислотой, её эфирами, нитрилами и амидами называется реакцией Кнёвенагеля. Эта реакция была открыта Эмилем Кнёвенагелем в 1894 г. на примере реакции формальдегида с диэтилмалонатом. Реакция Кнёвенагеля, а также её различные модификации и на сегодняшний день играют важную роль в современной синтетической химии как инструмент создания новых углерод-углеродных связей. При этом происходит не только формирование нового углеродного скелета, но и введение функциональных групп интересных с точки зрения их дальнейшей модификации [1].

В данной работе было изучено взаимодействие 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-она **1** с этиловым эфиром цианоуксусной кислоты **2**. Изначально в качестве основания был взят ацетат аммония, реакцию при этом проводили при кипячении в толуоле. В этих условиях не происходило образование значимых количеств желаемого продукта. В дальнейшем $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ был заменён на пиперидин **3**, в результате чего удалось выделить предполагаемый продукт – этил 2-(2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-илиден)-2-цианоацетат **4** с выходом 44%. Умеренный выход продукта видимо можно объяснить тем, что катализатор **3** и реагент **2** могут расходоваться на реакцию амидирования с получением 3-оксо-3-(пирролидин-1-ил)пропаннитрила. Чтобы довести реакцию до конца нами был использован семнадцатикратный избыток эфира **2**, а пиперидин **3**, используемый обычно в каталитических количествах был взят в четырёхкратном избытке. Конверсию тетрагидрокарбазолона **1** контролировали методом тонкослойной хроматографии, постепенно добавляя реагент **2** и катализатор **3**, об-

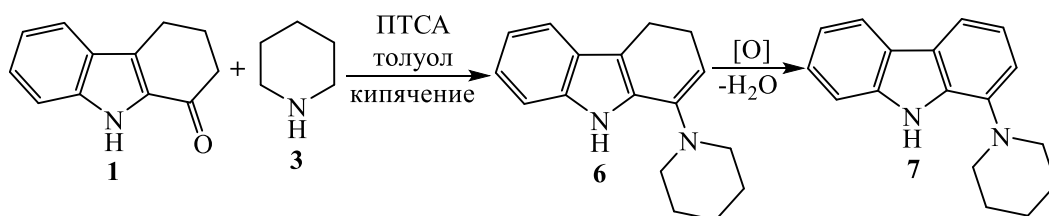
щее время реакции составило 48 ч. При этом, использование вторичных аминов в качестве основания в реакции Кновенагеля является широко распространённой практикой.

Невысокий выход продукта можно объяснить подробно рассмотрев предполагаемый механизм реакции при катализе вторичными аминами. Катализ вторичными аминами предполагает на одной из стадий образование катиона иминия **5**, нуклеофильная атака которого происходит легче.



В случае же тетрагидрокарбазолонa **1** образование такого катиона затруднено. Для подтверждения этой теории нами был поставлен параллельный опыт, целью которого являлось получение енамина **7**.

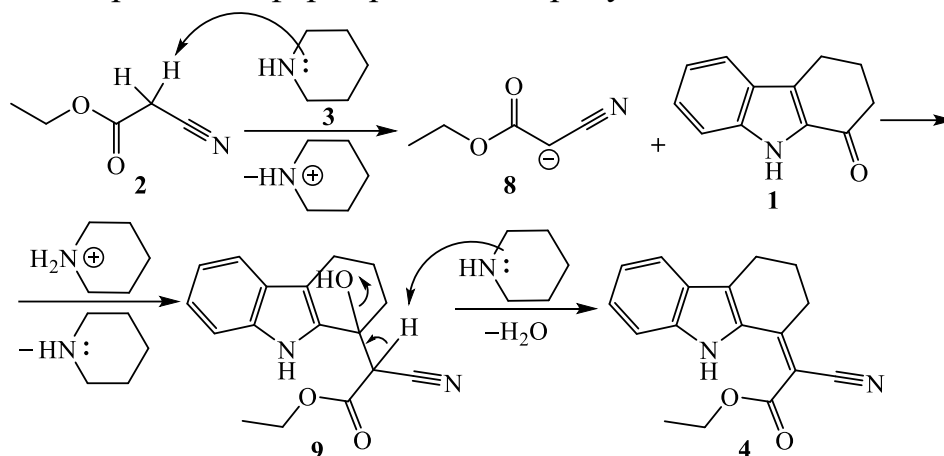
Так при кипячении тетрагидрокарбазолонa **1** в толуоле в присутствии пара-толуолсульфокислоты в течении 91 ч. выделить 1-(пиперидин-1-ил)-4,9-дигидро-3*H*-карбазол **6** не удалось, получен был только продукт его окисления – 1-(пиперидин-1-ил)-9*H*-карбазол **7** с очень низким выходом (6%), при низкой конверсии исходного тетрагидрокарбазолонa **1**.



Енамин **6**, являющийся предшественником продукта **7** всё же образуется в ходе реакции, но крайне медленно и при этом в условиях реакции полностью подвергается ароматизации. Это может свидетельствовать в пользу предположения, что катион **5** не вносит существенный вклад в механизм реакции. Низкий выход продукта **7** объясняется стерическими затруднениями, возникающими между пиррольным протоном NH-группы и ближайшими протонами метиленовой группы углеродного скелета пиперидина. Подобная ситуация известна для карбоциклических соединений схожих по строению с тетрагидрокарбазолонem **1** [2].

При образовании целевого продукта **4** в данном случае, вероятно, происходит нуклеофильная атака анионом **8** непосредственно по

углероду карбонильной группы тетрагидрокарбазолона **1** с образованием третичного спирта **9** и последующем отщеплении воды под действием пиперидина и формированием продукта конденсации **4**.



В спектре ^1H ЯМР продукта **4** присутствует ряд сигналов: при 1,35–1,45 и 4,28–4,43 м.д. – сигналы протонов метильной и метиленовой групп этильного остатка, при 1,92–3,37 м.д. сигналы протонов метиленовых групп циклогексильного кольца, при 7,05–7,67 м.д. сигналы ароматических протонов. В слабом поле при 9,81 и 12,03 м.д. наблюдаются сигналы протонов группы NH. В спектре присутствуют сигналы протонов двух соединений в соотношении примерно 4 к 1. Это обусловлено возможностью существования *E*- и *Z*-диастереоизомеров полученного продукта. Сигналы пиррольного протона NH группы основного изомера сильно смещены в сторону более слабого поля по сравнению с сигналами NH группы минорного изомера. Объяснить это можно образованием водородных связей протона NH группы с кислородом сложноэфирной группы в преобладающем изомере. Такое расположение функциональных групп соответствует *Z*-изомеру.

Таким образом, в результате проделанной работы был синтезирован этил 2-(2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-илиден)-2-цианоацетат с высокой степенью диастереоселективности. По данным ^1H ЯМР спектроскопии сделан вывод принадлежности основного изомера продукта к *Z*-конфигурации.

ЛИТЕРАТУРА

1. The Knoevenagel reaction: a review of the unfinished treasure map to forming carbon–carbon bonds / K. van Beurden [et. al.] // Green Chemistry Letters and Reviews. – 2020. – Vol. 13. – № 4. – P. 349–364.
2. First Brønsted acid catalyzed asymmetric aldol reaction: a complementary approach to enamine catalysis. / G. Pousse [et. al.] // Organic Letters. – 2010. – Vol. 12. – № 16. – P. 3582–3585.

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГПиНХ;
Е.М. Осипёнок, ассист., К.И. Трусов, ассист.;
Д.В. Прищепенко, канд. техн. наук, ассист.;
А.С. Барановская, инж. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ВЫХОД И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРНЫХ ТЕРПЕНО-СТИРОЛЬНЫХ СМОЛ

К числу наиболее востребованных продуктов глубокой переработки живичного скипидара относятся политерпеновые смолы [1]. Они находят применение в составе лакокрасочных, электроизоляционных и герметизирующих материалов, клеев-расплавов и клеев чувствительных к давлению. Для расширения сырьевой базы и ассортимента углеводородных смол представляет интерес сополимеризация терпеновых углеводородов скипидара с непредельными и ароматическими углеводородами жидких продуктов пиролиза нефтяного сырья.

В рамках представляемой работы изучали закономерности химического взаимодействия природных терпенов со стиролом. В качестве метода синтеза углеводородных смол была выбрана полимеризация в присутствии кислотного катализатора. Методика синтеза включала следующие стадии:

- 1) приготовление жидкого каталитического комплекса путем растворения хлорида алюминия и хлорида сурьмы в толуоле;
- 2) контактирование каталитического комплекса с исходными веществами при перемешивании в жидкой фазе при заданных температуре (t) и времени реакции (τ);
- 3) разложение каталитического комплекса водой и отделение углеводородного слоя (раствора полимерных продуктов и непрореагировавших исходных веществ в толуоле);
- 4) выделение полимерного продукта (смолы) из реакционной смеси путем отгонки толуола при атмосферном давлении, а непрореагировавших мономеров и димеров исходных веществ – под вакуумом; анализ состава дистиллятов газохроматографическим методом;
- 5) характеристика смолы: определение йодного числа, средней молекулярной массы, температуры размягчения.

Методика отработана при синтезе политерпеновой смолы из обогащенного α -пиненом скипидара и полистирольной смолы из химически чистого стирола. Условия синтеза: $\text{AlCl}_3 : \text{SbCl}_3 = 2$ (мас.); $\text{AlCl}_3 : \text{мономер} = 0,05$ (мас.); мономер : растворитель = 30 : 70 (мас.); $t = 20\text{--}25^\circ\text{C}$; $\tau = 60$ мин. Результаты синтезов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Выход и свойства углеводородных смол

Показатель	Значение для смолы, синтезированной из	
	скипидара	стирола
Выход на загрузку, мас. %	20,7	95,7
Средняя молекулярная масса	338,3	588,3
Йодное число, г I ₂ /100 г	46,1	21,6
Температура размягчения, °С	30,5	90,6

Выход смолы при синтезе из скипидара оказался значительно меньше, чем при синтезе из стирола в аналогичных условиях. Средняя молекулярная масса и температура размягчения политерпеновой смолы также имели более низкие значения, чем соответствующие показатели полистирольной смолы. При этом степень неопределенности политерпеновой смолы, характеризуемая йодным числом, напротив, была выше, чем у полистирольной смолы. Таким образом, терпеновые углеводороды менее реакционноспособны при полимеризации по сравнению с винилароматическими углеводородами, что следует учитывать при изучении закономерностей химического взаимодействия природных терпенов с неопределенными и полиароматическими углеводородами побочных и остаточных нефтепродуктов.

Далее изучали влияние условий сополимеризации стирола и терпеновых углеводородов скипидара на выход и свойства синтетических смол методом полного факторного эксперимента. Был синтезирован ряд образцов терпеностирольных смол в присутствии каталитической системы AlCl₃/SbCl₃ при варьировании температуры (0–25°С), соотношения скипидар : стирол (1–3 : 1 мас. ч.) и концентрации мономеров в растворителе (30–50 мас. %). Путем статистической обработки результатов эксперимента получены регрессионные модели, позволяющие прогнозировать выход и свойства терпеностирольных смол в зависимости от условий синтеза. Установлено, что при повышении температуры синтеза, снижении соотношения скипидар : стирол и увеличении начальной концентрации мономеров возрастает выход смолы на 20 мас. %, повышается ее температура размягчения на 4°С. С увеличением соотношения скипидар : стирол, содержания мономеров в растворе и температуры растет йодное число смолы на 5 г I₂/100 г. Добавление стирола в качестве сомономера к терпенам приводит к неаддитивно большому увеличению выхода и снижению йодного числа смолы, но относительно слабо влияет на ее температуру размягчения. Температура размягчения смолы находится в прямой зависимости от ее средней молекулярной массы.

Все три параметра: концентрация мономеров, отношение скипидара к стиrolу, температура – оказывают сильное влияние на степень конверсии терпеновых углеводородов в процессе сополимериза-

ции. При этом степень конверсии α -пинена, β -мирцена, 3-карена, дипентена и терпинолена увеличивается с повышением температуры и содержания стирола в реакционной смеси. Однако с ростом общей начальной концентрации мономеров степень конверсии терпеновых углеводородов уменьшается, что можно объяснить значительным увеличением вязкости реакционной смеси в ходе сополимеризации и, как следствие, ухудшением условий контактирования с катализаторным комплексом.

Установлено, что в условиях полимеризации терпеновых углеводородов скипидара применяемый растворитель – толуол – не является абсолютно инертным по отношению к мономерам. Так, после удаления растворителя суммарное количество непрореагировавших мономеров и продуктов полимеризации (димеров, тримеров, олигомеров) превысило первоначальную загрузку мономеров (таблица 2, опыт 1), что было обусловлено побочным алкилированием толуола терпенами. Поэтому было изучено влияние температуры реакции и природы ароматических углеводородов на степень их превращения, а также на выход и свойства олигомерных продуктов. Для этого температуру синтеза подняли до 70°C, а в качестве реакционной среды использовали толуол (опыт 2) либо смесь толуола и нафталина в массовом соотношении 2,7:1 (опыт 3), в которую последовательно вводили катализатор и скипидар.

Таблица 2 – Условия и результаты полимеризации терпеновых углеводородов скипидара при повышенной температуре и в присутствии нафталина

Показатель	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
Температура синтеза, °С	25	70	70
Выход реакционной смеси (без ароматических углеводородов) на загрузку скипидара, мас. %	105,8	109,4	106,5
Выход димерной фракции на загрузку скипидара, мас. %	8,7	41,3	16,3
Выход смолы на загрузку скипидара, мас. %	21,1	39,0	46,3
Температура размягчения смолы, °С	30	35	29
Йодное число смолы, г I ₂ /100 г	68	19	25
Степень конверсии нафталина, %	–	–	26,2

Из таблицы 2 видно, что повышение температуры синтеза в среде толуола приводит к увеличению выхода димерной фракции и олигомеров (смолы) за счет более высокой степени конверсии мономеров. Наряду с этим возрастает суммарный выход реакционной смеси, включающей мономеры, что указывает на развитие реакции алкилирования толуола. Смола характеризуется более высокой температурой размягчения, но меньшим йодным числом по сравнению с продуктом полимеризации при 25°C.

Добавление к толуолу нафталина приводит к увеличению выхода целевого продукта – смолы, но при этом снижается выход димерной фракции и суммарный выход реакционной смеси по сравнению с опытом без нафталина. По-видимому, нафталин, как более реакционноспособный арен, образует каталитический комплекс с хлоридом алюминия в первую очередь и тем самым подавляет реакцию алкилирования толуола. При этом, в отличие от толуола, который дает преимущественно моноалкилпроизводные, концентрирующиеся во фракции димеров, нафталин образует диалкилзамещенные производные, которые выделяются из реакционной смеси с фракцией олигомеров (смолой), приводя к увеличению ее выхода. Смола характеризуется более низкой температурой размягчения и более высоким йодным числом по сравнению со смолой, полученной в среде толуола.

Таким образом, изменяя температуру синтеза и состав ароматического растворителя можно варьировать в широких пределах выход и свойства политепереновой смолы за счет регулирования относительного протекания реакций полимеризации мономеров и алкилирования ими компонентов растворителя.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Радбиль А. Б., Журинова Т. А., Старостина Е. Б., Радбиль Б. А. Получение высокоплавких политепереновых смол на основе α -пинена // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 7. – С. 1146–1150.

УДК 547.853.3

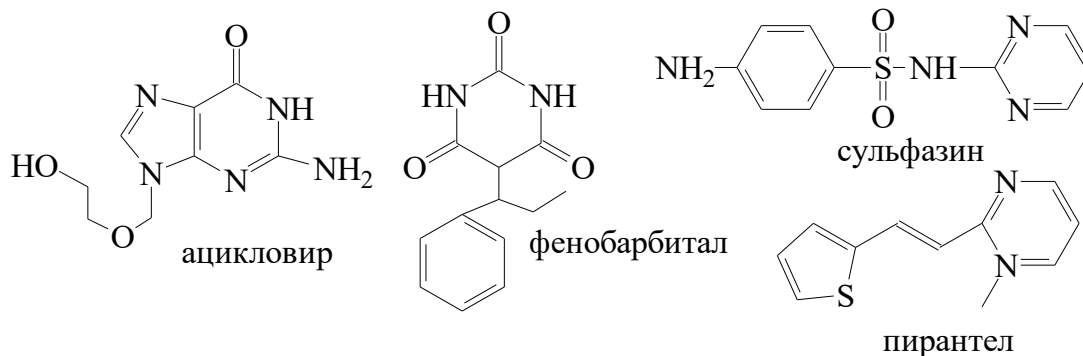
Я.М. Каток, канд. хим. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОПИРИМИДИНА

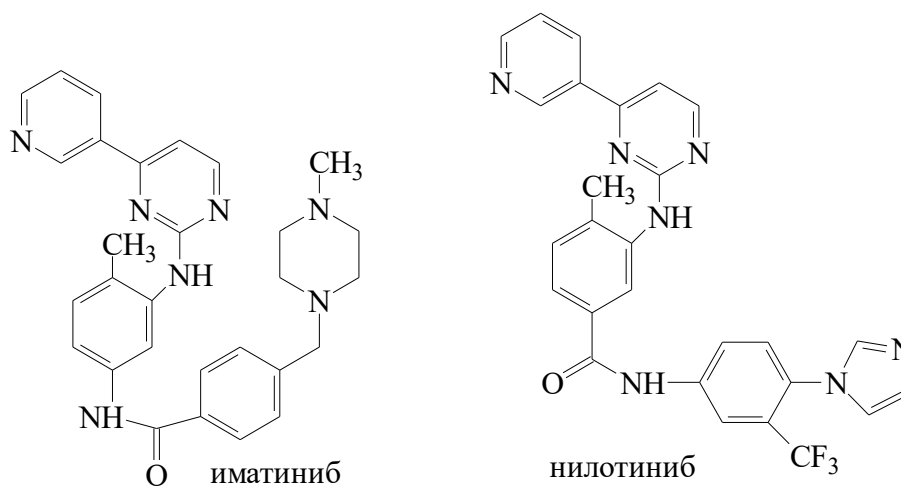
Производные пириимидина представляют собой обширный класс органических соединений, которые обладают широким спектром фармакологической активности, что позволяет рассматривать ядро пириимидина в качестве перспективного инструмента для разработки новых биологически активных соединений.

В медицинской практике производные пириимидина известны как противовирусные (ацикловир), психотропные (фенобарбитал), антимикробные, противогрибковые и противопаразитарные (сульфазин,

пирантел) лекарственные средства.



Препараты иматиниб, нилотиниб, содержащие фрагмент 2-ариламинопиримидина эффективны в лечении рака, аутоиммунных заболеваний, нарушений метаболизма, являются действующими веществами ингибиторов роста и деления клеток [1]:



Цель данной работы осуществить синтез функционализированных производных 2-аминопиримидина реакцией взаимодействия α,β -ненасыщенных кетонов с арилгуанидинами.

Для реализации данного синтеза было интересно также изучить влияние заместителей в бисэлектрофиле на выходы продуктов: 1-метил-3-фенилпроп-2-ен-1-он (**1**), 1,3-дифенилпроп-2-ен-1-он (**2**) и 1-фенил-3-(2-фурил)проп-2-ен-1-он (**3**).

Соединения **1–3** были получены реакцией конденсации соответствующих карбонильных и метиленовых производных (схема 1). Соединения **1–2** выделяли путем перекристаллизации продуктов реакции, соединение **3** очищали перегонкой при пониженном давлении.

Арилгуанидины **4–5** получали при кипячении в пропан-2-оле нитроанилинов и 50%-ного водного раствора цианамиды в присутствии соляной кислоты с осаждением продуктов в виде азотнокислой соли [2] (схема 2). В данной схеме реализуется реакция нуклеофильного присоединения анилинов по нитрильной группе цианамиды, которую можно

рассматривать в качестве эквивалента карбонильной группы.

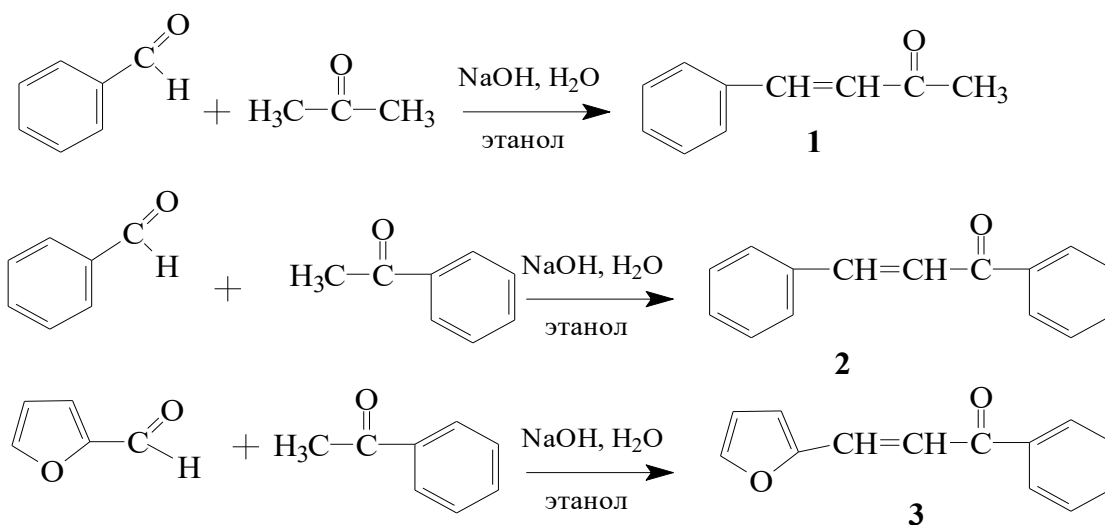


Схема 1

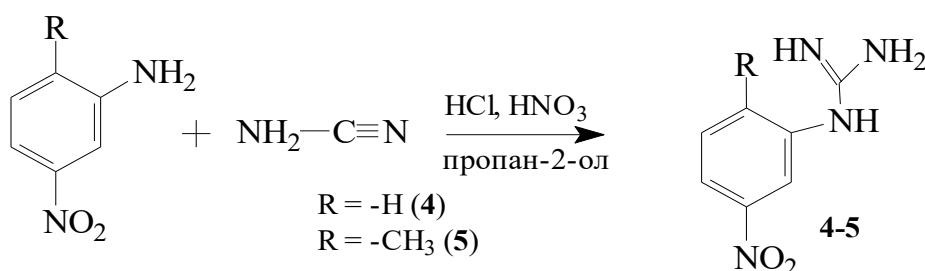


Схема 2

Синтез производных 2-аминопиримидина осуществляли реакцией конденсации α,β -ненасыщенных кетонов (1–3) и арилгуанидинов (4–5) (схема 3). Реакцию проводили в растворе ДМФА при нагревании до 90–100°C в течение 6ч. Предварительно азотнокислую соль гуанидина обработали эквимольным количеством водного раствора щелочи при 50°C. Контроль протекания реакции проводили методом ТСХ. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли охлажденный пропан-2-ол и оставляли кристаллизоваться на ночь. Выпавший осадок отфильтровали и длительно промывали водой для полного удаления ДМФА.

В ходе эксперимента было установлено, что основными продуктами реакции бис-электрофилов 1–2 с арилгуанидинами были замещенные 2-арилпиримидины 6–7 с выходами 69 и 65% соответственно. Реакционная смесь взаимодействия соединений 3 и 4 осмолась в ходе нагревания, поэтому снижали температуру проведения до 80–90°C.

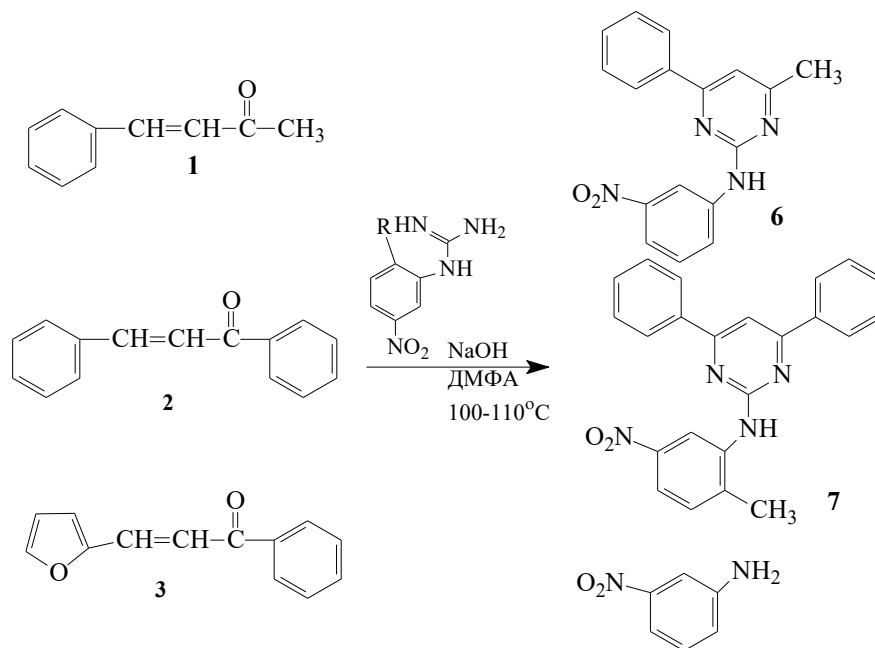


Схема 3

Продукты последней реакции выделяли путем колоночной хроматографии, в ходе которой выделили основным соединением 3-нитроанилин, смесь исходного бисэлектрофила и, возможно, замещенного пиридина. Т. е. в ходе реакции происходил гидролиз 3-нитрофенилгуанидина. Низкая реакционная способность 1-фенил-3-(2-фурил)проп-2-ен-1-она обусловлена влиянием электронного фактора π-избыточного фуранового цикла на реакционный атом углерода карбонильной группы. Проведение данной реакции требует изменения условий.

Структура соединений 6–7 доказана современными физико-химическими методами анализа: ИК и ЯМР спектрами. Полученные производные пиридина представляют интерес как возможные потенциальные биологически активные вещества и с другой стороны, могут быть модифицированы с целью получения новых соединений на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miura M. Therapeutic drug monitoring of imatinib, nilotinib, and dasatinib for patients with chronic myeloid leukemia. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*. – 2015. – Vol. 38. – № 5. – P. 645–654.

2. Королева Е. В. Замещенные 2-ариаминопиридины – ключевые соединения в направленном синтезе биомолекул / Е. В. Королева, Ж. В. Игнатович, А. Л. Ермолинская, Ю. В. Синютин, А. В. Барановский, С. А. Махнач. // *Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2013. – № 3. – С. 79–86.

УДК 665.7.032.5:66.092.094.25

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГПиНХ;
В.С. Францкевич, канд. техн. наук, зав. кафедрой МиАХиСП;
В.Н. Павлечко, канд. техн. наук, доц.;
В.И. Козловский, канд. техн. наук, ст. преп.;
К.И. Трусов, ассист., К.Н. Малахова, инж. (БГТУ, г. Минск)

ПРОЕКТИРОВАНИЕ ПИЛОТНОЙ ПРОТОЧНОЙ УСТАНОВКИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ ПРЕКУРСОРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Гидроконверсия тяжелого нефтяного сырья в присутствии наногетерогенных катализаторов (суспензионный гидрокрекинг) позволяет достигать высоких степеней превращения нефтяных остатков в светлые нефтепродукты и является эффективным средством увеличения глубины переработки нефти на НПЗ.

Один из методов получения наноразмерных частиц сульфидов переходных металлов, проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья, заключается в их синтезе из водорастворимых прекурсоров через обратные микроэмульсии «вода–масло» [1]. Превращение прекурсоров инициируют путем введения сульфидирующих агентов и/или термического воздействия. Синтез протекает в «нанореакторах» – каплях водной фазы размером 1–100 нм, диспергированных в углеводородной среде. В качестве прекурсоров катализаторов используют гептамолибдат аммония, а также хлориды и нитраты Mo, Ni, Co, Fe. Для стабилизации эмульсий применяют ПАВ: бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, сорбитан моноолеат, додецилтриметил-аммоний хлорид и др. В качестве углеводородной фазы выступают алканы или алкиларены, к которым могут добавлять первичные спирты. Размер частиц синтезируемого катализатора варьируется от 2 нм до сотен нанометров в зависимости от природы неполярной фазы, содержания воды в эмульсии, соотношения воды и ПАВ, концентрации прекурсора в водной фазе, поэтому для получения наиболее эффективного катализатора гидроконверсии в каждом конкретном случае состав эмульсии и условия ее получения должны быть оптимизированы экспериментальным путем.

Синтез *in situ* наноразмерных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья из водорастворимых прекурсоров можно осуществлять в одну или две стадии. При одностадийном способе обратную микроэмульсию, содержащую водный раствор прекурсора, вводят непосредственно в разогретую реакционную среду, где в

результате последовательных химических превращений образуются частицы каталитически активных соединений. Метод имеет ряд недостатков: низкая концентрация каталитически активного металла в микроэмульсии; возникновение гидроударов в результате быстрого испарения воды; трудность или невозможность контролирования размеров и химического состава образующихся каталитических частиц, сложность обеспечения их равномерного распределения в реакционном объеме. При двухстадийном способе микроэмульсию, содержащую водорастворимые соли переходных металлов, предварительно подвергают термообработке в условиях, оптимальных для образования наночастиц оксидов или маслорастворимых соединений металлов, полученную безводную дисперсию стабилизируют и концентрируют. На второй стадии концентрат наночастиц предшественников катализатора вводят в реакционную среду, где они равномерно распределяются и переходят в активную форму, например, за счет реакции сульфидирования.

С учетом вышеизложенного была спроектирована установка приготовления каталитических дисперсий, предусматривающая возможность предварительного получения безводных концентратов наночастиц предшественников катализатора в модельных углеводородных средах наряду с прямым вводом обратных микроэмульсий водорастворимых прекурсоров в реакционную зону установки гидроконверсии нефтяного сырья.

Технологическая схема пилотной установки приготовления катализаторов гидроконверсии производительностью до 250 мл/ч по микроэмульсии водного раствора прекурсора представлена на рисунке.

Установка включает узел приготовления и дозирования обратных микроэмульсий (диспергаторы Е-1 и Е-2, насос Н-1), реакторы для разложения микроэмульсий Р-1 и Р-2, узел отделения воды и летучих продуктов от каталитической дисперсии (сепараторы Е-3, Е-4, Е-5). Предусмотрена предохранительная арматура для безопасной эксплуатации оборудования, контрольно-измерительные приборы и система автоматики для контроля и регулирования параметров технологического режима. Установка позволяет изучать процесс разложения микроэмульсий и образования наночастиц катализатора при температурах до 450°C и давлениях до 120 бар в инертной среде либо под давлением водорода, полностью имитируя условия в реакторе гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья.

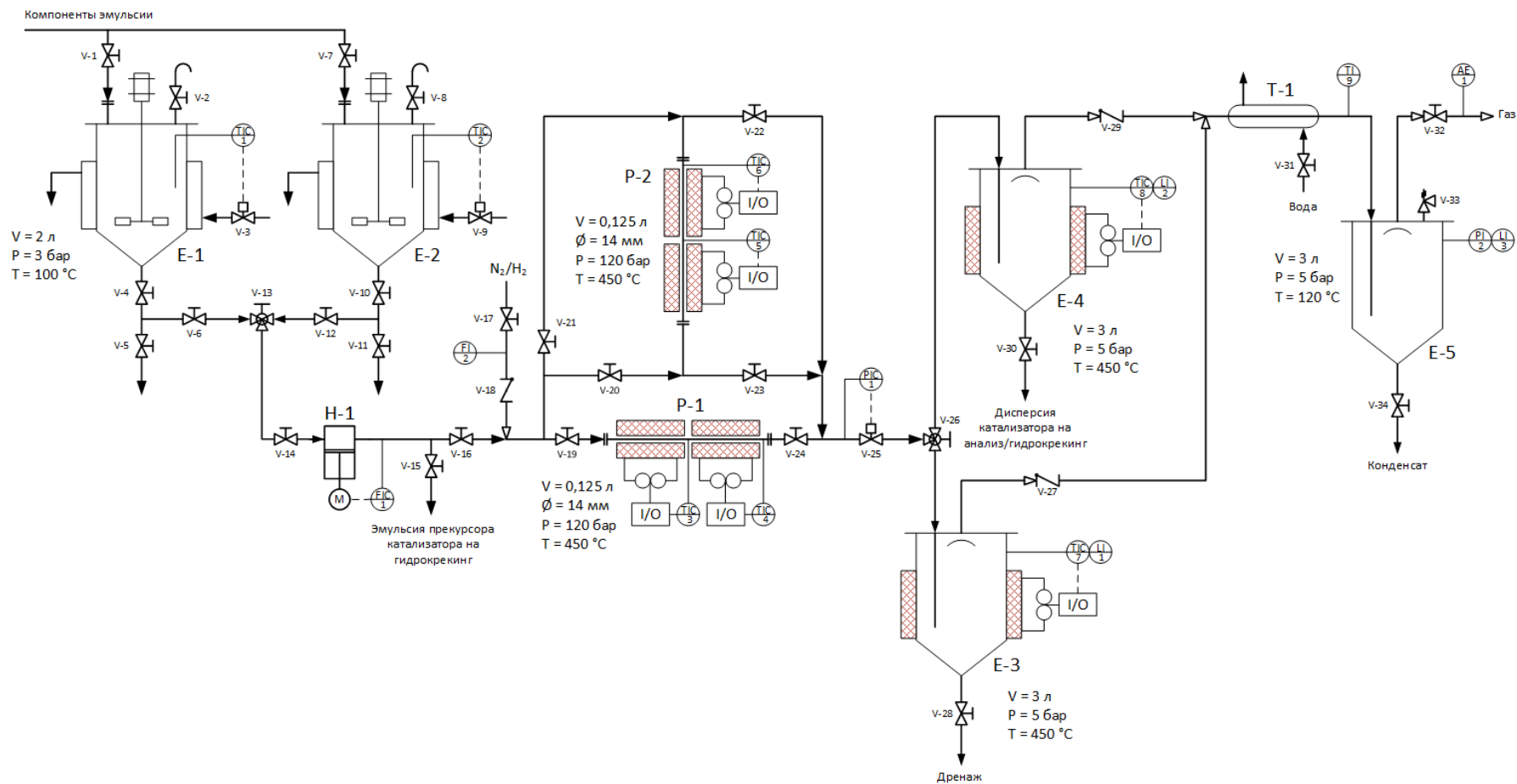


Рисунок 1 – Технологическая схема блока приготовления наноразмерных дисперсий прекурсоров катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья

Режим работы установки – полунепрерывный, продолжительность работы от пуска до останова определяется количеством микроэмульсии, приготовленной в диспергаторе Е-2, и скоростью подачи ее в реактор. Для обеспечения непрерывной работы установки микроэмульсия может подаваться попеременно из диспергаторов Е-1 и Е-2. Диспергаторы – стеклянные емкости с рубашками, снабженные турбинными мешалками. Стеклянная емкость позволяет визуальное контролировать качество микроэмульсии. Обогрев емкости осуществляется теплоносителем, циркулирующим между рубашкой и термостатом.

Дозирование микроэмульсии в реактор осуществляется плунжерным насосом высокого давления Н-1. Учитывая, что гидродинамический режим процесса оказывает сильное влияние на размеры частиц получаемых дисперсий [2], термическое разложение микроэмульсий можно проводить как в горизонтальном реакторе Р-1, так и в вертикальном реакторе Р-2 с подачей потока снизу-вверх либо сверху вниз.

Система разделения продуктов термического разложения микроэмульсий спроектирована таким образом, что в сепараторах можно накапливать и хранить жидкие фракции до окончания процесса. Вместе с тем предусмотрена возможность слива продуктов из сепараторов без остановки процесса, например, для отбора проб либо при переходе из одного стационарного режима работы установки в другой. В горячих сепараторах Е-3 и Е-4 предусмотрена система электрообогрева, что позволяет поддерживать постоянной температуру собираемых жидких продуктов в течение всего времени работы установки.

Выполнены конструктивные, теплотехнические и прочностные расчеты оборудования.

Работа выполнена в рамках

Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаджиев С. Н., Кадиев Х. М., Кадиева М. Х. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54, № 5. – С. 327–351.

2. Thompson J., Vasquez A., Hill J. M., Pereira-Almao P. The synthesis and evaluation of up-scalable molybdenum based ultra dispersed catalysts: effect of temperature on particle size // Catal. Lett. – 2008. – Vol. 123. – P. 16–23.

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГПиНХ;
Д.В. Кузёмкин, канд. техн. наук, доц.;
Е.М. Осипёнок, ассист.; В.И. Жолнеркевич, асп.;
А.С. Барановская, инж. (БГТУ, г. Минск)

СОСТАВ И СВОЙСТВА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ШИННОЙ РЕЗИНЫ

Отработавшие автомобильные шины являются значительным сырьевым ресурсом, ежегодное образование которого в мире достигает 12 млн. т [1]. Наиболее полно потенциал изношенных автопокрышек как вторичного сырья может быть раскрыт в результате их глубокой химической переработки, которая начинается, как правило, с процесса пиролиза. Поэтому изучение состава и свойств продуктов пиролиза шинной резины является актуальной задачей.

Резиновую крошку, полученную измельчением шин на основе изопренового каучука, подвергали пиролизу в шнековом реакторе при температурах 550–600°C в токе азота. Изучали влияние температуры пиролиза на состав и свойства жидких продуктов (пиролизатов) и сопоставляли их со свойствами нефти Urals. Пиролизаты делили на узкие фракции по температурам кипения: бензиновую (н.к.–180°C), дизельную (180–315°C), мазут (>315°C). Для фракций определяли плотность, кинематическую вязкость, показатель преломления, среднюю молекулярную массу, содержание углерода, водорода, серы, содержание ароматических углеводородов, йодное и кислотное числа, теплоту сгорания, температуру вспышки. Сопоставляли характеристики жидких продуктов пиролиза резины со свойствами товарных нефтепродуктов: автомобильного бензина, дизельного топлива, судовых топлив и топочного мазута.

Цель работы заключалась в определении свойств пиролизатов, требующих улучшения, и методов улучшения этих свойств для обеспечения возможности использования жидких продуктов пиролиза резины при производстве товарных нефтепродуктов.

По сравнению с нефтью в жидких продуктах пиролиза шинной резины содержится больше бензиновой и дизельной фракций и, соответственно, меньше тяжелой остаточной фракции (рисунок 1). При повышении температуры пиролиза увеличивается выход бензиновой фракции и снижается выход дизельной и остаточной фракций. По-видимому, с ростом температуры получают развитие реакции вторичного крекинга первичных летучих продуктов, образующихся в результате термодеструкции макромолекул каучука. Следует также отме-

тить, что при увеличении температуры пиролиза в пиролизате растет содержание воды, что может быть обусловлено разложением кислородсодержащих компонентов резины.

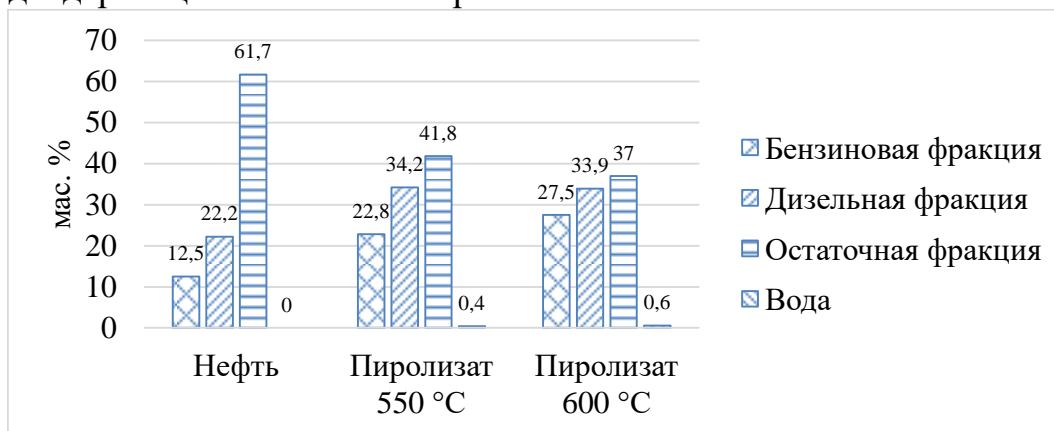


Рисунок 1 – Фракционный состав нефти и пиролизатов резины

Пиролизаты резины по сравнению с нефтью имеют на 4–10% бóльшую плотность, в 9–14 раз бóльшее йодное число, в 3–4 раза бóльшее кислотное число, на 4–6% меньшую теплоту сгорания и на 55–61% меньшее содержание серы.

При увеличении температуры пиролиза резины на основе изопренового каучука в дистиллятных фракциях пиролизата возрастает содержание ароматических и алициклических углеводородов, снижается содержание алифатических структур и олефинов. При этом средняя молекулярная масса бензиновой фракции увеличивается, а дизельной – снижается.

Соединения серы, присутствующие в пиролизате, более летучи, чем сернистые соединения нефти, и при перегонке в большей степени концентрируются в дистиллятных фракциях (рисунок 2).

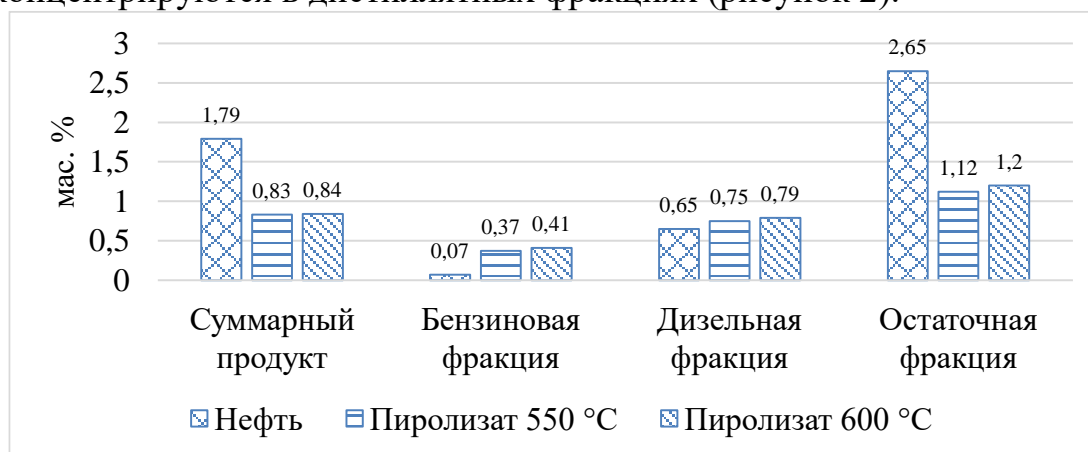


Рисунок 2 – Содержание серы в пиролизатах и их фракциях

Плотность бензиновых фракций пиролизатов, содержание серы в них и объемная доля ароматических углеводородов существенно

превышают нормативные значения для товарного автобензина. Кроме того, бензиновые фракции пиролизатов, полученных при 550 и 600°C, не удовлетворяют нормативным требованиям по объемной доле бензола. По-видимому, бензиновые фракции жидких продуктов пиролиза резины можно будет использовать как компоненты смешения товарных автобензинов после удаления из них серосодержащих соединений и ароматических углеводородов при помощи гидрогенизационных или экстракционных процессов. Уменьшение содержания ароматических углеводородов в пиролизных фракциях приведет также к снижению их плотности.

Пиролизные дизельные фракции также имеют завышенные значения плотности и содержания серы. В то же время температура вспышки образца, полученного при 600°C, оказалась значительно ниже нормативного значения. Кроме того, вязкости всех полученных образцов не попадают в требуемый диапазон значений. Все это ограничивает использование пиролизных дизельных фракций в качестве компонентов товарных дизельных топлив и требует, как минимум, их глубокой гидроочистки.

Тяжелая фракция летучих продуктов, образующихся в результате пиролиза резины при 550°C, может быть использована для производства низкосернистого топочного мазута марки М100 (таблица). Аналогичная фракция, выделенная из жидких продуктов пиролиза резины при 600°C, для этих целей не подходит из-за слишком большой вязкости.

Таблица 1 – Сопоставление остаточных фракций пиролизатов стопочным мазутом марки 100 по ГОСТ 10585-2013

Показатель	Значение для пиролизатов		Нормативное значение
	550 °С	600 °С	
Вязкость при 80°C, мм ² /с	53,1	129,5	≤50,00
Массовая доля серы, %	1,1	1,2	≤0,50–3,50
Температура вспышки в открытом тигле, °С	202	209	≥110

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. BIR Annual Report 2014 // Bureau of International Recycling. URL: <https://www.bir.org/component/flexicontent/download/28/105/36?-method=view> (дата обращения: 25.01.2023).

Э.Т. Крутько, д-р техн. наук, проф. ;
А.А. Мартинкевич, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
Л.Б. Якимцова, канд. хим. наук, доц. (БГУ, г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ОТВЕРДИТЕЛЬ ДЛЯ ЭПОКСИДИАНОВЫХ СМОЛ

Создание композиционных материалов с заданным комплексом физико-механических и технических свойств является в настоящее время одним из важнейших направлений в полимерном материаловедении. Эпоксидные смолы являются одними из важнейших пленкообразующих для производства антикоррозионных лакокрасочных материалов. Выбор отвердителя для них является определяющим фактором обеспечения необходимых технологических и эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий на их основе, предъявляемых со стороны потребителей [1].

В этой связи в данной работе изучено как влияния модифицирующего действия олигомерного амидокислотного соединения (ОФАК) на процесс отверждения эпоксидиановой смолы марки Э-41р (ТУ6-10-1316-84) раствором полиамидного отвердителя № 4, так и на изменение физико-механических свойств отвержденных покрытий в присутствии олигомерного полифункционального модификатора ароматической структуры с системой сопряженных связей олигофениленамидокислоты (ОФАК).

По мере увеличения содержания модификатора в полиамидном отвердителе № 4 в условиях отверждения покрытия в системе эпоксидного олигомера увеличивается степень структурирования, приводя к увеличению адгезии слоя, изменяющейся по кривой с максимумом.

Пленкообразующие композиции готовили следующим образом: в состав эпоксидиановой смолы Э-41р вводили отвердитель № 4 (полиамидная смола в растворителе), в котором содержался модификатор ОФАК в количестве 0,1–1,0 мас. % от массы сухого остатка, с последующим перемешиванием массы до однородного состояния. Из полученных лаковых растворов формировали покрытия на стальных и стеклянных подложках. Отверждение покрытий проводили путем прогрева полученных образцов в термошкафу при температуре 100, 110, 120°C в течение 60–220 мин.

Анализ экспериментальных данных показал, что при отверждении эпоксидиановых композиций отвердителем №4 модифицированным 0,1–1,0 мас. % олигоаминофенилена, получение слоя полимерного покрытия с максимально высокой степенью отверждения достигается за 2,5–3 часа, а в случае немодифицированного отвердителя –

только за 4 часа при температуре 100°C.

Вероятно, использование в качестве отвердителя эпоксидиановой смолы марки Э-41р, модифицированного ОФАК полиамидного отвердителя №4, позволяет в условиях отверждения покрытий формировать в системе пленкообразователя более густосшитую сетчатую структуру, по сравнению с не модифицированным отвердителем [2–3]. Установлено, что степень структурирования определяется количественным соотношением компонентов, температурой и продолжительностью нагрева.

Так, увеличение температуры отверждения эпоксидиановой смолы Э-41р полиамидным отвердителем № 4, модифицированным 0,5 мас. % ОФАК, приводит к повышению твердости, адгезионной прочности к стальным субстратам (в случае прогрева покрытий при 100°C в течение 140–160 мин), почти вдвое возрастает прочность покрытия при ударе в условиях отверждения при температуре 100°C в течение 140–200 минут. Водостойкость увеличивается в 2,2 раза, водопоглощение снижается с 0,6 до 0,35%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что отверждение эпоксидиановой смолы Э-41р отвердителем № 4 (полиамидная смола в растворе), модифицированным олигофениленамидокислотой (ОФАК), можно не только ускорить процесс отверждения покрытий на основе этих олигомеров, но и значительно улучшить защитные и адгезионные свойства покрытий на металлических поверхностях.

Использование разработанной композиции на предприятиях судостроительной и машиностроительной промышленности, а также в аэрокосмической технике позволит увеличить долговечность получаемых покрытий, а следовательно, и продолжительность эксплуатации изделий и устройств, повышая тем самым их конкурентоспособность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия и технология пленкообразующих веществ и композиций : учеб. для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» : в 2 ч. / Э. Т. Крутько, А. И. Глоба, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2021. – Ч. 2. – 262 с.

2. Имидосодержащие композиции для триботехнических покрытий на основе политетрафторэтилена / В. А. Струк, Э. Т. Крутько, К. В. Вишневский, А. С. Антонов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – № 9 – С.16–22.

3. Полиимидная композиция для функциональных покрытий / Э. Т. Крутько, А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук // Материалы 7-ой Международной конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология (Композит-2016)», 28–30 июня 2016. – Энгельс. – 2016. – С. 440.

Л.Б. Якимцова, канд. хим. наук, доц.;
Я.К. Мартинкевич, студ. (БГУ, г. Минск);
Э.Т. Крутько, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КЛЕИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ

Широкое распространение среди промышленных полимерных клеев получили водорастворимые клеи, которые используются при изготовлении упаковок, а также этикеточные клеи, предназначенные для соединения бумаги со стеклянными поверхностями. Эти клеи можно производить на основе сополимеров (СП) акриламида (АА) с акрилатом натрия (АNa), получаемых щелочным гидролизом полиакриламида или полиакрилонитрильных волокон [1].

Установлено [2], что в качестве адгезионных и прочностных пропиточных составов для бумаги могут применяться сополимеры АА и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa), однако количественная оценка их адгезионных свойств не проводилась. Не выявлена возможность использования водорастворимых сополимеров АМПСNa с различными производными (мет)акриловой кислоты для склеивания бумаги со стеклом.

Целью настоящей работы является количественное определение адгезии СП АМПСNa с АА, метакриламидом (МAA), акрилатом и метакрилатом натрия (MANa) к силикатному стеклу в зависимости от химической природы сомономера и соотношения мономерных звеньев в макромолекуле.

В качестве клея использовали 10% растворы гомо- и сополимеров АМПСNa с АА и МAA, АNa и MANa, полученные радикальной полимеризацией в воде в присутствии персульфата аммония и сульфита натрия. Состав сополимеров определяли методом ИК спектроскопии, молекулярную массу оценивали по величине характеристической вязкости. Из-за недостаточных прочностных свойств бумаги по сравнению с прочностью адгезионного соединения, его оценивали между силикатным стеклом и картоном путем измерения величины разрушающего напряжения стандартным методом сдвига на разрывной машине РМУ-0.05-1.

На рисунке приведены изменения величины разрушающего напряжения клеевого соединения между стеклом и картоном в зависимости от состава и мольной доли звеньев АМПСNa в сополимерах.

Из рисунка видно, что наибольшей адгезией к стеклу обладает СП АМПСNa с акриламидом (кривая 1), а наименьшей – с метакрила-

том натрия (кривая 4). Увеличение мольной доли звеньев АМПСNa в сополимерах с МАА, ANa и MANa приводит к возрастанию адгезионной прочности соединения с силикатным стеклом. Для СП АМПСNa с АА прочность сополимера превышает прочность полиакриламида при максимальном содержании звеньев АМПСNa.

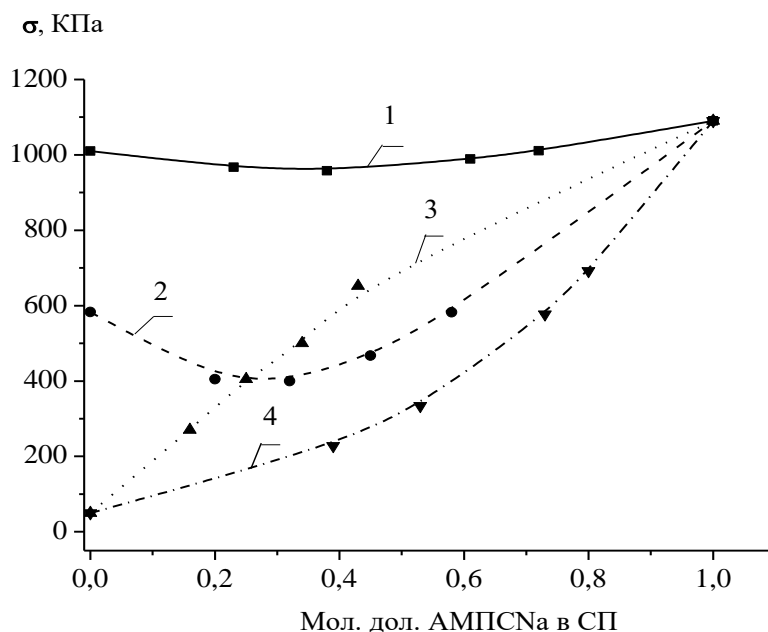


Рисунок – Зависимости разрушающего напряжения σ клеевого соединения стекла с картоном для сополимеров АМПСNa и АА (1), МАА (2), ANa (3) и MANa (4) от мольной доли звеньев АМПСNa

На величину адгезионной прочности помимо химической природы и соотношения звеньев в сополимерах оказывает влияние длина полимерной цепи, которая по показателям характеристической вязкости максимальна у СП АМПСNa с АА. Таким образом, сополимер 2-акриламида-2-метилпропансульфоната натрия и акриламида имеет наибольшие перспективы использования в качестве водорастворимого клея для приклеивания бумажных этикеток к стеклянной таре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринюк, Е. В. Клеи на основе водорастворимых полимеров / Е. В. Гринюк, Т. Г. Данилович, Т. А. Иванова, Л. П. Круль // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст., вып. 3 / под ред. О.А. Ивашкевича. – Минск: БГУ, 2008, С. 402–421.
2. Антонович О.А. Радикальная сополимеризация акриламида с солями 2-акриламида-2-метилпропансульфонокислоты в различных средах: автореф. дисс. канд. хим. наук: 02.00.06. Казань, 2005. 18 с.

А.И. Глоба, канд. хим. наук, доц.,
Е.О. Богдан, канд. тех. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
А.Ю. Балаш, инж.-технолог (ООО «Пассатсталь», г. Солигорск)

ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ДИСПЕРСИЙ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ТЕРМОРЕАКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ

При получении водных полимерных дисперсий, используемых в качестве пленкообразующих веществ в лакокрасочных материалах, необходимо учитывать не только эксплуатационные свойства покрытий на их основе, но и технологические характеристики самих дисперсий. К ним в первую очередь относится устойчивость дисперсной системы.

Полимерные дисперсии могут характеризоваться как агрегативной, так и седиментационной устойчивостью. Потеря седиментационной устойчивости не всегда приводит к появлению коагулюма, т.е. возможно сохранение во времени первоначального размера частиц дисперсной фазы при расслоении системы. Такие дисперсии легко редиспергируются, что не препятствует их дальнейшему техническому использованию.

Агрегативная устойчивость является основным показателем качества при практическом использовании водно-дисперсионных пленкообразующих, обеспечивающим образование равномерного бездефектного покрытия. Она в первую очередь зависит от природы сополимера, размера частиц и способа стабилизации дисперсии, а также от лиофильности/лиофобности системы.

В стирол-акриловых дисперсиях дисперсная фаза (полимер) практически не имеет сродства к воде, не растворяется в ней и не набухает. Такие лиофобные системы характеризуются слабым взаимодействием между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды, поэтому они не могут образовываться самопроизвольно и являются термодинамически неустойчивыми.

Для повышения их устойчивости используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), обеспечивающие поверхностную лиофилизацию и придание гидрофильности полимерным частицам. Другим способом стабилизации является гидрофилизация поверхности полимерных частиц за счет изменения состава сополимера.

Одним из основных факторов, обеспечивающих устойчивость дисперсий полимеров, является величина межфазного натяжения на границе раздела фаз «вода – полимер», что в свою очередь зависит от поведения стабилизатора на межфазной границе.

Таким образом, процессы, протекающие на границе раздела фаз, оказывают влияние как на агрегативную устойчивость композиции, так и на потребительские качества, такие как вязкость, растекаемость, смачивающая способность. В частности, водно-дисперсионные лакокрасочные материалы должны хорошо распределяться по окрашиваемой поверхности, иметь определенные структурно-механические свойства для обеспечения возможности нанесения покрытия различными способами.

Целью настоящей работы являлось получение устойчивых функционализированных стирол-акриловых дисперсий и изучение их устойчивости в зависимости от природы используемых при синтезе латексных сополимеров ПАВ и химического состава сополимеров.

Синтез стирол-акриловых функционализированных сополимеров осуществляли методом радикальной эмульсионной полимеризации. Образцы отличались содержанием в сополимере гидроксилсодержащего сомономера (гидроксиэтилакрилат (ГЭА) или гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА)), количество которого составляло 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 и 10,0 мол.%. В качестве стабилизаторов полимерных эмульсий были выбраны анионные (АПАВ) (додецилсульфат натрия (ДСNa), додецилбензосульфат натрия) и неионогенные (НПАВ) (ОП-10, Твин-80, Твин-60, Неонол АФ 9–12) поверхностно-активные вещества.

Основные поверхностно-активные характеристики исследуемых систем определяли по стандартным методикам [1].

Для выбора эмульгатора с требуемыми коллоидно-химическими свойствами был проведен их сравнительный анализ по ряду свойств (критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), поверхностная активность).

Для эффективной солюбилизации мономера и образования капель минимального размера значение ККМ должно быть минимальным. Основываясь на этом, для дальнейших исследований из ряда исследованных ПАВ были выбраны анионный эмульгатор – ДСNa, как наиболее доступный и распространенный, и неионогенный – ОП-10.

Предварительные экспериментальные исследования показали, что использование только неионогенного ПАВ (ОП-10), приводит к образованию крупных частиц дисперсной фазы с сильной тенденцией к осаждению. При этом варьирование концентраций данного ПАВ не позволило получить устойчивую эмульсию, что свидетельствует о неэффективности используемого ПАВ в качестве стабилизатора. Можно предположить, что большой размер частиц связан с образованием агломератов, образующихся из более мелких частиц в результате неконтролируемой коагуляции в процессе эмульсионной полимеризации. Такой процесс протекает за счет стремления системы к более энерге-

тически выгодному состоянию.

В тоже время известно, что неионогенные ПАВ, особенно полиэтоксилаты, препятствуют коагуляции за счет пространственной или стерической стабилизации, что влияет на увеличение механической, электролитической, термической стабильности, а также на стабильность дисперсий к замерзанию – оттаиванию. Анионные ПАВ препятствуют коагуляции за счет электростатического отталкивания, возникающего между зарядами анионных групп ПАВ, адсорбированных на полимерных частицах [2].

Учитывая различный механизм стабилизации, было предложено использовать смеси анионного и неионогенного ПАВ, что позволит добиться нужного баланса свойств дисперсий. Это предположение подтверждается также рядом исследований, которые показывают, что использование смесей ПАВ различной природы является более эффективным методом стабилизации, чем применение индивидуальных соединений [3–6].

Для исследования влияния состава смеси водорастворимых ПАВ на поверхностное натяжение и оптическую плотность использовались водные растворы различных концентраций, содержащие АПАВ и НПАВ в соотношениях равных 1/9; 1/5; 1/3; 1/1,5; 1/1; 1,5/1; 3/1; 5/1; 9/1. Далее сталагмометрическим и турбидиметрическим методами были определены величины критических концентраций мицеллообразования как индивидуальных ПАВ, так и их смесей.

На основании рассчитанных по уравнению Ланге-Бека данных, построена зависимость теоретического значения ККМ смесей ПАВ от мольной доли НПАВ в бинарной смеси (α). Аналогичные зависимости получены с использованием значений ККМ, которые определили экспериментально сталагмометрическим и турбидиметрическим методами (рисунок).

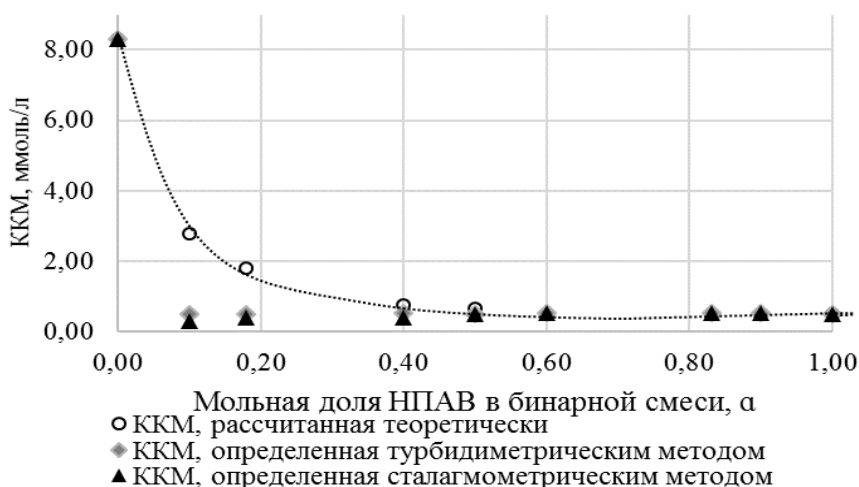


Рисунок – Зависимость ККМ от состава бинарной смеси ПАВ

Из рисунка видно, что для смесей с $0 < \alpha < 0,5$ наблюдается существенное различие между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями ККМ, что свидетельствует об отклонении от идеального поведения.

Следует отметить, что при выводе уравнения Ланге-Бека принималось, что силы взаимодействия между разнотипными и однотипными компонентами в смешанной мицелле одинаковы [2].

На основании вышесказанного можно предположить, что в указанном диапазоне значений α проявляется синергизм при мицеллообразовании в случае использования смеси ПАВ, что вероятно объясняется взаимодействием полярных групп этих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шершавина А. А. [и др.]. Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студентов химико-технологических специальностей. Минск : БГТУ, 2005. С. 106.

2. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Под науч. ред. Л. П. Зайченко. СПб.: Профессия. 2004. С. 240.

3. Дремук А. П., Махова Н. И., Киенская К. И., Авраменко Г. В. Разработка рецептуры модельной косметической эмульсии, стабилизированной смесью неионогенного и анионного ПАВ. Химическая технология. Т. 15, № 8. 2014. С. 493–499.

4. Плетнев М. Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ. Успехи коллоидной химии. СПб.: Химия, 1991. С. 60–82.

5. Смирнова Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ. Успехи химии 74(2), 2005. С. 138–154.

6. Харитоновна Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния – неионогенное ПАВ. Коллоидный журнал. 2022, том. 64, № 2. С. 249–256.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА РУКАВОВ

Перед резинотехнической промышленностью, стоит ряд ответственных задач. Главной из них является разработка и освоение новых видов высококачественных изделий, работоспособных в широком интервале температур, давлений и при воздействии агрессивных сред. Несмотря на то, что объём производства и ассортимент рукавных изделий из года в год возрастает, потребности в этих изделиях увеличиваются в связи с ростом выпуска автомобилей, тракторов, а также с развитием угольной и горнодобывающей промышленности [1, 2]. Устранить дефицит рукавов можно не только увеличением объёма их выпуска, но и путём совершенствования их конструкции, повышением качества и, соответственно, срока их работоспособности. Производство рукавов занимает одно из ведущих мест в резиновой промышленности.

Наиболее перспективным является бездорновой способ изготовления рукавов. Главное достоинство этого способа – изготовление рукавов значительной длины, что позволяет увеличить производительность труда, но изготовление рукавов больших диаметров этим способом затруднительно, а эластомерные композиции используемые для этих целей должны обладать повышенной твердостью, чтобы обеспечить постоянство геометрических размеров изделий.

Таким образом, разработка рецептуры резиновой смеси, предназначенной для внутреннего слоя рукавов, изготавливаемых бездорновым способом, является актуальной.

Целью данного исследования является разработка рецептуры эластомерных композиций повышенной твердости, предназначенных для выпуска рукавов этим способом.

Для изготовления опытных резиновых смесей использовали комбинации бутадиен-нитрильных БНКС-18АМН и БНКС-28АМН каучуков, которые применяются для изготовления рукавов дорновым способом, с целью изготовления на их основе рукавов бездорновым способом.

Резины на основе данных каучуков позволяют обеспечить заданные технические свойства, такие как морозостойкость и стойкость к воздействию воздуха и инертных газов, предъявляемые к внутрен-

нему слою рукавов. Каучук БНКС-18 АМН является каучуком специального назначения, обеспечивает повышенную морозостойкость вулканизатов, а БНКС-28АМН – хорошую стойкость к агрессивным средам. Для вулканизации резиновой смеси применяется вулканизирующая система, включающая: серу в качестве вулканизирующего агента, активаторы вулканизации – цинковые белила и стеариновую кислоту.

В качестве наполнителя резиновой смеси использовали технический углерод П803. Технический углерод П803 – малоактивное и низкоструктурное вещество, придает резиновым смесям лучшие технологические свойства, такие как: вальцуемость, шприцуемость, низкую усадку и эластическое восстановление, хорошую каркасность [3]. Для защиты от воздействия света, солнечных лучей, атмосферных газов, и особенно озона, в состав резиновых смесей вводят специальные вещества ацетонанил Н и диафен ФП, называемые противостарителями.

Защитное действие химических противостарителей обусловлено обрывом кинетической цепи при окислении каучука в результате взаимодействий активных радикалов противостарителя с радикалами углеводорода каучука. При этом образуются неактивные продукты реакции, что и замедляет процесс окисления [4].

Для предотвращения опасности подвулканизации в качестве замедлителя подвулканизации вводится дуслин Р [2].

Для рукавов, изготавливаемых бездорновым способом необходимо применение более жесткой, твердой резиновой смеси для обеспечения каркасности и предотвращения деформации камер. Увеличить твердость резиновой смеси возможно следующими способами: увеличением содержания наполнителей, уменьшением содержания мягчителей.

На основании выше изложенного нами проведены исследования, направленные на увеличение твердости резиновой смеси. Для этого было изучено влияние содержания наполнителей и мягчителей на свойства композиций.

Полученные результаты (таблица) показали, что при увеличении содержания углерода технического П803 в резиновой смеси (образцы 1–3) возрастают показатели вязкости, твердости, а относительное удлинение при разрыве уменьшается.

Условная прочность при растяжении увеличивается незначительно, а при содержании углерода технического в количестве 115 м. ч. снижается. Вероятно, это связано с тем, что данная марка технического углерода имеет не высокую удельную поверхность ($16 \cdot 10^{-3}$ м²/г), на которой отсутствуют активные центры, способные взаимодействовать с активной поверхностью каучука.

Уменьшение значения показателя условная прочность при растяжении и значительное увеличение твердости свидетельствует об избытке содержания технического углерода в резиновой смеси, следовательно оптимальное содержание углерода технического П803 – 110 м. ч. на 100 м. ч. каучука.

Таблица – Влияние содержания углерода технического П 803 и мягчителя на физико-механические показатели резин

Наименование показателей		Образцы					
		Исходный	1	2	3	4	5
Условная прочность при растяжении, МПа		8,3	8,4	8,7	7,8	8,2	8,2
Относительное удлинение при разрыве, %		250	245	240	235	260	250
Твердость, ед. Шор А		68	70	72	77	72	73
Изменение массы после воздействия, сред, %	Изоктан + Тoluол (23°С×24ч)	25	24	26	26	24	25
	СЖР-3 (125°×24ч)	30	31	29	30	28	30
Вязкость по Муни, ед. Муни		64	67	70	78	70	71
Скорчинг, мин	τ_5	37	36	36,5	30	34	37
	τ_{35}	42	40,5	40,5	27	37,5	43
	$\Delta\tau$	5	4,5	4	3	4	5

Анализ значений твердости композиции от содержания технического углерода в резиновой смеси показал, что учитывая погрешность эксперимента с увеличением содержания углерода технического П803 твердость резины возрастает на 9%, а относительное удлинение при разрыве снижается на 4%. Так как при введении твердых наполнителей в эластомере происходит существенное уменьшение молекулярной подвижности макромолекул, это приводит к возрастанию степени упорядочивания макромолекул и плотности упаковки. При увеличении содержания технического углерода П803 в резиновых смесях прочность при растяжении проходит через максимум, определяющий оптимум наполнения.

С целью увеличения твердости, повышения каркасности резиновой смеси и снижения ее стоимости нами проведены исследования по изучению возможности уменьшения содержания дорогостоящего синтетического пластификатора в смеси – дибутилфталата (ДБФ). Для этого уменьшали содержание ДБФ в композиции на 17–33% и дополнительно вводим мягчитель – битум нефтяной (образцы 4–5). При введении битума вязкость резиновых смесей изменяется незначительно, но улучшается формование за счет уменьшения эластического

восстановления и повышения каркасности смеси [4, 5]. Вероятно, происходит влияние одновременного концентрирования физических и рассредоточения химических связей у межфазной границы наполнитель – мягчитель.

При изготовлении резиновой смеси, в состав в которой вводим 8 м. ч. ДБФ и 5 м. ч. битума установлено неудовлетворительное технологическое поведение – «шубление» на вальцах, что затрудняло диспергирование ингредиентов при смешении.

В результате проведенных исследований нами установлено, что оптимальное содержание пластификатора ДБФ в резиновой смеси – 10 м. ч. на 100 м. ч. каучука и мягчителя битума – 5 м. ч.

Таким образом, в работе показано, что эластомерная композиция, изготовленная на основе комбинации каучуков БНКС-18АМН и БНКС-28АМН с использованием углерода технического П803, дибутилфталата, битума нефтяного в количестве 110,0; 10,0 и 5,0 м. ч. на 100 м. ч. каучука соответственно отвечает требованиям, предъявляемым к композициям, предназначенным для изготовления внутреннего слоя рукавов бездорновым методом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Устьянцева И. Д., Якушев А. А. Проблемы и перспективы развития рынка резинотехнических изделий в России и Челябинской области // *Фундаментальные исследования*. – 2020. – № 2. – С. 80–84.

2. Современное состояние и тенденции мирового производства рукавов промышленного назначения. ЦНИИТЭнефтехим. Москва. 2006. 145 с.

3. Захаров Г. А. Новые процессы производства рукавов // *Каучук и резина*. 2006. № 4. С. 27–29.

4. Юрковский В. С. Новые разработки НИИЭМИ в области уплотнителей валов и рукавных изделий // *Каучук и резина*. 2008. № 4. С. 42–50.

5. Осошник И. А. Производство резиновых технических изделий / И. А. Осошник, Ю. Ф. Шутилин, О. В. Карманова. – Воронеж: ВГТА. 2007. 972 с.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Важнейшим элементом системы пожарной безопасности зданий и сооружений является огнезащита строительных конструкций, которая должна обеспечивать повышение огнестойкости конструкций до необходимого уровня, снижение их пожарной опасности, предотвращение развития и распространения пламени. Выполнение этих требований снижает вероятность гибели людей и материальные потери от пожаров.

Главная цель различных способов огнезащиты строительных конструкций – максимально снизить скорость нагрева защищаемой поверхности, сохранив при этом на определенный период времени их прочностные характеристики. Для повышения пределов огнестойкости конструкций применяют различные материалы и способы защиты: бетонирование, оштукатуривание специальными составами, использование кирпичной кладки, негорючих листовых теплоизоляционных материалов и др. В настоящее время среди огнезащитных материалов наиболее перспективны лакокрасочные покрытия вспучивающегося (интумесцентного) типа [2]. Интумесцентная технология защиты изделий от горения заключается во вспучивании и превращении в кокс поверхностного слоя материала, подверженного воздействию пламени. Образующийся при этом вспененный коксовый слой предохраняет в течение определенного времени защищаемую поверхность (или нижележащие слои) от воздействия пламени и высоких температур. Целесообразность использования огнезащитных вспучивающихся покрытий (ОВП) обусловлена прежде всего тем, что они тонкослойны, при нагревании не выделяют токсичных веществ, обладают высокой огнезащитной эффективностью и могут быть нанесены на защищаемую поверхность различными механизированными методами.

Вспучивающиеся огнезащитные материалы являются многокомпонентными системами. Традиционно, специальные компоненты, чаще всего используемые во вспучивающихся покрытиях, разделяют на три основные группы:

- а) коксообразователи;
- б) катализаторы (кислотные компоненты);
- в) вспенивающие агенты [3].

В работе исследовано влияние качественного и количественного

состава функциональных наполнителей: полифосфата аммония (ПФА), пентаэритрита (ПЭ) и меламина (МЛ), которые вводили в различных соотношениях: 1:1:1, 2:1:1, 3:1:1 и 4:1:1 соответственно, в количестве 40%, 50% и 60% от массы связующего, в качестве которого использовали акриловую смолу (АС) марки Neocryl B-725 (таблица).

Таблица – Рецептуры исследуемых огнезащитных составов

Компо- ненты	Массовая доля компонентов (%) в покрытии при различном их соотношении (ПФА:ПЭ:МЛ) и наполнении											
	4:1:1			3:1:1			2:1:1			1:1:1		
	40%	50%	60%	40%	50%	60%	40%	50%	60%	40%	50%	60%
АС	60,0	50,0	40,0	60,0	50,0	40,0	60,0	50,0	40,0	60,0	50,0	40,0
ПФА	26,6	33,4	40,0	24,0	30,0	36,0	20,0	25,0	30,0	13,3	16,6	20,0
ПЭ	6,7	8,3	10,0	8,0	10,0	12,0	10	12,5	15,0	13,3	16,6	20,0
МЛ	6,7	8,3	10,0	8,0	10,0	12,0	10	12,5	15,0	13,3	16,6	20,0

Выбор данных соотношений был сделан на основании ранее предложенных рецептур огнезащитных составов [2]. ПЭ использовали в качестве коксообразующего агента, МЛ и ПФА – в качестве источника неорганической кислоты. Составы получали в результате диспергирования функциональных наполнителей в 33,3%-ом растворе акриловой смолы в ксилоле, после чего наносили на подготовленные в результате механической обработки и обезжиривания в ацетоне пластинки из стали 08 кп размером 70×150 мм толщиной 0,8–1 мм. Покрытия требуемой толщины (от 150 до 600 нм) получали с помощью аппликатора КА 1 с шириной паза 65 мм. Формирование покрытий осуществлялось в течении суток. Эффективность огнезащитных покрытий оценивали по увеличению высоты вспененного слоя по отношению к начальной толщине покрытия после выдержки в муфельной печи в течении 5 минут при температуре 600±10°С. Полученные данные отражены на рисунке.

Из таблицы видно, что состав и количество функциональных наполнителей влияют на вспенивающие свойства огнезащитных покрытий. После термического воздействия наблюдалось вспенивание покрытия, причём высота вспенивающегося слоя по отношению к начальной толщине покрытия увеличилась от 5 до 83 раз. Установлено, что при увеличении доли ПФА в составе уменьшается эффективность вспенивания. Такая же зависимость наблюдалась при увеличении степени наполнения от 40 до 60%. Таким образом, проанализировав полученные данные определили, что лучшее вспенивание наблюдается в составе, содержащем ПФА:ПЭ:МЛ в соотношениях 1:1:1 при степени наполнения 60%.

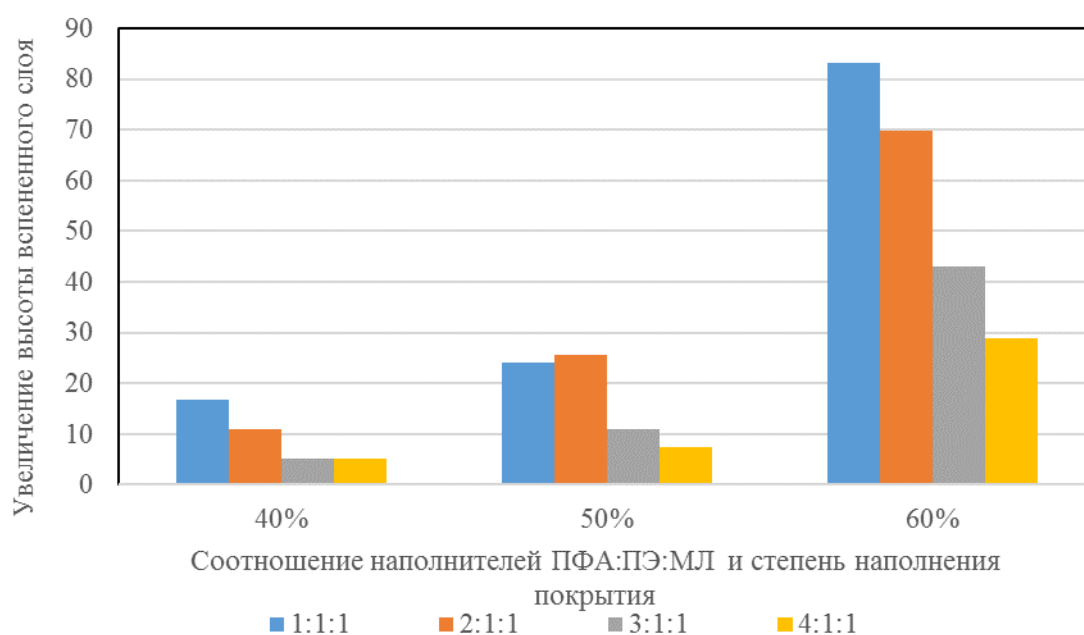


Рисунок – Эффективность огнезащитных покрытий

Для лучшего состава высота слоя покрытия увеличилась в 83,15 раз, что говорит о более полном протекании реакции коксообразования и образовании устойчивого коксового каркаса, обеспечивающего барьерные свойства. По отношению к массопереносу слой кокса тормозит выход продуктов деструкции полимеров в предпламенную зону и сдерживает доступ кислорода к поверхности горения. По отношению к теплопереносу – снижает поток тепла от пламени к неразложившемуся полимеру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fire retardant coating «Many raw materials you traditionally add actuality bring you in wrong direction» [Электронный ресурс] // ES Newsletter. – 17 October, 2019. URL: <https://www.european-coatings.com/articles/archiv/fire-retardant-coatings-many-raw-materials-you-traditionally-add-actually-bring-you-in-the-wrong-dir>
2. Ибрагимов Б. Т., Пардаев А., Ярбеков Ж. Б., Илашов З. Р. Вспучивающие составы для огнезащиты сейсмозащитных строительных конструкций // Международный электронный журнал. 2019. № 11. С. 11–18.
3. Сабирзянова Р. Н. Красина И. В. Исследование влияния составляющих компонентов вспучивающего антипирена на огнестойкие свойства материалов // Вестник технологического университета. 2015. Том 18. №2. С. 283–287.
4. Ненахов С. А., Пименова В. П. Физико-химия вспенивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. 2010. № 8. С. 11–58.

Е.Н. Сабадаха, канд. техн. наук, доц.;
И.К. Божелко, канд. техн. наук, зав. кафедрой (БГТУ, г. Минск);
И.А. Гончарова, вед. науч. сотр. (БелНИИДАД, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ОГНЕ- И БИОЗАЩИТНОЙ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОЙ ПИГМЕНТИРОВАННОЙ КОМПОЗИЦИИ

Водно-дисперсионные огнезащитные лакокрасочные материалы приобретают все большее значение, так как их производство не связано с применением растворителей, которые, как известно, относятся к токсичным и пожароопасным летучим органическим соединениям. Поэтому исследование влияния состава интумесцентных водно-дисперсионных материалов на огнестойкость и физико-химические свойства покрытий является актуальной задачей.

При разработке огне- и биозащитного лакокрасочного материала для достижения высоких эксплуатационных характеристик покрытия количество пленкообразователя было принято 20%. Опираясь на ранее полученные результаты исследований для вспенивания в состав вводили меламин, пентаэритрит и полифосфат аммония в соотношении 1:1:1 (доля каждого компонента 6%).

Планирование эксперимента при разработке лакокрасочного материала осуществлялось при помощи методики Шеффе. Для исследования влияния пигмента и наполнителя на огнестойкость покрытия в составах варьировалось их содержание. Для проведения исследований в локальных областях факторного пространства накладывались ограничения по двум компонентам: диоксиду титана и гидроксиду магния. Третий компонент – кальцит определялся вычитанием из суммы компонент диоксида титана и оксида цинка.

Обычно для обеспечения высокой укрывистости и белизны покрытий рецептуры водно-дисперсионных красок с улучшенными эксплуатационными характеристиками содержат большое количество диоксида титана 10–20%. Количество гидроксида магния приняли в пределах 5–10%.

Долю каждого компонента, входящего в рецептуру опытных образцов лакокрасочных материалов в натуральных единицах внешнего симплекса, рассчитывали на основании матрицы границ локальной области и матрицы эксперимента в относительных единицах внутреннего симплекса. Состав пигментной части в натуральном выражении представлен в таблице 1.

Все полученные лакокрасочные покрытия высыхали до степени

3 за время не более 1 ч и давали пленку с однородной матовой поверхностью. После 24 ч статического воздействия воды не наблюдалось изменений внешнего вида покрытий. Адгезия покрытий на деревянной поверхности составила 2 МПа.

При увеличении количеств диоксида титана укрывающая способность всех исследованных лакокрасочных покрытий возрастала. Влияние гидроксида магния и кальцита было в равной степени, так как они обладают схожими характеристиками

Таблица 1 – Количества пигментов в составе в натуральных единицах

Компонент	№ состава (% мас.)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Диоксид титана	10	11,65	13,35	15	13,35	11,65	10	10	10	11,65
Кальцит	5	3,35	1,65	5	0	0	0	1,65	3,35	1,7
Гидроксид магния	5	5	5	5	6,65	8,35	10	8,35	6,65	6,65

При исследовании влагопоглощающей способности пленок установлено, что наполнители карбонат кальция и гидроксид магния увеличивают влагопоглощение.

Все исследованные покрытия обладают II классом огнезащитной эффективности. Однако при варьировании пигментной части разница потери массы образцов может составлять до 10%. Лучшие результаты огнезащитной эффективности показали составы, содержащие максимальное количество диоксида титана и гидроксида магния.

Диоксид титана функционирует в интумесцентной системе как каталитически активный агент, представляющий свою высокоразвитую поверхность для снижения энергии активации морфологической перестройки пентаэритрита с его последующим превращением в альдегиды, которые затем реагирует с меламином с образованием каркасной полимерно-олигомерной смолы, вспенивающейся и отверждающейся в результате разложения полифосфата аммония

Гидроксид магния при нагревании выделяет при разложении воду, причем эндотермическая реакция способствует охлаждению и снижению газообмена на поверхности материала.

Для придания биозащитных свойств в состав №4 (свойства материала и покрытия представлены в таблице 2) вводили биоцид Неомид 215 на основе 4,5-дихлор-октил-4-изотиазолин-3-он и Acticide MBS 3, представляющий собой синергетическую комбинацию защищенных фунгицидов/альгицидов, обладающий высокой стабильностью в щелочных рН, к УФ-излучению и вымыванию. Биоциды вводили в состав в количестве 0,1–1,0%.

Таблица 2 – Свойства лакокрасочного материала и покрытия

Наименование показателя	Характеристика
1. Внешний вид покрытия	матовое
2. Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	48,01
3. pH краски	8-9
4. Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2)°С, ч, не более	1
5. Укрывистость, г/м ²	111,72
6. Адгезия, МПа, не менее	1
7. Стойкость плёнки к статическому воздействию воды при температуре (20±2)°С, ч, не менее	24
8. Влапоглощение, %	15,8
9. Группа огнезащитной эффективности / потеря массы образца, %	II класс / 11,6
10. Грибостойкость по ГОСТ 9.050, балл, метод 1	0
метод 2	0

Минимальные ингибирующие концентрации биоцидов определяли, используя экспресс-методику «Агарова сетка» [1].

Полное ингибирование роста гриба было отмечено у образцов, содержащих 0,8% Неомид 215 и 0,6% Acticide MBS.

Необходимо отметить, что грибостойкость покрытия в виде свободной пленки и на окрашенной деревянной поверхности одинаковая. Это говорит о том, что уровень объемной концентрации пигментов и наполнителей достаточен для нивелирования влияния древесины.

Введенные биоцидные добавки не повлияли на свойства лакокрасочного материала и покрытия на его основе

ЛИТЕРАТУРА

1. Гончарова И. А., Мицкевич А. Г., Ровбель Н. М. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов // Успехи медицинской микологии: материалы III Всероссийского конгресса по медицинской микологии, Москва, 24–25 марта 2005 г.: в 9 т. М.: Национальная академия микологии, 2005. Т. 5. С. 61–63.

Р.Р. Варисова, канд. техн. наук, доц.
(ИХТИ ФГБОУ ВО «УГНТУ»),
г. Стерлитамак, Российская Федерация)

ПОЛУЧЕНИЕ КАУЧУКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Каучук имеет важное народнохозяйственное и стратегическое значение. По масштабам производства он стоит на уровне таких важнейших и широко используемых в народном хозяйстве материалов, как, например, цветные металлы.

Каучуки – продукты полимеризации диеновых углеводородов с сопряжёнными двойными связями.

Натуральный каучук – продукт полимеризации изопрена, который содержится в млечном соке некоторых тропических растений.

Наличие двойных связей в макромолекулах каучуков обуславливает возможность существования цис- и транс-форм структурных звеньев их макромолекул. Цис-форма по сравнению с транс-формой обладает большей эластичностью.

В настоящее время получают в большом объёме различные синтетические каучуки, используя для этого реакции полимеризации и сополимеризации [1].

В настоящее время объём производства синтетических каучуков превосходит объём производства натурального каучука. Каучуки главным образом применяют в производстве резинотехнических изделий, шин, обуви, электроизоляции.

Можно выделить такие виды искусственного каучука: изопрен, неопрен, бутадиеновый, бутадиен-метилстирольный, бутилкаучук, этилен-пропиленовый, бутадиен-нитрильный, хлоропреновый, силоксановый, фторкаучуки, тиоколы.

К важнейшим свойствам каучука относятся эластичность, водо- и газонепроницаемость, ремонтпригодность, электроизоляционные свойства, низкая теплопроводность, гасит вибрации, минимальный коэффициент скольжения.

В первую очередь каучуки добавляются в различные материалы при их производстве, чтобы сделать те более эластичными. Этот связующий компонент обволакивает наполнитель. После этого в случае необходимости готовое изделие можно растягивать. По завершении воздействия оно примет первоначальную форму. При этом такого не произойдет, если в состав также включено большое количество серы. Она блокирует эластичность каучука.

Для улучшения физико-механических свойств каучуки подвергают вулканизации – нагреванию с серой без доступа воздуха. Сущность вулканизации: заключается в «сшивке» макромолекул каучука по местам двойных связей мостиками из атомов серы. Продукты вулканизации каучука – резина и эбонит.

После смешения каучука с соответствующими ингредиентами и вулканизации получают резину, которая является материалом с весьма ценными техническими свойствами. Она обладает эластичностью в широком диапазоне температур, высоким сопротивлением истиранию, стойкостью по отношению к многократным деформациям, малой проницаемостью для воздуха и газов, хорошими диэлектрическими свойствами и др.

Именно каучук придает резине наиболее важные и уникальные технические свойства, поэтому она и является своеобразным конструкционным материалом, определяющим возможности технического и экономического развития многих отраслей техники.

Промышленность синтетических каучуков в России выпускает в настоящее время синтетические каучуки различных видов, типов и марок, которые в зависимости от их свойств и областей применения можно подразделить на две группы: каучуки общего и специального назначения.

Каучуки общего назначения используются для производства шин и других массовых резиновых изделий, где от каучука не требуются специальные свойства, такие, как высокая маслостойкость, стойкость к воздействию высоких и низких температур (термостойкость, морозостойкость), стойкость к агрессивным средам и т.д. [2].

Основными каучуками общего назначения являются натрий–бутадиеновый, бутадиен–стирольные и бутадиен–метилстирольные, стереорегулярные цис-изопреновый и цис-бутадиеновый.

Каучуки специального назначения характеризуются одним или несколькими специфическими свойствами, делающими их пригодными для использования в специальных областях техники. К этой группе относятся масло-бензостойкие и полисульфидные; тепло-морозостойкие; силоксановые; тепло-агрессивостойкие; фторокаучуки, обладающие высокой газонепроницаемостью и химической стойкостью; уретановые каучуки, стойкие к истиранию и др.

Каучуки специального назначения и резины, получаемые на их основе, по физико-химическим свойствам, технологическим и механическим свойствам значительно отличаются от каучуков общего назначения; они различаются также по масштабам их производства и стоимости.

Некоторые каучуки, как, например, хлоропреновые, этиленпропиленовые и другие, по своим свойствам и областям применения могут считаться каучуками, как общего, так и специального назначения, поэтому отнесение каучуков к той или иной группе является условным.

Шинная, резинотехническая, электротехническая промышленности, машиностроение, судостроение, авиастроение, ракетостроение, радиотехническая, легкая, строительная промышленности являются потребителями разнообразных и многочисленных изделий, получаемых на основе каучука.

Наиболее крупным потребителем каучука является шинная промышленность. На производство шин расходуется более половины производимых синтетических каучуков общего назначения.

Синтетический каучук используется также для изготовления конвейерных лент, каучука, производство резиновой обуви, надувных лодок, прорезиненных тканей, изделий санитарии и гигиены, бытовых резиновых изделий, губчатых резин и т. д.

Синтетические каучуки используют в электротехнической (кабельной) промышленности для изготовления изоляции проводов и оболочек кабелей. Жидкие синтетические каучуки применяют для изготовления герметизирующих составов, клеев, антикоррозионных материалов и др.

Таким образом, промышленность синтетических каучуков в России в настоящее время удовлетворяет потребность всех отраслей хозяйства как по ассортименту, так и по качеству. Но вследствие сокращения потребления каучуков военно-промышленным комплексом на 60 процентов, многие предприятия по производству синтетических каучуков значительно сократили его производство [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмирджанов, Р. Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке / Р. Т. Эмирджанов. – М.: Химия, 1965. – 542 с.
2. Васильцов, Э. А. Аппараты для перемешивания жидких сред: Справочное пособие / Э.А. Васильцов. – Л.: Машиностроение, 1979. – 272 с.
3. Голубятников, В. А. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности / В. А. Голубятников. – М.: Химия, 1985. – 352 с.

Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, проф.;
А.В. Лешкевич, канд. техн. наук, ассист.;
Е.П. Усс, канд. техн. наук, доц.;
А.В. Турко, студ. (БГТУ, г. Минск);
О.В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой ГОСПиТБ;
А.А. Голякевич, асп.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

КОМПЛЕКСНЫЙ АКТИВАТОР ВУЛКАНИЗАЦИИ В СОСТАВЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В настоящее время в технологии эластомеров наблюдается устойчивая тенденция к расширению ассортимента ускорителей и активаторов вулканизации, потребность в которых постоянно возрастает в связи с увеличением объемов выпуска и номенклатуры резиновых изделий.

Известно [1], что выбор вулканизирующей группы является одним из ответственных этапов разработки рецептур резин, поскольку она определяет не только технические свойства готового изделия, но и важнейшие технологические характеристики резиновой смеси. В состав вулканизирующей группы для каучуков общего назначения входят активаторы вулканизации, которые обеспечивают формирование прочной вулканизационной структуры.

Самым распространенным активатором вулканизации в технологии резины является оксид цинка, который в ходе сшивания каучуков образует комплексы с другими компонентами вулканизирующей группы и участвует в создании действительных агентов вулканизации (ДАВ) оптимальной структуры [2–4].

В то же время возрастающие требования к качеству, экологическим, технико-экономическим показателям готовой продукции определяют тенденции, связанные с созданием ингредиентов с улучшенным комплексом показателей. Так, например, в мировой практике большую значимость имеют исследования по снижению содержания соединений цинка в резинотехнических изделиях для улучшения экологической обстановки. Поэтому технологии получения и использования компонентов, позволяющие сократить содержание оксида цинка в рецептурах резиновых смесей, получили широкое распространение.

Целью данной работы являлось исследование влияния нового комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка на технологические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-стирольного каучука.

В качестве объектов исследования использовались резиновые смеси, содержащие различные по составу и свойствам активаторы вулканизации (АВ) в виде сплава оксида цинка и стеариновой кислоты (СтК) в следующих соотношениях: 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 50:50. Технология получения данных компонентов была разработана в лаборатории ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий». Данные сплавы получали в реакторе при 100°С в течение 60 минут.

В качестве образца сравнения использовалась стандартная эластомерная композиция на основе каучука общего назначения СКС-30АРК, содержащая широко применяемые в промышленности оксид цинка (3,00 мас. ч.) и стеариновую кислоту (1,00 мас. ч.) (таблица 1). В исследуемых эластомерных композициях данные компоненты были заменены на АВ в дозировке 4,00 мас. ч.

Таблица 1 – Рецепт стандартной резиновой смеси на основе каучука СКС-30АРК

№ п/п	Наименование ингредиентов	Содержание, мас. ч.
1	Каучук СКС-30АРК	100,00
2	Стеариновая кислота	1,00
3	Цинковые белила БЦОМ	3,00
4	Сульфенамид Т (ТВБС)	1,00
5	Технический углерод N330	50,00
6	Сера техническая	1,75
Итого:		156,75

Определение вязкости по Муни резиновых смесей на ротационном вискозиметре MV2000 проводилось согласно ГОСТ Р 54552-2011 [5]. Исследование кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций осуществлялось по кривым, полученных на виброреометре ODR2000 в соответствии с ГОСТ 12535-84 [6]. Технологические свойства резиновых смесей с различными активаторами вулканизации представлены в таблице 2.

Установлено, что вязкость по Муни у исследуемых эластомерных композициях с АВ практически аналогична стандартной резиновой смеси. Так, данный показатель для резиновой смеси, содержащей АВ в соотношении ZnO:СтК=20:80 составляет 74,0 усл. ед. Муни, а для стандартного образца – 76,0 усл. ед. Муни.

Анализ вулканизационных характеристик показал, что минимальные крутящие моменты M_L , характеризующие вязкость смеси в присутствии АВ несколько ниже показателей стандартной резиновой смеси. Так, для всех исследуемых композиций данный показатель находится в пределах от 9,0 до 10,5 дН·м, а для смеси, содержащей в

своем составе промышленные активаторы вулканизации, минимальный крутящий момент равен 10,6 дН·м. Максимальные крутящие моменты M_H , связанные с жесткостью вулканизата, у исследуемых эластомерных композициях при содержании оксида цинка в АВ 30–50% мас. выше (до 5,0%), чем у стандартного образца.

Таблица 2 – Технологические свойства эластомерных композиций при варьировании соотношения «ZnO:СтК»

Наименование показателей	Стандартный	Исследуемые комплексные активаторы вулканизации, соотношение «ZnO:СтК»							
		10 : 90	15 : 85	20 : 80	25 : 75	30 : 70	35 : 65	40 : 60	50 : 50
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	76	71	72	74	74	74	74	76	75
Вулканизационные характеристики:									
M_L , дН·м	10,6	9,3	9,5	9,5	9,0	10,0	9,8	10,5	10,1
M_H , дН·м	33,8	31,0	30,3	33,5	33,4	34,4	34,5	35,5	33,9
t_{s2} , мин	2,6	3,0	2,7	2,7	2,8	2,7	2,6	2,4	2,8
$t_{c(90)}$, мин	24,0	23,0	21,1	20,1	21,5	22,5	21,0	20,9	21,3
R_v , дН·м/мин	4,7	5,9	6,5	5,7	5,5	5,1	5,0	5,4	5,1

Примечание: M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{s2} – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН·м, мин; $t_{c(90)}$ – оптимальное время вулканизации, мин; R_v – показатель скорости вулканизации, дН·м/мин.

Использование АВ во всех соотношениях ZnO:СтК обеспечивает сокращение времени достижения оптимальной степени вулканизации на 4,2–16,3%. При этом, наибольшее снижение наблюдается при соотношении ZnO:СтК=20:80. Следует отметить, что при использовании АВ скорость вулканизации образцов (R_v) на 6,4–38,3% выше по сравнению со стандартной резиновой смесью.

Таким образом установлено, что замена широко применяющихся в промышленности активаторов вулканизации на новые исследуемые комплексные активаторы вулканизации, представляющие собой сплав оксида цинка и стеариновой кислоты в соотношении 15:85 и 20:80, обеспечивает наилучший комплекс технологических свойств, так как полученные резиновые смеси характеризуются меньшим (на 8,3–12,6%) временем достижения оптимальной степени вулканизации и большей (на 21,3–38,3%) скоростью данного процесса, по сравнению со стандартной эластомерной композицией.

Следует отметить, что частичное снижение оксида цинка в составе активаторов вулканизации позволяет не только снизить вредное воздействие на окружающую среду, но и уменьшить энергозатраты на

получение и переработку резиновых смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М. Каучуки и рецептуры эластомерных композиций [Электронный ресурс]. Часть 2. – Волжский : Волгоградский государственный технический университет, 2017. – 210 с.
2. Maciejewska M., Sowińska A., Kucharska J. Organic zinc salts as pro-ecological activators for sulfur vulcanization of styrene-butadiene rubber //Polymers. – 2019. – Т. 11. – №. 10. – С. 1723.
3. Mostoni S. et al. Zinc-based curing activators: new trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process //Catalysts. – 2019. – Т. 9. – №. 8. – С. 664.
4. Sugimoto H., Ashiura M. Rubber composition for tire and pneumatic tire : пат. 10450454 США. – 2019.
5. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни : ГОСТ Р 54552–2011 ; введ. 29.11.2001. – М. : Стандартинформ, 2013. – 9 с.
6. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре : ГОСТ 12535-84. – Взамен ГОСТ 12535-67; введ. 01.06.86. – М. : Изд-во стандартов, 1985. – 33 с.

УДК 661.715

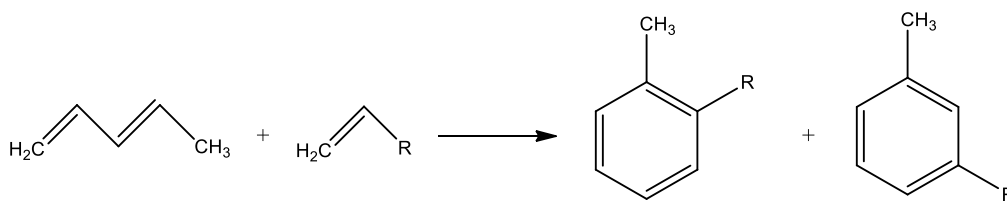
А.С. Минибаев, ассист.

(ИХТИ ФБГОУ ВО «УГНТУ», г. Стерлитамак, Российская Федерация)

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ 4-ХЛОР-2-ПЕНТЕНА

При производстве изопрена в Российской Федерации образуется в качестве побочного продукта десятки тысяч тонн пиперилена(1,3-пентадиена), который, в отличие от других короткоцепных сопряженных диенов, не находят квалифицированного применения. Между тем, сопряженная диеновая структура пиперилена дает широкие возможности для синтеза на его основе различного класса органических соединений, представляющих, в том числе и практический интерес [1, 2]. Например, благодаря тому что пиперилен является простейшим несимметричным 1,3-диеном, он широко используется в качестве модельного соединения в диеновом синтезе Дильса-Альдера.

Реакция может привести к разным региоизомерам [2].



Пиперилен используется также для синтеза природных соединений и их аналогов сесквитерпенов [3], антибиотиков [4]. Он также успешно димеризуется, гидровинилируется этиленом с образованием 1,4-гептадиена и 3-метилгексадиена [5,6]. Аллилирование альдегидов пипериленом приводит к спиртам, которые являются полезными синтонами в органическом синтезе [7]. Используя пиперилен, можно прийти к диолам, эфирам, эпоксидам, аминам. Гидрохлорирование пиперилена приводит к 4-хлор-2-пентену (ХП), содержащему аллильный хлор и являющимся перспективным алкилирующим агентом. Например, ароматические амины алкилируются ХП как по азоту, так и по ароматическому ядру [3]. Среди соединений, синтезированных с участием ХП, имеются вещества, обладающие свойствами бактерицидов [4], ингибиторов коррозии [3], местноанестезирующих средств [5]. Есть все основания полагать, что в скорейшем времени ХП будет иметь спрос не только в лабораторных масштабах.

Анализ литературных данных [6] и наши лабораторные исследования показали, что наиболее технологичным способом гидрохлорирования пиперилена является его реакция с соляной кислотой при комнатной температуре (рисунок 1).

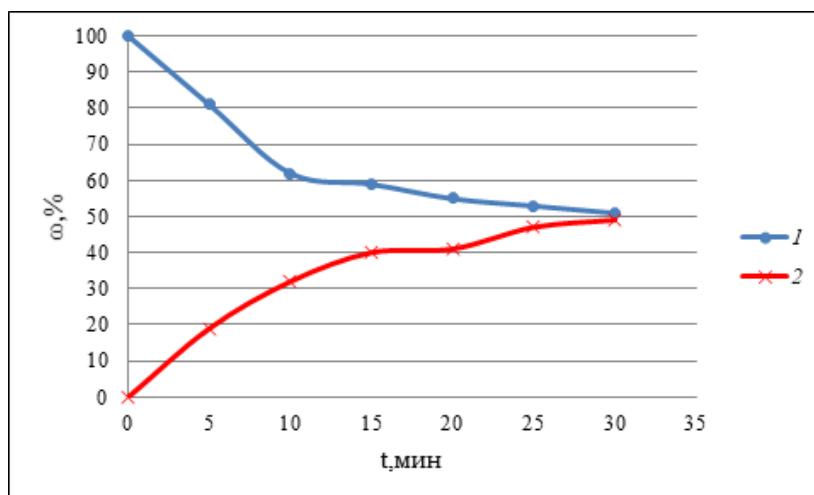
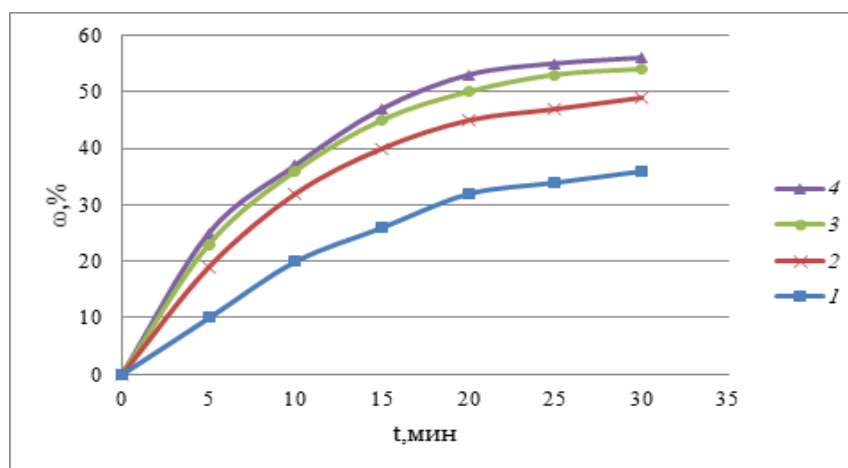


Рисунок 1 – Кривые расходования пиперилена и накопления ХП. Мольное соотношение пиперилен : HCl 1 : 1,15, температура 20°C

На начальной стадии процесс протекает достаточно быстро, конверсия пиперилена за 15 минут достигает 40%. Сильное замедление реакции в дальнейшем объясняется накоплением в реакционной

смеси цис-пиперилена, который в отличие от транс-изомера, реагирует с соляной кислотой в этих условиях в несколько раз медленнее.

Оптимальным соотношением $C_5H_8:HCl$ можно считать 1:1,15 (моль), так как дальнейшее увеличение избытка HCl не приводит к существенному ускорению реакции (рисунок 2).



1-1:1; 2-1:1,5; 3-1,3; 4-1:1,5

Рисунок 2 – Кривые накопления ХП при различных соотношениях $C_5H_8:HCl$ (моль)

Следует отметить, что даже при гидрохлорировании в течение 8 часов не удастся достичь полной конверсии пиперилена, поэтому целесообразно заканчивать реакцию через 15 минут, а непрореагировавший C_5H_8 возвращать в реактор.

Если в исходном пиперилене соотношение цис-транс-изомеров составляло 40:60, то через 15 минут оно изменилось и стало 60:40, а еще через оно превысило 75:25. Поэтому перед возвратом на повторное гидрохлорирование осуществили изомеризацию цис-пиперилена в транс- кипячением с йодом по известной методике [6]. Это позволило добиться полной конверсии пиперилена и минимизировать отходы. Отработанный раствор HCl с массовой долей 22-23% тоже можно направить для повторного гидрохлорирования. При необходимости можно добавить к нему свежую кислоту или, если есть такая возможность, насытить его газообразным HCl . Таким образом, в результате проведенных исследований были выявлены оптимальные параметры и условия проведения процесса гидрохлорирования пиперилена.

На основе экспериментальных данных составлена блок-схема технологического процесса получения 4-хлор-2-пентена, представленная на рисунке 3. Предложенная блок-схема и результаты исследований по определению оптимальных параметров процесса могут быть положены в основу при разработке промышленной технологии получения 4-хлор-2-пентена.

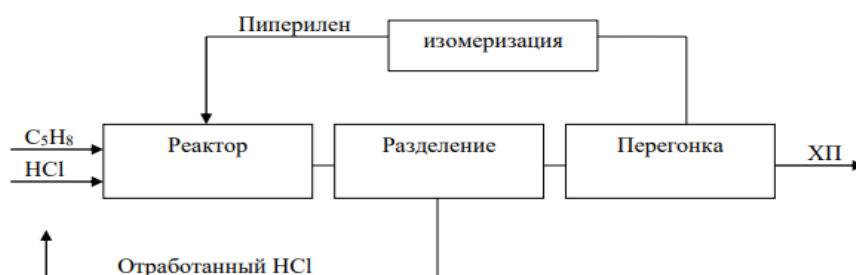


Рисунок 3 – Блок-схема технологического процесса получения 4-хлор-2-пентена

Экспериментальная часть. Для гидрохлорирования пиперилена в лабораторных условиях использовали соляную кислоту марки хч с массовой долей 36,5%. Пиперилен с производства изопрена ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак) перегоняли непосредственно перед реакцией. Контроль за ходом реакции осуществляли хроматографическим методом (хроматограф Цвет-500, детектор по теплопроводности, колонка 1.2 м, SE-30 на хроматоке N-AW).

Методика гидрохлорирования пиперилена. В реактор помещали 50 мл (34 г, 0.5 моль) пиперилена и расчетное количество соляной кислоты. Перемешивали на магнитной мешалке, отбирая в ходе реакции пробы для анализа. После реакции органическую фазу отделяли, промывали 3%-ным раствором соды, затем водой и сушили C_nCl_2 . Продукт выделяли перегонкой, отбирая фракцию 95-100°C. Головной погон с содержанием ХП до 10% использовали для повторного гидрохлорирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. А., Генусов М. Л. Пиперилен // Успехи химии. 1955. Т. 24. № 2. С. 221–236.
2. Behr A., Norbert P. Piperilene – A Versatile Basic Chemical in Catalysis // ChemCatChem. 2014. V. 6. № 2. P. 412–428.
3. Абдрахманов И. Б., Мустафин А. Г., Шарафутдинов В. М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2014. 168 с.
4. Синтез четвертичных аммонийных солей и исследование их активности в качестве ингибиторов микробиологической коррозии нефтепромыслового оборудования / Е. В. Нафикова [и др.] // Башкирский хим. журнал. 2012. Т. 19. № 3. С. 17–21.
5. Синтез и местноанестезирующая активность α -амино-2-(2-циклопентенил)ацетанилидов / Р.Р. Гатауллин [и др.] // Хим.-фарм. журнал. 2000. № 2. С. 18–21.
6. Frank R. L., Emmick R. D., Johnson R. S. Cis- and trans-

Piperylene // Journal of the American Chemical Society. 1947. V. 69. P. 2313–2317.

7. Левашева В. И., Мудрик Т. П. Синтез реагентов для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий при нефтедобыче // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 4. С. 311–314.

УДК 661.77

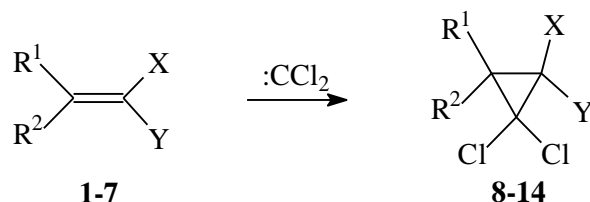
Е.В. Мальцева, ассист.

(ИХТИ ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Стерлитамак, Российская Федерация)

РЕАКЦИИ [2+1] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИХЛОРКАРБЕНОВ К ПОЛИХЛОР-, БРОМАЛКЕНАМ

Функционально замещенные *гем*-дигалогенциклопропаны представляют значительный интерес в качестве биологически активных соединений, промежуточных продуктов в органической химии.

Синтез модельных объектов – полигалогенциклопропанов – осуществляли дихлоркарбенированием соответствующих моно- и дигалогеналкенов (1-хлор-3-метилбутен-2 **1**, *цис*-1,4-дихлорбутен-2 **2**, 3-хлорбутен-1 **3**, α -бромстирол **4**, 1,1-дихлорнонен **5**, β,β -дихлорстирол **6** и α -метил- β,β -дихлорстирол **7**) в условиях межфазного катализа (хлороформ – 50%-ный водный раствор NaOH, межфазный катализатор – катамин АБ). Следует отметить, что 1,1-дихлоролефины **5-7** были получены по реакции олефинирования В. Г. Ненайденко [1].



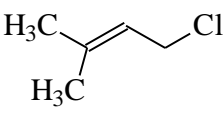
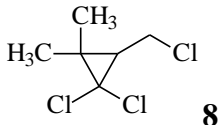
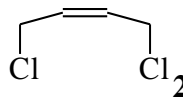
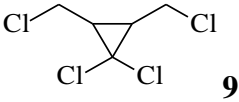
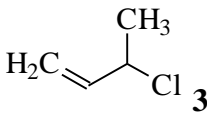
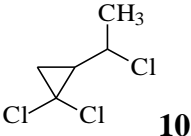
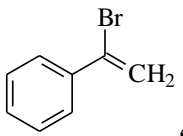
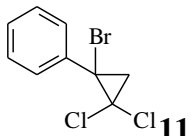
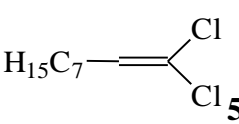
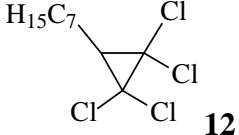
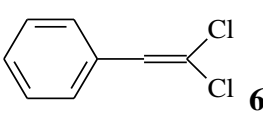
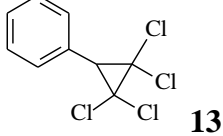
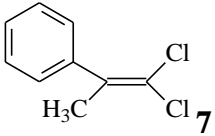
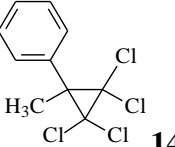
$R^1 = CH_2Cl, R^2 = H, X = Y = CH_3$ (**1, 8**); $R^1 = X = CH_2Cl, R^2 = Y = \textit{цис}\text{-}H$ (**2, 9**); $R^1 = CH(CH_3)Cl, R^2 = X = Y = H$ (**3, 10**); $R^1 = Ph, R^2 = Br, X = Y = H$ (**4, 11**); $R^1 = n\text{-}C_7H_{15}, R^2 = H, X = Y = Cl$ (**5, 12**); $R^1 = Ph, R^2 = H, X = Y = Cl$ (**6, 13**); $R^1 = Ph, R^2 = CH_3, X = Y = Cl$ (**7, 14**).

Установлено, что дихлоркарбенирование олефинов **1, 3** происходит быстрее, чем *цис*-1,4-дихлорбутена-2 **2**. Так, *гем*-дихлорциклопропаны **8, 10** получены с выходом более 90% за 2 ч при температуре 15–20°C, тогда как аналогичный выход продукта хлоралкена **2** достигается за 12 ч при более высокой температуре ($T = 40\text{--}45^\circ C$) (таблица 1) [2].

Из данных таблицы 1 следует, что выход 1,1,2,2-тетрахлор-3-гептилциклопропана **12** из олефина **5** в изученных условиях практически количественный, тогда как 1,1,2,2-тетрахлорциклопропан **13** был

обнаружен в реакционной массе через 15 ч с выходом 20%. Присутствие метильного заместителя в α -положении (соединение 7) выход соответствующего циклопропана 14 не увеличило. Следует отметить, что в литературе имеются сведения, согласно которым β,β -дихлорстиролб в реакции с дихлоркарбеном, генерируемым из хлороформа и 50%-ного водного раствора NaOH в присутствии ТЭБАХ, инертен [3].

Таблица 1 – Взаимодействие полигалогенолефинов 1-7 с дихлоркарбеном (условия: 0,0025 моль алкена 1-7, 8 г 50%-ного водного раствора NaOH, 7.5 мл CHCl₃, 0,005 г катамина АБ, T = 40–45°C)

Исходное соединение	Продукт реакции	Время, ч	Выход, %
 1	 8	2*	95
 2	 9	12	92
 3	 10	2*	92
 4	 11	2	97
 5	 12	12	9898
 6	 13	1512	2020
		1**	20
 7	 14	1512	1818

Примечание.* T = 15-20°C; ** МВИ, 120 Вт

Для интенсификации процесса [2+1] циклоприсоединения полигалогенолефинов нами было использовано микроволновое излучение (МВИ), которое, как известно, позволяет существенно стимулировать превращения и повышать селективность образования продуктов [4, 5]. Так, микроволновое облучение (Sanyo EM-S1073W, 120 Вт) реакции

дихлоркарбенирования β,β -дихлорстирола **6** позволило сократить время реакции до 1 ч и получить соответствующий полихлорциклопропан **13** с выходом 20% (таблица 1).

Таблица 2 – Относительная активность олефинов в реакциях дихлоркарбенирования (условия: по 0,0025 моль алкенов 1, 3, 5-7, 15, 16, 16 г 50%-ного водного раствора NaOH, 15 мл CHCl_3 , 0.01 г катамина АБ, $T = 40-45^\circ\text{C}$, $\tau = 0.1$ ч)

Исходные соединения		Продукты реакции		A/B
A	B			
<p>3</p>	<p>1</p>	<p>10</p>	<p>8</p>	1/3
<p>5</p>	<p>15</p>	<p>2</p>	<p>17</p>	1/4
<p>6</p>	<p>16</p>	<p>3</p>	<p>8</p>	1/20
<p>7</p>	<p>6</p>	<p>14</p>	<p>13</p>	1/1.5

Методом конкурентных реакций оценена относительная активность полихлоролефинов 1, 3, 5-7 в реакциях с дихлоркарбеном. Определение относительной реакционной способности олефинов 1, 3, 5-7 в реакции дихлоркарбенирования изучали по накоплению конечных продуктов при конверсии исходных реагентов не более 30%.

Так, установлено, что благодаря наличию двух концевых метильных заместителей при двойной связи олефин **1** активнее в 3 раза 3-хлорбутена-1 **3** (таблица 2). 1,1-Дихлоралкен **5** в 4 раза менее активен, чем нонен **15**, тогда как β,β -дихлорстирол **6** более чем на порядок уступает в активности стиrolу **16**. Этот результат хорошо объясняется известными представлениями о том, что рост активности олефина связан с эффектом стабилизации заместителями при двойной связи положительного заряда, возникающего при подходе дихлоркарбена [6].

Полигалогенциклопропаны 8-14 были выделены из реакционной массы вакуумной перегонкой и охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрии. Специфический распад под действием ЭУ имеют 1,1,2,2-тетрахлорциклопропаны 12-14. Так, обнаружено первичное элиминирование частицы : CCl_2 , образующиеся при этом ионы имеют максимальную интенсивность в масс-спектрах полихлорциклопропанов ароматического ряда ($m/z = 172/174/176$ ($\text{I}_{\text{отн}} = 100/63/10\%$) в случае соединения 13 и $m/z = 186/188/190$ ($\text{I}_{\text{отн}} = 80/46/10\%$) в случае 14).

Таким образом, в результате проведенных исследований подобраны оптимальные условия для синтеза полигалогенциклопропанов, определена относительная активность полихлоролефинов в реакции [2+1] циклоприсоединения дихлоркарбена.

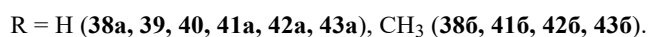
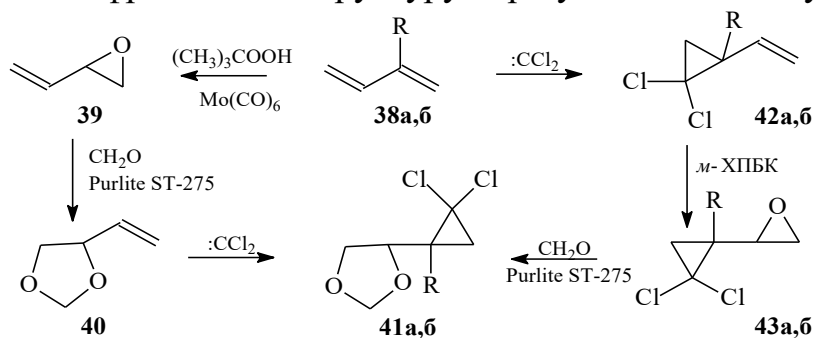
ЛИТЕРАТУРА

1. Ненайденко В. Г., Шагин А. В., Музалевский В. М., Баленкова Е. С. Новый метод синтеза алифатических дихлоралкенов // Известия АН, Серия химическая. – 2004 – Т. 53. – С. 2647–2649.
2. Аминова Э. К., Борисов Н. И., Мусавирова Л. Р., Казакова А. Н., Злотский С. С. Реакции 1,1-дихлоролефинов с дихлоркарбенами // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т.19. – №4. – С. 191–193.
3. Костиков Р. Р., Дрыгайлова Е. А., Головкина Е. А., Комендатов А. М., Молчанов А. П. О реакционной способности двойной связи алкокси- и галогензамещенных стиролов по отношению к дихлоркарбену // Журнал органической химии. – 1987. – Т. 23, №10. – С. 2170–2174.
4. Васильева Р. Л. Синтез 4-карбалкокси-1,3-диоксоланов на основе глицидных эфиров/Хим.-металлург. ин-т АН Каз. ССР. Караганда 7 с. Рукопись деп. в ВИНТИ. 16.12.80. №5314-80. – РЖХим. – 1981. 14ж152. Деп.
5. Fedke M., Taizer W., Pospiech D., Wintzen T. Zur Reaction von glycid -ethernmitketonen // Z. Chem. – 1985. – V. 25. – №3. – P. 107–108.
6. Зефилов Н. С., Казимирчик И. В., Лукин К. А. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. – М.: Наука, 1985. – 135 с.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-(ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПИЛ)-1,3-ДИОКСОЛАНОВ

Полифункциональные циклические ацетали обладают широким спектром физиологической активности и представляют значительный интерес как промежуточные продукты тонкого органического синтеза, растворители, компоненты лакокрасочных материалов [1, 2]. Подобными свойствами также обладают различные замещенные циклопропаны [3]. Сочетание этих фрагментов в одной молекуле позволяет ожидать у целевых продуктов высокой биологической активности и других ценных свойств.

На примере доступного 1,3-бутадиена **38a** – проведено экспериментальное сравнение двух разных подходов к введению карбо- и гетероциклического фрагмента в структуру образующейся молекулы [4].



Первое направление включает селективное эпоксидирование диена **38a** с образованием винилоксирана **39**, перевод последнего в 4-винил-1,3-диоксалан **40**, который дихлоркарбенируется в целевое соединение **41a**.

Альтернативный способ включает на первой стадии монокарбенирование диена **38a** до соответствующего винилпроизводного **42a**. Последний переводится в соответствующий эпоксид **43a**, который в результате конденсации с формальдегидом дает целевой продукт **41a**.

По первой схеме винилоксиран **39** в соответствии с данными [5] получается при моноэпоксидировании диена **38a** *прет*-бутилгидропероксидом в присутствии Mo(CO)₆ с выходом 60–70%. Винилпроизводное **39** взаимодействует с дихлоркарбенами крайне неселективно [6], поэтому мы перевели его с количественным выходом в 4-винил-1,3-диоксалан **40** конденсацией с формальдегидом. Полученное соединение **40** подвергли дихлоркарбенированию в условиях межфазного катализа, при этом выход целевого продукта **41a** составил 88–92%.

По альтернативному варианту монокарбенирование диена **38a**,

согласно результатам работы Е.А. Клеттер [7], приводит к образованию винил-гем-дихлорциклопропана **42a** с выходом 92%. Последний нами был селективно окислен *мета*-хлорпербензойной кислотой (м-ХПБК) до 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксирана **43a** с выходом 98%.

Тогда как, конденсация эпоксида **43a** с формальдегидом позволила получить целевое соединение **41a** с выходом не менее 95%. Сравнение эффективности данных подходов к получению соединения **41a** позволяет заключить, что второй метод более эффективен так, как дает возможность синтезировать молекулы, содержащие карбо- и гетероциклический фрагменты, с общим выходом на трех стадиях до 93%, тогда как выход данного продукта по первому пути составляет не более 78% на взятый диен **38a**. Дополнительным преимуществом второго способа является возможность получения из изопрена **386a**-(гем-дихлор-1-метилцикло-пропил)-1,3-диоксолана **41b**. Образование целевого соединения **41b** через эпоксидирование диена **38b** крайне затруднительно, поскольку эта стадия протекает неселективно, и разделение образующихся по замещенной и незамещенной двойной связи изомерных эпоксидов достаточно сложно [4]. По выбранному нами способу выход соединения **41b** на взятый изопрен **38b** составил 90%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богомазова А. А., Михайлова Н. Н., Злотский С. С. Современная химия циклических ацеталей. Получение, реакции, свойства. – Саарбрюккен: LAP LAMBERT AcademicPublishingGmbH&Co. KG, 2011. – 87 с.
2. Рахманкулов Д. Л., Караханов Р. А., Злотский С. С., Кантор Е. А., Имашев У. Б., Сыркин А. М. Итоги науки и техники. Технология органических веществ. М.: ВИНТИ, 1979, Т. 5. – 280 с.
3. Fedoryński M. Syntheses of gem-dihalocyclopropanes and their use in organic synthesis // Chem. Rev. – 2003. – V. 103. – № 4. – P. 1099–1132.
4. Аминова Э. К., Злотский С. С., Казакова А. Н., Проскурнина М. В. Синтез циклический ацеталей, содержащих гемдихлорциклопропановый фрагмент // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2013 – Т. 56. – № 6. – С. 11–13.
5. Толстикова Г. А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976. – 200 с.
6. Parham W. E., Schweizer E. E. Improved synthesis of dichlorocarbene from ethyl trichloroacetate. // J. Org. Chem. – 1959. – V. 24. – P. 1733–1735.
7. Хамидуллина А. Р., Брусенцова Е. А., Злотский С. С. Акилирование бензола и толуола винил-гем-дихлорциклопропанами // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2008. – Т. 51. – № 9. – С. 106–107

ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучена возможность использования некоторых синтезированных соединений в качестве биоактивных препаратов. Испытания химических соединений **8, 10, 24б, 26б** на гербицидную активность проводили в лаборатории препаративных форм биологических испытаний ГБУ «Научно-исследовательский технологический институт гербицидов и регуляторов роста растений».

Для приготовления препаративной формы образцов соединений **8, 10, 24б, 26б** использовали ароматический растворитель нефрас А 150/330, в качестве поверхностно-активного вещества – оксиэтилированный изонилфенол – неол АФ9-12. Все образцы препаратов были приготовлены в форме эмульгирующихся концентратов, которые хорошо удовлетворяют требованиям, предъявляемым к эмульгирующимся концентратам пестицидов.

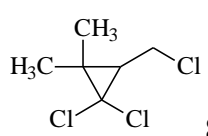
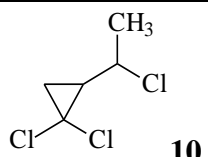
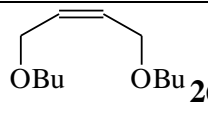
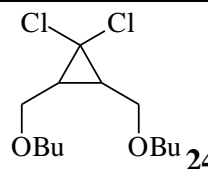
Оценку гербицидной активности концентратов проводили в лабораторных условиях на проростках двудольных (горох) и однодольных (пшеница) растений, которые помещали в чашки Петри, содержащие водные эмульсии препаратов с концентрацией действующих веществ 5 мг/л и 10 мг/л (50 кг/га и 100 кг/га) для гороха и 50 мг/л и 100 мг/л для пшеницы.

В качестве эталона использовали известный гербицид Октапон-экстра, который зарегистрирован и включен в список пестицидов, разрешенных для применения на территории РФ [1]. Чашки Петри выдерживали в термостате в течение 3 суток при температуре 24–25°C, после чего измеряли длину и определяли вес проростков. Степень ингибирования роста и массы определяли в % по отношению к контролю (вариант без химических препаратов). Повторность опытов – трехкратная (таблица 1).

Анализ полученных данных показывает, что синтезированные соединения проявляют умеренную гербицидную активность на проростках двудольных и однодольных растений, тогда как результаты препаратов 10, 24б и 26б по степени подавления роста гороха приближают к эталону. Также отмечена ростостимулирующая активность (ингибирование со знаком плюс) в отношении массы побегов проростков гороха для образца 8, что представляет интерес для его применения в качестве регулятора роста растений.

Большинство из полученных соединений является потенциальными биологически активными веществами, аналоги которых находят широкое применение в области фармацевтики [2].

Таблица 1 – Результаты первичного скрининга соединений 8, 10, 24б, 26б

Препарат	Концентрация, мг/л	Горох		Пшеница	
		Средняя длина побега, мм (% ингибирования)	Средняя масса побега, г (% ингибирования)	Средняя длина побега, мм (% ингибирования)	Средняя масса побега, г (% ингибирования)
Контроль	–	30.9 (–)	0.48 (–)	104.5 (–)	0.19 (–)
	–	37.0* (–)	0.55* (–)	–	–
 8	5	23.8 (23.0)	0.54 (+13)	–	–
	10	22.2 (28.2)	0.52 (+8)	–	–
	50	–	–	44.9 (34)	0.11 (18)
	100	–	–	33.9 (41)	0.10 (23)
 10	5	26.6 (14)	0.45 (6)	–	–
	10	18.5 (40)	0.49 (+4)	–	–
	50	–	–	74.6 (28)	0.15 (23)
	100	–	–	71.9 (31)	0.13 (32)
 26	50	22.0* (41)	0.5* (9)	33.6 (46)	0.08 (32)
	100	20.0* (46)	0.48* (13)	33.1 (47)	0.09 (23)
 24	50	22.4* (40)	0.52* (6)	47.3 (24)	0.09 (19)
	100	16.8* (55)	0.49* (11)	33.6 (46)	0.05 (53)
Эталон – Октапон-экстра	5	15.6 (50)	0.52 (+9)	–	–
	10	10.5 (66)	0.47 (+1)	–	–
	50	11.6* (69)	0.46* (16)	31 (63)	0.04 (64)
	100	9.6* (74)	0.44* (20)	21 (76)	0.03 (73)

Примечание. *Опыты с концентрацией действующих веществ 50 кг/га и 100 кг/га

Для комплексного исследования физиологической активности синтезированных соединений был осуществлен первичный скрининг с помощью компьютерной программы Prediction of Activity Spectra for Substances (PASS), разработанной в Научно-исследовательском институте биомедицинской химии РАМН и позволяющей прогнозировать более 3500 фармакологических эффектов и механизмов действия на основе структурной формулы химического соединения [3].

Таблица 2 – Прогнозируемая фармакологическая активность соединений согласно компьютерной программе PASS

Прогнозируемая активность	Вероятность, P _a / P _i										
	Соединение										
	12	20a	24b	27a	29b	31b	32a	33a	35a	36a	37a
Acylcarnitinehydrolaseinhibitor	0.889	0.626	0.780	0.525	–	0.779	0.780	0.774	0.708	–	–
Sugar-phosphataseinhibitor	0.879	0.700	0.894	0.798	0.896	0.602	0.736	0.567	0.792	0.762	0.822
IgA-specific serine endopeptidase inhibitor	0.858	0.561	0.831	0.527	0.795	0.561	0.659	0.764	0.740	0.761	0.776
Aspulvinonedimethylallyltransferase inhibitor	0.809	0.835	0.781	0.898	0.813	0.642	–	–	0.815	0.866	0.879
Acrocyliindropepsininhibitor	0.885	0.856	0.851	0.785	0.732	0.610	0.748	0.759	0.742	–	–
Phobicdisorderstre atment	0.860	0.732	0.876	0.759	0.840	0.780	0.878	0.800	0.827	0.841	0.867
Omptininhibitor	0.708	0.578	0.523	0.661	0.539	0.619	0.548	0.693	0.697	0.781	0.826
Antiseborrheic	0.765	0.823	0.625	0.738	–	0.820	–	–	0.668	0.707	0.755
Saccharopepsininhibitor	0.885	0.856	0.851	0.785	0.723	0.610	0.748	0.759	0.742	0.667	0,745
L- glutamateoxidaseinhibitor	0.583	–	–	0.604	–	–	–	–	0.560	0.692	0.785
Taurinedehydrogenaseinhibitor	0.869	0.569	0.507	0.714	0.570	0.731	0.580	0.563	0.708	0.827	0.863
Cardiovascularana leptic	0.752	0.567	0.487	–	–	0.813	–	–	–	–	–
Chymosininhibitor	–	0.856	0.851	–	–	0.610	0.748	0.759	0.742	0.667	0.745
Antineurotic	0.735	0.759	0.589	–	–	0.690	0.813	0.514	–	–	–

Согласно прогнозу программы PASS (таблица 2) данные вещества являются эффективными ингибиторами, которые способны замедлять протекание ферментативных реакций с вероятностью более 70%. Кроме того, практически все синтезируемые соединения, кроме **29b**, **32b** и **33a**, обладают антисеборейной активностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации. – М.: Минсельхоз России, 2011. – С. 224–397.
2. Машковский М. Д. Лекарственные средства: В 2 т. – М.: Новая волна. – 2002. – Т. 1. – С. 448.
3. Poroikov V., Filimonov D. PASS Online. – URL: <http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/index.php>. – Дата обращения: 16.08.2013.

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ

На сегодняшний день наиболее актуальными вопросами в сфере общественного производства являются проблемы утилизации отходов, улучшения экологии, и как следствие, создание безотходных технологий. Ежегодно из нефтехимического сырья производят более 150 видов пластиков и объемы их потребления постоянно растут. Разработан ряд способов утилизации полимерных отходов, начиная от захоронения, что является самым токсичным способом, сжигания, где образуются опасные для здоровья человека и окружающей среды соединения, до вторичной переработки, что является наиболее перспективным и активно развивающимся способом.

Для выбора наиболее оптимальной технологии переработки, полимерные отходы подразделяют на две большие группы: отходы производства и отходы потребления.

Отходы производства – это обычно бракованные изделия, облой и т.д. Данные отходы являются менее загрязненными, их можно легко измельчить до нужного размера. Отходы потребления – это в основном пластмассовые изделия, используемые в быту. Данные отходы являются наиболее загрязненными, а соответственно и сложнее перерабатываются [1]. Переработка отходов во вторичное сырье происходит на перерабатывающем производстве и включает следующие этапы: сортировка отходов смешанного типа; разделение смешанных отходов; мытье; измельчение отходов; сушка, грануляция. После предварительной подготовки вторичное полимерное сырье может быть использовано в качестве компонента композиционного материала, что значительно сократит расходы на производство и стоимость полученного материала в целом.

Примерами повторного использования полистирольных отходов являются изоляционные панели, упаковочные материалы, утепляющая обшивка труб и другие изделия, в которых оптимальным образом могут быть использованы хорошие термоизоляционные, шумопоглощающие и ударопрочные свойства вторичного полистирола. В ряде случаев структура перерабатываемого полистирола уплотняется за счет использования специальных переходных технологий, и полученный таким образом материал используется в областях применения кри-

сталлического полистирола. Наиболее интересное применение такого материала – производство профилей, ранее изготавливавшихся только из дерева (оконных рам, полов и т.д.). Подобные изделия наиболее эффективно производить на экструзионном оборудовании, с использованием многоручьевых экструзионных головок [2]. В этом случае свойства переработанного полистирола ничем не уступают свойствам древесины, а по показателям длительности жизненного цикла в естественных условиях даже превосходят его.

Структура производства и потребления многотоннажного непластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) не позволяет возвращать его в начало производственной цепи для вторичной переработки на предприятие-изготовитель. В связи с этим, происходит накопление отходов производства ПВХ-конструкций, что позволяет говорить о целесообразности использования их в производстве композита, как с экономической, так и экологической точек зрения. При вторичной переработке ПВХ возникает ряд трудностей: посторонние включения; термическая нестабильность материала; многокомпонентная структура большинства изделий из ПВХ; маленькие объемы сбора использованных изделий из ПВХ.

Разработана технология переработки отходов ПВХ в композиционный материал. Композиция состоит из 3% вспенивателя, 15% наполнителя (золы), 72% вторичного ПВХ. Материал получен методом плавления в специально разработанной пресс-форме, вспенен с учетом результатов математической модели. Образцы композита были подвергнуты различным испытаниям, в ходе которых было установлено, что материал безопасен, обладает лучшими физико-механическими свойствами, приемлемой химической стойкостью и водопоглощением. Полученный композит позволяет решить экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды отходами ПВХ и минеральных зольных отходов; рационально использовать вторичные ресурсы; уменьшить стоимость конечного продукта [3].

К композитам на основе полимерных отходов относятся древесно-наполненные полимерные композиционные материалы. Они производятся из отходов полимерной и деревообрабатывающей промышленности. Древесно-полимерный композитный материал (ДПКМ) – относительно новая, но отлично зарекомендовавшая себя разработка в области строительных материалов. К достоинствам ДПКМ относятся: экологичность (не имеет вредных примесей и добавок), внешний эстетичный вид, напоминающий натуральную древесину; низкое водопоглощение; высокая прочность при растяжении, сжатии и изгибе; огне-

стойкость; высокое сопротивление микробному воздействию; возможность вторичной переработки. ДПКМ пригоден к вторичной переработке и не теряет своих свойств в течение 3-4 циклов переработки. Основные компоненты ДПКМ – измельченная древесина и термопластичный полимер. Кроме того, в состав ДПКМ входят различного рода добавки для улучшения свойств композита. В древесно-полимерных композитах применимы только такие термопласты, которые могут перерабатываться при температурах ниже 200°C. Это ограничение обусловлено невысокой термостойкостью древесины, что до некоторой степени, сужает выбор полимеров, но не является абсолютным.

Разработан композиционный материал, в котором использовались вторичные полимеры: полиэтилен высокого давления, полипропилен. В качестве древесного наполнителя применялась древесная мука марки 180. Соотношение наполнителя и связующего вещества – 1:1. Содержание древесного наполнителя в количестве 50% необходимо и достаточно для сохранения механических свойств композиционного материала.

На первом этапе проводилась подготовка древесного наполнителя, заключающаяся в его измельчении до размеров древесной муки и сушке в термошкафу в течение 2 ч до влажности менее 1%, затем осуществлялось вальцевание с целью получения полуфабриката. Композиционный материал получили в смесительной камере экструдера. В процессе получения пластин температура по зонам составляла около 170°C. Результаты исследования свойств полученного материала показали, что ДПКМ обладает достаточно низким водопоглощением, что является преимуществом по сравнению с древесиной [4].

Так же авторами [5] предложен принципиально новый подход к использованию термопластов в композиционных материалах. Суть его состоит в том, что за счет предварительного измельчения термопласта удается получить композиционный материал с содержанием связующего не более 15–20% от массы абсолютно сухого наполнителя. В этом случае термопласт в композите играет роль клеевой прослойки, соединяющей твердые частички наполнителя в единый жесткий каркас. Полученный композиционный материал при использовании в качестве наполнителя древесины или другого растительного сырья по свойствам близок к древесно-стружечным плитам, но отличается экологической чистотой за счет отказа от применения синтетических связующих материалов. Такой подход позволяет применять в качестве связующего отходы термопластов, в том числе смешанные и загрязненные, без предварительной сортировки по видам и мойки. Этот

факт, а также малый расход термопласта, используемого в качестве связующего, позволяет получать плиты, имеющие меньшую по сравнению с древесно-стружечными плитами себестоимость при близких потребительских свойствах. Основными технологическими особенностями процесса изготовления таких композиционных материалов являются: ориентация на использование в качестве сырья различного вида отходов; использование в качестве связующего сухого мелкодисперсного термопласта; двухстадийное горячехолодное плоское прессование.

Разработана технология рециклинга почти на 100% определенных типов терморезистивных композитов, наполненных углеродным волокном. Новый метод включает замачивание композита в спиртовом растворителе, который медленно растворяет эпоксидную смолу матрицы. После растворения, углеродные волокна и эпоксидная смола могут быть разделены и использованы снова.

Таким образом, проблема утилизации полимерных отходов может быть в большей мере решена путем использования вторичного полимерного сырья для производства композиционных материалов на основе полимерной матрицы. Как показывают исследования, есть возможность добиться в таких материалах высоких механических и эксплуатационных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белобородова Т. Г. Оборудование для подготовки полимерных отходов к вторичной переработке: монография. – Стерлитамак: СФ БашГУ, 2014. 99 с.
2. Экструзионная головка для гранулирования измельченных вторичных полимеров: пат. RU 2350466 С2. № 2007119366/ А.К. Панов, Т.Г. Белобородова, В.С. Жернаков; заявл. 24.05.2007; опубл. 27.03.2009. Бюл. №12.
3. Ершова О. В., Чупрова Л. В. Получение композиционного материала на основе вторичного поливинилхлорида и техногенных минеральных отходов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 5-1. С. 9-12.
4. Абилова Г. К., Жаумитова Г. Б. Изучение влагопрочностных свойств древесно-наполненных полимерных композиционных материалов на основе вторичных полимерных отходов // Молодой ученый. 2016. №8.2. С. 58–60.
5. Шевляков А. А., Панферов В. И., Шевляков С. А., Маркин А. П. Производство композиционных материалов с использованием вторичных отходов в качестве исходного сырья // Лесной вестник. 2011. №5, С. 79–84.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ СПЕЦИФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Изменение тонкого поверхностного слоя полимера под действием плазмы включает не только образование новых функциональных групп, двойных связей и сшивок, но и конформационные изменения, например, изменение степени кристалличности. При этом в зависимости от условий обработки может наблюдаться как аморфизация, так и кристаллизация поверхностного слоя [1].

Так, обработка полимерного материала в плазме H_2 , N_2 , NH_3 незначительно увеличивает содержание аморфной фазы, в то время как действие кислородной плазмы приводит к возрастанию степени кристалличности. Обработка полимерной пленки в плазме чистого аргона приводит к кристаллизации, в то время как присутствие в плазмообразующем газе кислорода вызывает аморфизацию поверхностных слоев. Увеличение содержания кристаллической фазы может приводить к увеличению прочности полимерных волокон. При этом плазма не только по-разному воздействует на области полимеров, различающиеся кристалличностью и надмолекулярной структурой, но и может оказывать влияние на фазовые переходы в поверхностных слоях полимера.

Активные частицы плазмы могут вызывать химические реакции лишь в весьма тонких слоях полимера. Исключением, вероятно, может быть действие озона O_3 , который способен диффундировать на большие глубины. Положительные ионы бомбардируют поверхность с заметной кинетической энергией, приобретенной при прохождении электрического поля в приповерхностном слое. Молекулярные и атомарные частицы ответственны как за деструкцию (травление) поверхностных слоев полимера, так и за образование новых функциональных групп в поверхностном слое, и могут радикально менять поверхностные характеристики полимера. Объемные характеристики полимерного образца, как правило, остаются неизменными.

При наличии в газоразрядной плазме углеродсодержащих молекул на контактирующих с плазмой поверхностях образуется пленка, отличающаяся при соответствующем режиме процесса рядом полезных свойств, в том числе упрочняющая поверхность обрабатываемых материалов [2].

Основными механизмами процесса плазменной полимеризации можно считать следующие:

1. Адсорбционный механизм. Рассматривает в качестве основной стадии процесса адсорбцию осколочных молекул на поверхности. Адсорбированные молекулы диссоциируют под действием ионно-электронных ударов, а рекомбинация фрагментов ведет к росту полимерной цепи. К макромолекулам могут присоединяться и углеводородные ионы из объема.

2. Свободнорадикальный механизм. Предполагается, что инициирование происходит в результате диссоциации осколочных молекул в объеме. Развитие и обрыв цепи идут на поверхности по свободно – радикальному механизму.

3. Механизм, в котором используется представление о двух стадиях инициирования полимеризации. Первая - это генерация ионов и радикалов в плазме, вторая - создание центров роста в поверхностном слое образца, в основном при электрон-ионной рекомбинации, и рост пленки в реакциях присоединения углеводородных радикалов из газовой фазы к центрам роста. Одна из важных особенностей модели – представление о слое растущей пленки на поверхности образца, в котором происходят основные реакции [3].

Осаждение плазменного полимера на поверхность материалов является одним из наиболее эффективных и радикальных методов поверхностной модификации образцов.

Плазменная полимеризация представляет собой процесс, при котором активные частицы, участвующие в полимеризации, образуются в плазме в результате столкновений электронов с молекулами, атомами и радикалами рабочих газов [4]. Неудивительно при этом, что полимерные пленки могут быть синтезированы в плазме газов, обычная химическая полимеризация которых невозможна. Изменяя химический состав газов – «мономеров» и условия полимеризации, можно получить пленки с явно выраженными гидрофильными или гидрофобными свойствами, покрытия разной степени твердости без микропор или с сильно развитой пористой поверхностью.

Основными применениями плазменных полимеров являются:

- гидрофильные или гидрофобные покрытия металлов и диэлектриков;
- антикоррозионные покрытия металлов;
- пленки, служащие интерфейсом, обеспечивающим хорошую адгезию между материалом и последующими покрытиями.

Основными достоинствами плазменной полимеризации перед обычной химической являются возможность совмещения нескольких

технологических операций, таких как первичная очистка поверхности материалов, нанесение плазменного полимера и модификация поверхности полимера, на одной установке, и отсутствие жидких токсичных отходов.

На рисунке показана структура покрытий, полученных при различных условиях нанесения [5].

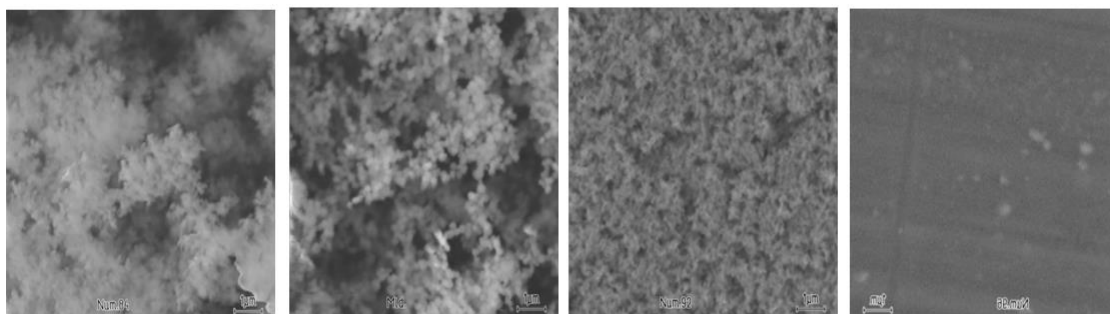


Рисунок – Структура покрытия в зависимости от условий его нанесения

В зависимости от ингредиентов, применяемых в процессе образования плазменного полимера, его свойства могут быть как гидрофильными, так и гидрофобными. Получаемые гидрофильные покрытия могут быть использованы для обработки теплообменного оборудования. Так, по результатам сравнительных испытаний, у обработанного экспериментального образца кондиционера сплит-систем с внутренним воздухообрабатывающим блоком (с модифицированным покрытием теплопередающих поверхностей) производительность по холоду выше на 38%, а потребляемая мощность вентилятора ниже на 25%, чем у серийного кондиционера сплит-систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. – М.: Мир, 1988. – 367с.
2. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. – М.: Химия, 1987. – 158с.
3. Брук М. А., Павлов С. А. Полимеризация на поверхности твердых тел. – М.: Химия, 1990. – 130с.
4. Вавилин К. В., Кралькина Е. А., Павлов В. Б. и др. Способ плазменного осаждения полимерных покрытий и установка для его осуществления // Патент РФ № 2382119.
5. Вавилин К. В., Кралькина Е. А., Павлов В. Б. Технология нанесения функциональных гидрофильных пленочных покрытий // VII Всероссийская конференция «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий», Казань, Россия, 4–7 ноября 2015.

Е.И. Кордикова, канд. техн. наук, доц.;
Г.Н. Дьякова, ассист., М.Г. Сырокваш, студ.;
Т.С. Ошмяна, студ. (БГТУ, г.Минск)

ВЛИЯНИЕ ТИПА И ПАРАМЕТРОВ ПОСТОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА НАПЕЧАТАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В отличие от аддитивного технологического процесса экструзии материала, в процессе фотополимеризации в ванне, когда процесс стереолитографии завершен, напечатанное изделие остается на рабочей платформе в «зеленом» состоянии. Деталь имеет конечную форму и вид, но реакция полимеризации не прошла до конца, следовательно, механические и термические свойства сформированы еще не полностью [1]. Дополнительное УФ-отверждение завершает полимеризацию и стабилизирует механические свойства, деталь достигает максимально возможной прочности и становится более стабильной. Параметры дополнительной засветки ультрафиолетом зависят от типа используемого фотополимера [1].

Для повышения прочности готовых изделий также проводят термическую обработку, в результате чего происходит изменение структуры и свойств материала, уменьшение внутренних напряжений, связанных с неравномерным отверждением слоев полимерного материала [2]. Термообработка проводится посредством нагрева и выдержки в печи в течение заданного периода времени при определенной температуре с последующим медленным и равномерным охлаждением до комнатной температуры.

Используя современные средства и методы, изучали влияние мощности, длительности УФ-излучения и продолжительность термообработки на свойства при растяжении напечатанных изделий из фотополимерного материала. Исследование проводили на примере инженерной высокотемпературной смолы *High Temp RS-F2-НТАМ-01* от *Formlabs* (США).

Определение основных физико-механических характеристик выполняли в соответствии с ASTM D638-10 на образцах рекомендованной формы и размеров.

Печать образцов осуществляли на принтере *Form 2* компании *Formlabs*, реализующем процесс лазерной стереолитографии, расположение образцов по отношению к направлению синтеза под углом 45°, температурой 34°C, толщиной слоя 0,1 мм. Очистку напечатанных образцов от остатков жидкой композиции производили в машине

FormWash с использованием изопропилового спирта в течении 15 минут, по завершению механически удаляли поддержки.

Определение основных показателей прочности и упругости при растяжении производили на испытательной машине *MTS Criterion 43* с автоматической записью диаграмм деформирования.

Влияние продолжительности доотверждения изучали на образцах, подверженных УФ-излучению мощностью 39 Вт в машине *FormCure* при температуре 60°C в течение 15, 30, 60 и 80 мин.

Увеличение продолжительности выдержки под воздействием ультрафиолетового излучения приводит к однозначному повышению прочностных и упругих показателей при растяжении по отношению к «зеленым» образцам. Увеличение показателя прочности и модуля упругости при выдержке 80 мин по сравнению с «зелеными» отпечатками составляет 72 и 170% соответственно.

Мощность УФ-излучения изменяли в диапазоне 36–48 Вт, при этом продолжительность выдержки составила 60 мин. Результаты эксперимента показывают максимум для упругой постоянной при мощности 39 Вт. Повышение мощности до 48 Вт приводит к снижению модуля упругости при растяжении на 12%. Прочность при растяжении при этом не изменяется. Таким образом, повышение мощности выше 39 Вт не целесообразно.

Основываясь на рекомендациях производителя определили режим термообработки напечатанных образцов и диапазон времени выдержки для изучения его влияния на механические характеристики [3]: температура нагрева 160°C, время выдержки 30, 60 и 90 мин.

Термообработке подвергались «зеленые» образцы и обработанные УФ-излучением в течение 60 мин. При тепловом воздействии на «зеленые» образцы происходит деформация вместе с поддержками и появляются трещины (рисунок).

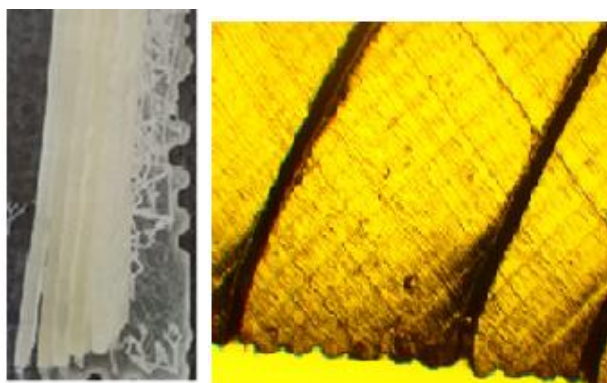


Рисунок – Трещины и сколы на «зеленых» образцах после термообработки

Результаты эксперимента показывают повышение прочности и

модуля упругости по отношению к УФ-обработанным образцам.

Установлено, что дополнительная обработка ультрафиолетом обязательна перед термообработкой в печи.

Таблица – Механические характеристики фотополимерных материалов

Определяемые показатели		Модуль упругости при растяжении, ГПа	Прочность при растяжении, МПа
Мощность УФ-излучения (Т = 60°С, t = 60 мин), Вт	36	2,30	29,41
	39	2,40	34,99
	48	2,11	34,54
Продолжительность УФ-обработки (Т = 60°С, мощность 39 Вт), мин	«Зеленый»	1,21	25,39
	15	1,66	29,02
	30	2,10	29,87
	60	2,40	34,99
	80	3,27	43,71
Продолжительность термообработки при Т = 160°С, мин	30	3,26	46,64
	60	3,39	37,17
	90	3,58	40,48

Результаты эксперимента позволяют сделать вывод о необходимости проведения постобработки напечатанных изделий из фотополимерных смол для повышения механических свойств и подобрать оптимальные параметры и последовательность постобработки по критерию наилучшего сочетания свойств и затраченного времени: сьем ⇒ промывка ⇒ УФ-дозасветка при 39 Вт в течение 60 мин при 60°С ⇒ удаление поддержек ⇒ термообработка при 160°С в течение 30 мин. При этом предел прочности в среднем увеличился на 35,7% при неизменяющемся значении модуля Юнга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Как обрабатывать детали из фотополимерной смолы после 3D печати SLA технологией. 3D постобработка [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://3dtool.ru> – Дата доступа 19.10.2021.
2. Внутренние и остаточные напряжения в 3D печати. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://3dtoday.ru/>– Дата доступа 28.09.2021.
3. High Temp [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://formlabs-media.formlabs.com/datasheets/High_Temp_Technical.pdf Дата доступа 28.09.2021.

Г.Н. Дьякова, ассист.;
Е.И. Кордикова, канд. техн. наук, доц.;
В.Б. Ходер, асп.; В.Е. Смян, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТИ НА СВОЙСТВА ФОТОПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Практическое применение аддитивных технологий в настоящее время находится на стадии роста как количественного (увеличение масштабов деятельности), так и качественного (совершенствование оборудования, материалов и способов формообразования, повышение точности, конструктивной сложности изделий, производительности труда, снижение себестоимости продукции) [1].

Параметры, выбираемые перед печатью, влияют на повышение качества получаемого изделия, в том числе на физико-механические характеристики конечного продукта. Одними из таких параметров являются угол печати и расположение изделий на платформе.

Изучали влияние расположения при печати в области построения на свойства при растяжении напечатанных изделий из фотополимерного материала. Исследование проводили на примере инженерной высокотемпературной смолы *High Temp RS-F2-НТАМ-01* от *Formlabs* (США).

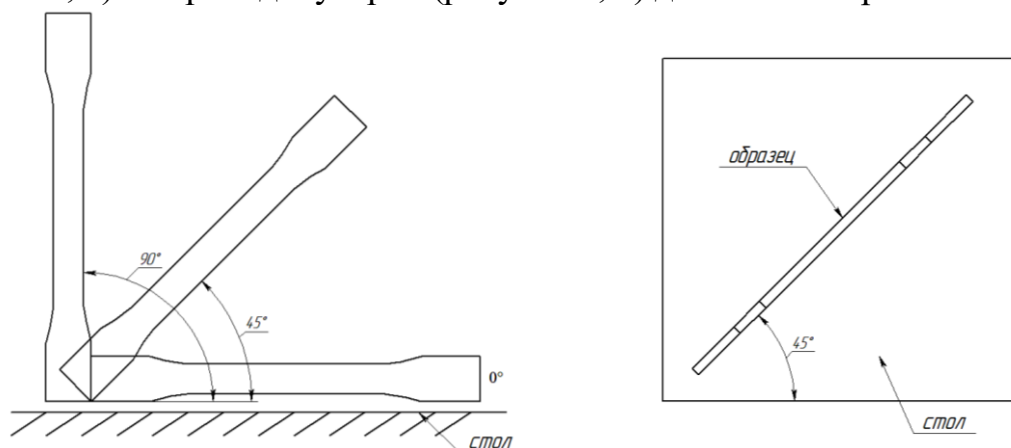
Определение основных показателей прочности и упругости при растяжении производили в соответствии с ASTM D638-10 на образцах рекомендованной формы и размеров на испытательной машине *MTS Criterion 43* с автоматической записью диаграмм деформирования.

Печать образцов осуществляли на принтере *Form 2* компании *Formlabs*, реализующем процесс лазерной стереолитографии при температуре 34°C с толщиной слоя 0,1 мм. Очистку напечатанных образцов от остатков жидкой композиции производили в машине *Form-Wash* с использованием изопропилового спирта в течении 15 минут, по завершению удаляли поддержки механически, сушку и доотверждение осуществляли в *Form Cure* при 60 °C в течении 60 минут [5].

Для исследования влияния расположения образцов в пространстве выбраны углы печати 0°, 45°, 90° (рисунок 1, а). При этом все образцы размещаются на платформе по диагонали, то есть под углом 45°, так как при горизонтальном или вертикальном расположении во время печати может произойти сдвиг или смещение из-за перемещения перемешивателя (рисунок 1, б).

Для исследования влияния размещения образцов на платформе на механические характеристики выбраны положения параллельно (рису-

нок 2, *а*) и перпендикулярно (рисунок 2, *б*) движению перемешивателя.



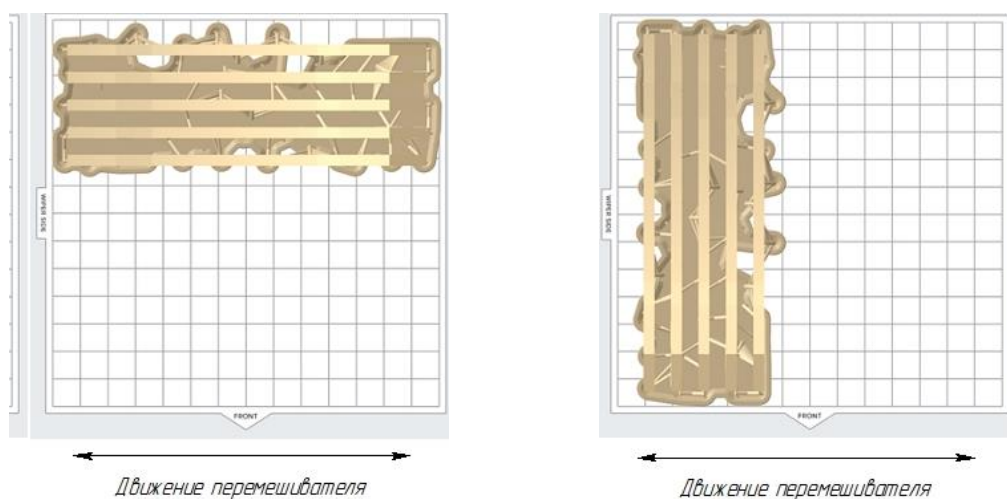
а

б

а – углы наклона относительно поверхности столика,

б – расположение в плоскости столика

Рисунок 1 – Расположение образцов при печати



а

б

а – параллельно движению, *б* – перпендикулярно движению

Рисунок 2 – Расположение образцов на платформе относительно движения перемешивателя

При изменении угла печати от 0 до 90° наблюдается увеличение показателя прочности на 66,7%, модуль упругости не проявляет тенденцию к изменению величины (см. таблицу).

Значения прочности и модуля упругости при растяжении не проявляют зависимости от расположения относительно движения перемешивателя. Незначительные колебания средних значений величин входят в ошибку эксперимента (см. таблицу).

При расположении образцов на платформе по диагонали показа-

тели получают более стабильными, коэффициент вариации не превышает 3%.

Таблица – Механические свойства фотополимерной композиции

Определяемые показатели		Модуль упругости при растяжении, ГПа	Прочность при растяжении, МПа
Направление печати, °	0	2,96	27,98
	45	3,01	38,69
	90	3,07	44,64
Расположение относительно перемешивателя, °	0	3,07	39,68
	45	3,01	38,69
	90	2,93	37,01

Помимо превосходства по механическим показателям, достоинство такого размещения при печати – минимальное количество поддержек, а, соответственно, экономия материала. Единственный недостаток – длительное время печати.

В результате испытаний установлено, что на свойства материала большее влияние оказывает угол печати, чем расположение на платформе. Причем изменение угла от 0° до 90° повышает характеристики материала.

Рекомендуется размещать изделия по диагонали платформы, так как при горизонтальном или вертикальном расположении во время печати может произойти сдвиг или смещение из-за перемешивателя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аддитивные технологический процесс [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://ekonomika.snauka.ru> – дата доступа 13.12.2021.
2. Фотополимерные смолы [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://3dradar.ru> – дата доступа 13.12.2021.
3. Виды фотополимерных смол [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://formlabs.com> – дата доступа 13.12.2021.
4. Расположение моделей [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://3dtoday.ru> – дата доступа 13.12.2021.
5. Night Temp RS-F2-НТАМ-01 [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://archive-media.formlabs.com> – дата доступа 13.12.2021.

М.Д. Медведская, магистрант;
О.И. Карпович, канд. техн. наук, зав. кафедрой МИК;
К.Д. Левко, студ. (БГТУ, г. Минск)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТА МОДУЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ СПОРТИВНЫХ ПЛОЩАДОК

Элемент модульного покрытия спортивных площадок (рисунок 1) укладывается на основание для получения игровой поверхности, используемой в различных видах спорта. Для изделия характерна решетчатая конфигурация при этом поверхность элемента модульного покрытия представляет собой перекрещивающийся узор из решетчатых поверхностей, обладает сопротивлением к вертикальным ударам, которые дополнительно уменьшаются за счет поглощения боковых усилий в соседней плиточной структуре, также дает дополнительные физиологические преимущества лицам, пользующимся подобным покрытием благодаря предотвращению травм лодыжек, колен и иных тканей, часто встречающихся на используемых в настоящее время покрытиях, имеют высокую водо- и термостойкость, легкость в монтаже и ремонте, а также широкую цветовую гамму. Однако есть и существенный минус – укладка должна осуществляться на подготовленное основание [1].

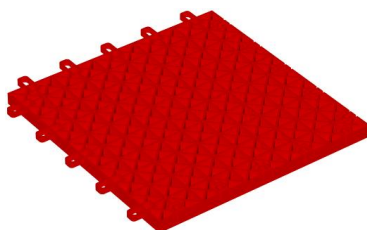


Рисунок 1 – Элемент модульного покрытия спортивных площадок

На данный момент элемент модульного покрытия, который используется для обустройства площадок в Республике Беларусь импортируется. В РБ имеются специализированные предприятия, которые могут освоить выпуск такого изделия. Однако требуется разработка конструкции, подбор материала и расчет технологических параметров изготовления. Целью работы является оценка технологических параметров процесса изготовления элемента модульного покрытия с использованием компьютерного моделирования. Изделие характеризуется наличием таких критериев качества, как прочность, жесткость, отсутствие технологических дефектов и механических повреждений для обеспечения гладкой поверхности без стыков и зазоров.

С учетом условий эксплуатации и анализа аналогов разработана конструкция элемента модульного покрытия. Элемент модульного покрытия представляет собой квадратную пластину, габаритные размеры которой: высота – 13 мм, длина – 252 мм, ширина – 252 мм. На нижней поверхности для обеспечения необходимой жесткости и прочности предусматриваются ребра жесткости. Изделие устойчиво к ультрафиолету и хорошо переносит температурные колебания от –40 до +50°С. Покрытие оснащено замковой системой, которая исключает разъединение модулей и препятствует изменению размеров при перепаде температур [2].

Изготовление изделия происходит с помощью метода литья под давлением, поэтому возникает необходимость произвести моделирование процесса формообразования изделия. Моделирование процесса вязкого течения помогает выявить и устранить на стадии проектирования проблемы, связанные с особенностями конструкции детали и пресс-формы, технологического и эксплуатационного поведения полимерного материала, спрогнозировать и предотвратить возникновение проблем, связанных с появлением дефектов изделий, длительностью цикла изготовления изделия и возможностями оборудования. Для этого имеются специализированные программные продукты, использующие различные подходы и алгоритмы [3].

Моделирование выполнялось в системе Autodesk Moldflow Insight при условии начальной температуры расплава 200°С, температуры поверхности пресс-формы 27°С. Точка впрыска располагается в центре изделия. В качестве метода моделирования сеточной модели был использован 3D-метод, который предполагает использование сетки, состоящей из тетраэдрических элементов. Данный метод учитывает такие факторы, как инерция, гравитация, а также вытеснения воздуха из полости формы потоком расплава.

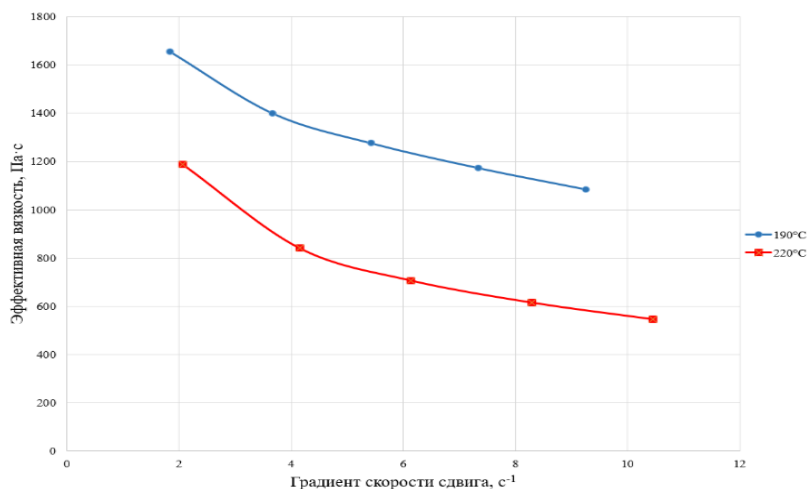
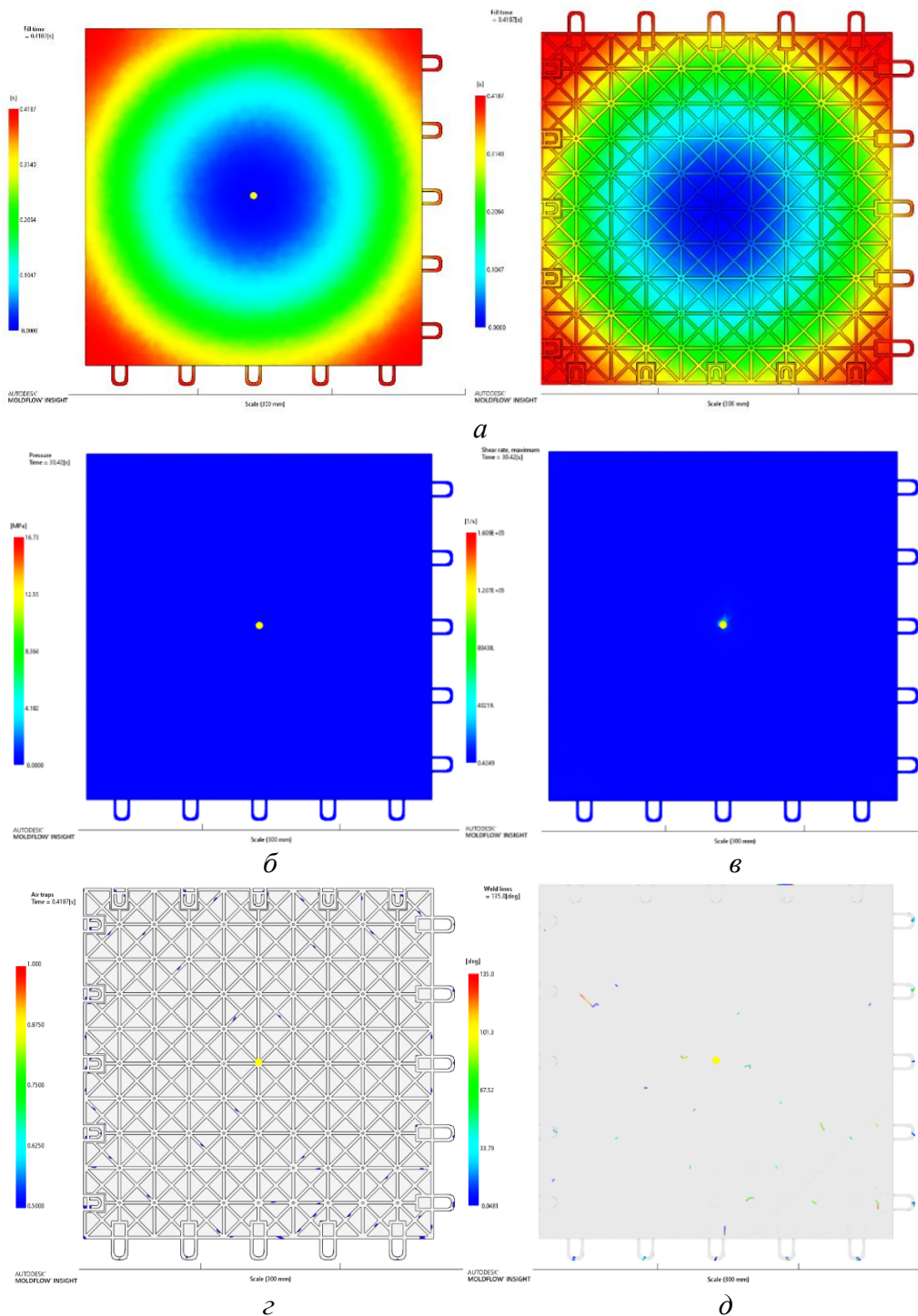


Рисунок 2 – Зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига



**Рисунок 3 – Результаты моделирования:
 время заполнения (а); давление (б); скорость сдвига (в);
 воздушные ловушки (г); линии сая (д)**

Для выбора подходящего материала в программе предусмотрена библиотека стандартных материалов. Однако для материала, выбранного для изготовления, характеристики вязких свойств отсутствуют. Материалом элемента модульного покрытия является полиэтилен

низкого давления (ПЭНД). Для наиболее точного моделирования процессов вязкого течения проведены испытания на определение реологических характеристик материала, а именно: определение показателя текучести расплава и определение параметров степенного закона течения по капиллярному методу [4]. В ходе испытаний получена зависимость эффективной вязкости от градиента скорости сдвига при 190°C и 220°C (рисунок 2). Данная зависимость была использована при задании реологических характеристик в программе.

Моделирование процесса заполнения формы происходит с последующим уплотнением, а также оценкой деформаций геометрии отливки (коробления).

В результате расчета установлено, что время заполнения формы (рисунок 3) составляет 0,419 с, максимальное давление – 16,73 МПа, максимальная скорость сдвига – $1,609 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Воздушные ловушки могут привести к структурным и визуальным дефектам. Спаи образуются в результате соединения нескольких потоков расплава, образующихся при заполнении материалом формы.

Из данного расчета следует, что изделие заполняется равномерно. Таким образом разработана конструкция элемента модульного покрытия. Для заданной конструкции проведено моделирование процесса формообразования.

Полученные данные могут быть использованы для оптимизации параметров процесса изготовления изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Даниэль Котлер «Покрытие пола спортивного сооружения»// Патент на изобретение 2015274 С1, 05.02.1990. Заявка № 4743164/33 от 05.02.1990.

2. Модульное пластиковое покрытие для спортивных площадок [Электронный ресурс]. – 2010. – URL: https://www.modulpol.ru/Sport_Modul_Plast.htm (дата обращения: 27.11.2022).

3. Определение оптимального места впрыска расплава в изделие с помощью компьютерного моделирования в среде Moldflow Plastic Insight [Электронный ресурс]. – 2012. – URL: <https://scienceforum.ru/2013/article/2013007589> (дата обращения: 05.12.2022).

4. Карпович О. И. Формообразование изделий из композиционных материалов. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-36 01 08 «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов» / Карпович О. И. – Минск: БГТУ, 2014. – С. 14–21.

УДК 667.6

А.Н. Потапчик, ассист.; А.Л. Егорова, канд. техн. наук, доц.;
В.И. Ропот, студ. (БГТУ, г. Минск)

УСТОЙЧИВОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ К ГИДРОТЕРМИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Устойчивость лакокрасочных покрытий к воздействию растворов электролитов является одним из основных факторов, определяющих их долговечность. Воздействие на композиционные материалы жидких агрессивных сред может сопровождаться их набуханием и «растворением». В общем случае механизм набухания покрытия включает адсорбцию молекул из жидкой агрессивной среды на поверхности покрытия, диффузию компонентов среды в объем материала, физико-химические взаимодействия компонентов среды со связующим, пигментами и наполнителями, отвод продуктов реакции [1]. В результате протекания перечисленных процессов возможно изменение массы лакокрасочной пленки, что позволяет посредством применения весового метода оценить устойчивость покрытия к воздействию жидкой агрессивной среды. Ранее нами установлена взаимосвязь между кинетическими особенностями изменения массы лакокрасочных пленок при воздействии 3% раствора NaCl при 20°C и защитными свойствами покрытий. Электрохимическими методами подтверждено, что лакокрасочные покрытия с отрицательной величиной водопоглощения имеют худшие антикоррозионные свойства [2].

В представленной работе проанализированы зависимости изменения массы неадгезированных лакокрасочных пленок на основе эпоксидной грунтовки ЭП-045 в воде и растворах хлорида натрия при температурах от 20°C до температур кипения. На рисунке 1 представлен график зависимости изменения массы пленки (Δm , %) в воде от продолжительности (τ , мин) и температуры (T , °C) экспонирования. Установлено, что увеличение температуры экспонирования приводит к возрастанию скорости набухания лакокрасочной пленки. За более 1000 ч экспонирования не зафиксировано стадии уменьшения массы пленки, что может свидетельствовать о химической устойчивости исследуемого эпоксидного связующего к воздействию воды. Однако, большое по величине поглощение воды пленкой при повышенных температурах негативно сказывается на антикоррозионных свойствах покрытий. Таким образом, покрытия на основе эпоксидной грунтовки ЭП-045 не пригодны для длительной эксплуатации в условиях совместного воздействия жидкой агрессивной среды и повышенных температур.

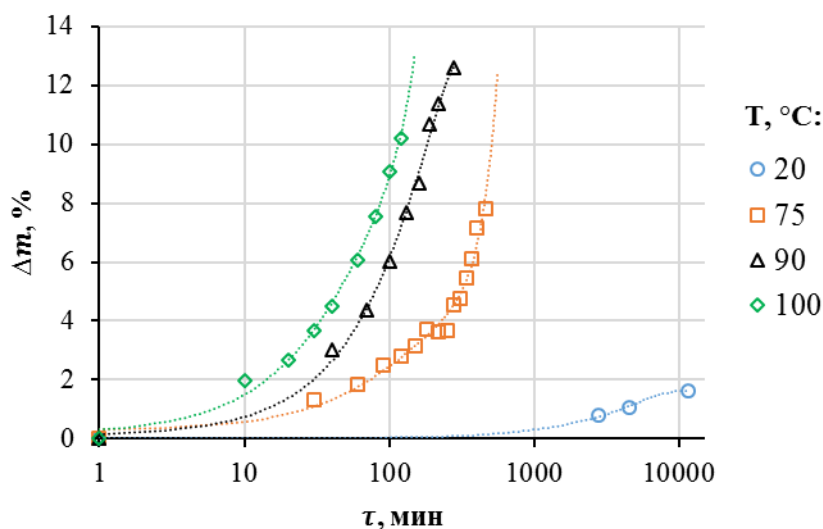


Рисунок 1 – Зависимость изменения массы пленок (грунтовка ЭП-045) в воде от продолжительности и температуры экспонирования

На рисунке 2 представлены зависимости изменения массы пленки в 12% растворе хлорида натрия от продолжительности и температуры экспонирования.

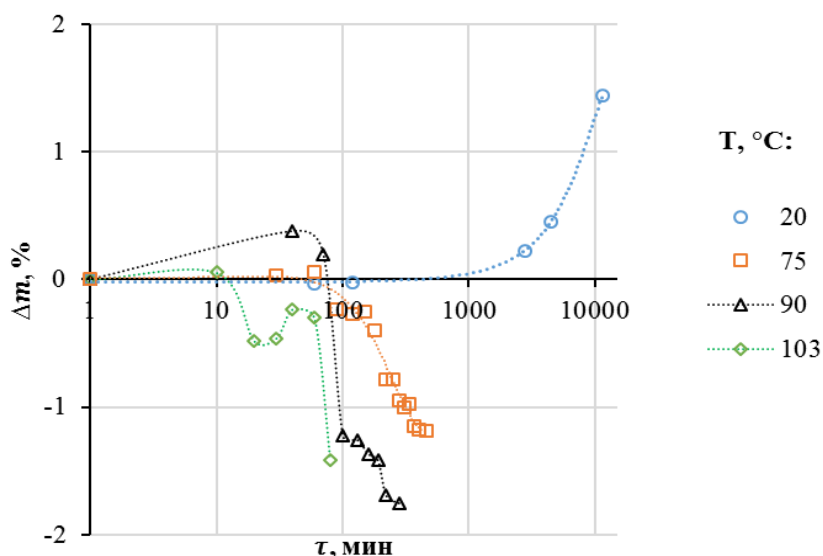


Рисунок 2 – Зависимость изменения массы пленок (грунтовка ЭП-045) в 12% растворе хлорида натрия от продолжительности и температуры экспонирования

Изменение массы всех исследованных пленок в контакте с растворами электролитов проходит через стадию увеличения, дальнейшее гидротермическое воздействие раствора электролита приводит к уменьшению массы пленок, а после 100 мин экспонирования наблюдается снижение массы ниже изначальной. Установлено, что чем выше температура агрессивной среды, тем на более ранних стадиях

наблюдается стадия уменьшения массы пленок.

Таким образом, в отличие от воды, воздействие раствора хлорида натрия при повышенных температурах приводило к уменьшению массы лакокрасочных пленок, что может быть объяснено протекающими процессами деструкции. Кинетические особенности изменения массы пленок могут быть соотнесены с типом «неограниченное растворение» и «овершут», т. к. снижению массы предшествует период ее увеличения [1]. Такой характер изменения массы пленок может быть объяснен последовательным проявлением эффектов набухания и растворения. В начальный период экспонирования пленки в растворе электролита происходит прирост массы, обусловленный проникновением молекул из жидкой агрессивной среды. Дальнейшее снижение массы объясняется физико-химическим взаимодействием ее компонентов с компонентами агрессивной среды. Наличие хлорид-ионов в растворе электролита облегчает перенос несвязанных низкомолекулярных веществ из лакокрасочной пленки. Кроме того, присутствие хлорид-ионов в растворе электролита способствует протеканию гидrolитической деструкции макромолекул эпоксидного связующего. В ходе анализа величин срока службы антикоррозионных лакокрасочных покрытий в воде и растворах хлорида натрия при температурах от 20°C до температуры кипения [3] и кинетических особенностей изменения массы пленок обнаружена корреляция: покрытия, масса которых под воздействием электролита снижается, характеризуются худшей долговечностью. Таким образом, проведенные исследования вносят вклад в развитие методологии прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий посредством выявления объективных критериев оценки устойчивости покрытий в жидких агрессивных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинетические режимы набухания и растворения композитов / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, П. В. Воронов [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 6. – С. 29–35.

2. Потапчик, А. Н. Барьерные свойства пленкообразующих систем «эпоксидная смола – аминный отвердитель» / А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. – 2021. – Т. 66. – № 2. – С. 169–179. – DOI 10.29235/1561-8358-2021-66-2-169-179.

3. Потапчик, А. Н. Электрохимический метод прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий / А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова // Полимерные материалы и технологии. – 2022. – Т. 8. – № 2. – С. 30-38. – DOI 10.32864/polymmattech-2022-8-2-30-38.

Ю.Е. Грядунова, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.
(ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»,
г. Воронеж, Российская Федерация);

А.В. Латынин, канд. техн. наук, преп. кафедры ПРиЭМ
(ВГЛУ, г. Воронеж, Российская Федерация);

С.С. Никулин, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТООБРАБОТАННОГО БУТАДИЕН-АЛЬФА-МЕТИЛСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

В настоящее время все также происходит развитие промышленности синтетического каучука. Это связано, в том числе, с возрастающей потребностью в качественной полимерной продукции [1].

В последние годы проявляется все больший интерес к применению магнитных полей и других физических полей, которые активно внедряют в нефтяной промышленности для уменьшения парафиноотложений на трубах, при повышении прочностных характеристик клеевых составов, для удаления и предотвращения образования накипи в паровых котлах предложено, для орошения сельскохозяйственных культур, с целью увеличения производительности, экономии воды [2], и в других направлениях.

Однако использование данного воздействия в производстве эмульсионных каучуков не нашло достойного внимания в литературных источниках. В опубликованных работах было показано, что магнитное воздействие позволяет снизить расход коагулирующих агентов и получить композиты на основе каучука СКС-30 АРК, обладающие комплексом положительных свойств [3].

Целью настоящего исследования явилось изучение влияния магнитного воздействия на процесс получения бутадиен-альфа-метилстирольных каучуков.

Для исследований был использован латекс бутадиен-альфа-метилстирольных каучука СКМС-10 АРК.

В качестве коагулирующего агента применяли четвертичную соль аммония – диметилдиаллиламмонийхлорид (ДМДААХ), который является катионным электролитом.

С целью снижения расхода дорогостоящих коагулирующих агентов целесообразно провести развернутое исследование по влиянию магнитной обработки латекса на расход катионного электролита.

Для этого на первом этапе необходимо было изучить поведение каучукового латекса СКС-30 АРК в магнитном поле без добавки коагулянта. Латекс, находящийся в кювете, помещали в установку, для

обработки магнитным полем и выдерживали в течении 25 мин при напряженности магнитного поля $22 \cdot 10^4$ А/м. Схема магнитной установки описана в работе [3].

После выдерживания латекса в магнитном поле кювету извлекали из установки и оценивали устойчивость латексной системы. Визуальный осмотр показал, что протекание активной коагуляции не отмечается (крошка каучука отсутствует).

Однако при измерении радиуса латексных частиц было отмечено его возрастание с 37 до 45 нм. Это свидетельствует о том, что в процессе магнитной обработки происходит частичная десорбция стабилизатора с поверхности латексных частиц, что приводит к снижению их устойчивости и агломерации. Данное воздействие магнитного поля на латексную систему должно привести и к снижению расхода коагулирующего агента. Это и было подтверждено проведенными ниже исследованиями.

Комбинированное воздействие двух параметров – магнитное поле в сочетании с катионным электролитом, в качестве которого был использован ДМДААХ, должно привести к снижению его расхода. Он не является дорогостоящим и дефицитным препаратом, доступен, т.к. используется в качестве исходного мономера при синтезе катионного полиэлектролита ВПК-402, получаемого в промышленных масштабах. Ранее в публикации [3] было показано, что ДМДААХ обладает значительно более высокой коагулирующей способностью, чем NaCl и CaCl₂ при воздействии на полистирольный и бутадиен-стирольный латексы.

По правилу Дерягина-Ландау расчетным путем была оценена гипотетическая величина заряда коагулирующего иона ДМДААХ, предполагая, что это неорганический электролит. Эксперимент показал [3], что (при pH=6) ПБКNaCl:ПБКCaCl₂:ПБКДМДААХ = 600 : 32 : 0,544, следовательно, он ведет себя как неорганический электролит с зарядом порядка 3,25, что соответствует его достаточно большой коагулирующей способности.

ДМДААХ хорошо растворим в воде и смешивается с ней во всех отношениях, поэтому не представляет трудности при его введении в латекс при коагуляции. pH исходного водного раствора ~ 6,0.

Прежде всего, при обсуждении полученных экспериментальных результатов, следует обратить внимание на описанный в литературе [1] механизм коагулирующего действия катионных электролитов. Он, в случае применения низкомолекулярного коагулянта является нейтрализационным, при котором отрицательный заряд латексных глобул по мере увеличения концентрации катионного коагулянта

снижается, что в конечном итоге приводит к падению устойчивости системы вплоть до коагуляции латекса. Нейтрализация поверхностного заряда латексных глобул обусловлена химическим взаимодействием катиона коагулянта и аниона ПАВ-стабилизатора, входящего в состав адсорбционного слоя на поверхности латексных частиц, обозначаемого как RCOONa .

В результате такой реакции образуется нерастворимый и недиссоциирующий комплекс. Образование комплексов такого рода снижает защитные свойства адсорбционного слоя, вследствие чего латекс коагулирует.

Обработку латекса проводили в течении 0, 5, 10, 15, 20 мин при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. После проведения магнитной обработки отмечалось повышение температуры дисперсной фазы с 20 до $35\text{--}38^\circ\text{C}$. Температура латекса увеличивалась с возрастанием напряженности и продолжительности магнитной обработки. Затем латекс подвергали коагуляции по общепринятой методике [4].

Для проведения процесса коагуляции, латекс термостатировали до температуры $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Затем в него вводили заданные количества водного раствора коагулянта. После введения в латекс расчетного количества катионного электролита систему перемешивали в течение ~ 1 минут и вводили раствор подкисляющего агента серной кислоты до pH среды 2,5–3,0.

Перемешивание продолжали в течение 2–3 минут, после чего извлекали образовавшуюся крошку каучука из водной фазы (серум), измельчали, промывали дистиллированной водой и сушили в термостате при температуре $80\text{--}85^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Полноту выделения каучука оценивали визуально – по прозрачности серума и гравиметрически – по массе образующейся крошки каучука.

Проведенными исследованиями установлено, что обработка латекса магнитным полем перед введением коагулянтов – ДМДААХ и серной кислоты приводит к снижению расхода катионного электролита с 25–30 до 15–20 кг/т каучука. Величина напряженности магнитного поля влияет на полноту выделения каучука из латекса. Чем больше напряженность магнитного поля, тем при меньшем расходе коагулянта происходит полное выделение каучука из латекса.

Важным и актуальным с практической точки зрения является оценка влияния обработки латекса магнитным полем на молекулярную массу бутадиен-альфа-метилстирольного каучука.

Проведенные исследования, приведенные в таблице, показали, что действие магнитного поля в исследуемых интервалах напряженности и продолжительности на латекс не оказывает существенного

влияния на молекулярную массу выделяемого каучука.

Применение магнитной обработки латекса в процессе выделения бутадиен-альфа-метилстирольных каучуков обеспечивает получение композита, обладающего физико-механическими показателями, соответствующими предъявляемым требованиям ТУ 38.40355-99. Отмечается повышение прочностной характеристики.

Таблица – Молекулярно-массовая характеристика каучука

Показатель	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_v	\bar{M}_z	Полидисперсность
Без обработки	110300	191500	175700	334800	1,7
После обработки	99300	255200	219400	259300	2,3

Примечание. \bar{M}_n – среднечисловая молекулярная масса;

\bar{M}_w – среднемассовая молекулярная масса;

\bar{M}_v – молекулярная масса, определенная вискозиметрическим способом;

\bar{M}_z – z-средняя молекулярная масса/

Снижение расхода коагулянтов достигается за счет частичной десорбции эмульгатора с поверхности латексных частиц, что приводит к снижению агрегативной устойчивости латексной системы.

Повышение прочностной характеристики при применении магнитного поля достигается благодаря увеличению плотности упаковки при ориентации линейных молекул каучука.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверко-Антонович И. Ю. Синтетические латексы. М.: Альфа-М, 2005. 125 с.
2. Пугачева, И. Н. Композиционные материалы на основе эмульсионных каучуков. Получение, свойства и применение: монография / И. Н. Пугачева, С. С. Никулин. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2017. – 219 с.
3. Никулин С. С., Шульгина Ю. Е., Пояркова Т. Н. Особенности выделения каучука из латекса N, N-диметил-N, N-диаллиламмоний хлоридом при воздействии магнитным // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 7. С. 974–979.
4. Пояркова Т. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Кудрина Г. В. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Издательский дом «Академия Естествознания», 2011. 124 с.

УДК 678.04

О.В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой ГОСПиТБ;
А.А. Голякевич, асп.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, проф.;
А.В. Лешкевич, канд. техн. наук, ассист. (БГТУ, г. Минск)

ПОВЫШЕНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ СШИВАЮЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАУЧУКОВ

В производстве резиновых изделий и шин на основе ненасыщенных каучуков применяется серно-ускорительная вулканизирующая группа. В процессе сшивания цепей каучука происходит формирование трёхмерной пространственной структуры с образованием преимущественно моно-, ди- и полисульфидных связей. Тип поперечных связей и их распределение в среде эластомера оказывают влияние на упруго-прочностные свойства вулканизатов, а также их теплостойкость. В состав вулканизирующей группы помимо серы и ускорителя входят активаторы вулканизации, которые являются центрами образования предшественников сшивания и оказывают влияние на количество, тип поперечных связей, кинетику вулканизации [1].

В качестве активаторов вулканизации применяют оксиды металлов (в основном оксид цинка) и жирные кислоты, а также соли жирных кислот. Широкое применение оксида цинка в качестве активатора сшивания эластомеров обусловлено его доступностью, высокой чувствительностью к локализации реакций вулканизирующих агентов, способствующей хемосорбции на его поверхности, что приводит к формированию прочной сетчатой структуры [2].

Однако гидрофильный характер оксида цинка способствует плохому диспергированию в гидрофобной полимерной матрице, а склонность к агломерации приводит к увеличению его доли в рецептурах смесей – до 5 масс. ч. на 100 масс. ч. Кроме того, оксид цинка обычно применяется в форме микрочастиц и только малая их часть непосредственно участвует в процессе образования сшитой структуры, а большая часть остаётся не прореагировавшей и служит дорогостоящим наполнителем.

Одним из путей решения этой проблемы является получение премиксов на основе оксида цинка, применение которых будет способствовать увеличению скорости сшивания и уменьшению побочных реакций серы, приводящих к модификации цепей каучука [3], а также позволит снизить содержание токсичного оксида цинка в резинах [4-5].

Целью работы являлось изучение вулканизационной активности сшивающих систем при использовании нового комплексного активатора серной вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка.

В качестве объектов исследования использовали модельные резиновые смеси на основе синтетического полиизопрена, полученные с применением активаторов вулканизации ©Вулкатив-С1 и ©Вулкатив-С2 (производитель ООО «Совтех», г. Воронеж).

Данные продукты представляют собой комплекс оксида цинка, стеариновой кислоты и модификатора и отличаются соотношением компонентов. В качестве эталона использовали резиновую смесь с оксидом цинка и стеариновой кислотой (таблица 1).

Резиновые смеси изготавливали на вальцах ЛБ-320-160/160 с фрикцией 1:1,14. Вулканизаты получены при 145 °С в течение 40 минут.

Таблица 1 – Рецептуры модельных резиновых смесей

№	Наименование ингредиентов	Содержание, мас. ч.	
		эталон	опытная
1	Каучук СКИ-3	100,00	100,00
2	Сера техническая	2,0	2,0
3	Сульфенамид Ц	3,0	3,0
4	Стеариновая кислота	1,5	–
5	Цинковые белила БЦОМ	5,0	–
6	Вулкатив	–	5,0
7	Технический углерод П514	60,0	60,0
8	Воск ЗВ-1	1,5	1,5
Итого:		173,00	171,5

Вулканизационные свойства определяли на реометре MDR-2000 по ГОСТ 12535-84, концентрацию поперечных связей вулканизатов – методом равновесного набухания в толуоле.

Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства резиновых смесей и вулканизатов

Наименование показателей	Эталон	Опытные	
		Вулкатив-С1	Вулкатив-С2
Минимальный крутящий момент, дН·м	2,5	2,6	2,7
Максимальный крутящий момент, дН·м	23,4	22,5	22,7
Время начала вулканизации, мин	3,1	3,0	2,9
Время оптимума вулканизации, мин	7,5	6,2	5,8
Скорость вулканизации, дН·м/мин	22,7	31,2	34,5
Концентрация поперечных связей, $\times 10^{20}$, см ⁻³	7,8	8,5	8,2

При изготовлении резиновых смесей отмечено, что распределение опытных активаторов в каучуке происходит значительно быстрее по сравнению с оксидом цинка.

Анализ вулканизационных характеристик резиновых смесей показал, что значения минимального крутящего момента у эталона и опытных образцов находятся на одном уровне. Максимальных крутящий момент у эталона выше, чем у опытных образцов. Установлено, что при использовании опытных активаторов сокращается время достижения оптимума вулканизации и увеличивается общая скорость процесса. При этом отмечается повышение плотности поперечных связей у опытных образцов по сравнению с эталоном.

Таким образом, использование комплексных активаторов вулканизации ©Вулкатив-С1 и ©Вулкатив-С2 позволяет заменить в рецептурах резин цинковые белила БЦОМ при исключении стеариновой кислоты и повысить активность вулканизирующей группы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шершнеv, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 / В. А. Шершнеv // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31–37.
2. Zinc-Based Curing Activators: New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process / S. Mostoni, P. Milana, B. D. Credico, M. D'Arienzo and R. Scotti // Catalysts. 2019. – No 9. – 664.
3. Создание активизирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров / О. В. Карманова, Л. В. Попова, О. В. Пойменова, Ю. К. Гусев // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2014. – № 3 (61). – С. 126–129.
4. Nitrogen doped graphene as an alternative to ecotoxic zinc oxide in rubbers / Y. Glebova, N. Severin, J. P. Rabe, V. Shershnev // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – Vol. 135. – No 17. – P. 46116.
5. On the In Vitro and In Vivo Hazard Assessment of a Novel Nanomaterial to Reduce the Use of Zinc Oxide in the Rubber Vulcanization Process / C. Bragato, S. Mostoni, C. D'Abramo, M. Gualtieri, F. R. Pomilla, R. Scotti, P. Mantecca // Toxics. – 2022. – No 10. – 781.

УДК 678.762.2-134.622

А.В. Фирсова, канд. техн. наук, зав. лаб. № 2
(ВФ ФГУП «НИИСК», г. Воронеж, Российская Федерация);
О.В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой ГОСПиТБ;
В.В. Бердников, асп.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ПРИ СИНТЕЗЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Нынешние тенденции диктуют необходимость решения проблемы своевременного и полного обеспечения резиновой промышленности каучуками анионной полимеризации, полученными с применением отечественного сырья и удовлетворяющими современным повышенным требованиям потребителей [1]. На сегодняшний день основная масса протекторных резин для «зелёных» шин с улучшенным комплексом эксплуатационных характеристик (сниженное сопротивление качению, повышенная износостойкость, улучшенное сцепление с мокрым и обледенелым дорожным покрытием) производится с использованием модифицированных статистических сополимеров бутадиена со стиролом (ДССК), синтезируемых в присутствии каталитических систем на основе алкиллитиевых соединений и модифицирующих добавок [2].

Модификаторы литийорганических инициаторов представляют собой смешанные алкоголяты щелочных и щелочноземельных металлов, где в качестве органической компоненты выбрана смесь амино- и эфирспиртов [3–4]. Основная функция модификаторов – регулирование микроструктуры диеновых звеньев сополимеров, сближение констант полимеризации сопряженных диенов и винилароматических соединений, повышение скорости (со)полимеризации и, также, при синтезе низкомолекулярных (со)полимеров с передачей цепи – проведение процессов передачи цепи. Аминоспирты и эфирспирты повышают растворимость аминоксодержащих алкоголятов в алифатических растворителях. Щелочные металлы необходимы для предотвращения процессов гелеобразования, регулирования микроструктуры и молекулярно-массовых характеристик полимеров, а щелочноземельные металлы – для сочетания алкоголятов различной природы за счет процессов переметаллирования с целью получения полифункциональных алкоголятов.

В настоящее время наблюдается нехватка одного из компонентов модификаторов – тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС), по причине отсутствия производств данного спирта на территории РФ. В

ходе работ по импортозамещению проведены исследования по разработке способа синтеза модификаторов, протекающего с полной конверсией алкоксидов металлов и позволяющего получить продукт с высокой концентрацией основного вещества в растворе углеводов, устойчивого при хранении, проявляющего высокую эффективность в анионной (со)полимеризации сопряженных диенов и винилароматических соединений.

В процессе получения модификаторов испытан ряд спиртов различного строения и выявлено, что наиболее перспективными спиртами для замены ТГФС являются алкилкарбитолы отечественного производства, имеющие более высокие температуры кипения, что повышает эффективность их использования в процессе получения модификаторов на стадии синтеза алкоксидов щелочных металлов.

Установлено, что синтез модификаторов целесообразно осуществлять в две стадии. На первой стадии смесь N,N,N',N'-тетра(оксипропил)этилендиамина(лапрамола-294) и этилкарбитола или ТГФС подвергали взаимодействию с гидроксидом натрия. На второй стадии полученные алкоголяты подвергали взаимодействию с металлическим кальцием до полного превращения гидроксильных групп в алкогольтные. Эффективность модификаторов оценивали путём проведения растворной анионной сополимеризации дивинила со стиролом в реакторе объемом 10 л, снабжённым перемешивающим устройством, рубашкой для поддержания постоянной температуры и устройствами для ввода растворов инициатора, модификатора и отбора раствора полимера. В результате взаимодействия модификатора и н-бутиллития, подаваемых в шихту (осушенный алифатический растворитель + мономер), происходит образование каталитического комплекса в режиме «*in situ*», после чего осуществляется протекание стадии иницирования процесса сополимеризации. Далее протекает процесс сополимеризации бутадиена со стиролом с образованием воспроизводимых полимеров с регулируемой микроструктурой за счет разнородных металлов, входящих в состав модификатора.

В таблице приведены условия синтеза и свойства каучуков ДССК, полученных на серийном модификаторе М-11 - на основе ТГФС и на экспериментальном модификаторе М-11К - на основе этилкарбитола. При одинаковых соотношениях компонентов иницирующей системы (н-бутиллитий – модификатор) процесс сополимеризации при использовании экспериментального модификатора проходит за 1 ч с более высокой конверсией мономеров, у каучуков наблюдаются достаточно высокие показатели вязкости по Муни. Максимальное содержание 1,2-звеньев наблюдается у опытного образца, полученного с применением этилкарбитола в составе модификатора.

Таблица – Условия синтеза и свойства каучуков ДССК

Наименование показателей	ДССК-2560 М27 (на основе М-11)	ДССК-2560Ф М27 (на основе М-11К)
Мольное соотношение н-BuLi:модификатор	1:1,22	1:1,22
[Li], ммоль/ 1 кг мономеров	9,1	9,0
Конверсия мономеров по с.о. за 1 ч, %	94	97
<i>Микроструктура</i>		
Содержание стирола связанного, %	24,7	26,5
Содержание 1,2-звеньев, %	66,2	68,4
Содержание 1,4-цис-звеньев, %	16,5	14,1
Содержание 1,4-транс-звеньев, %	17,3	17,5
<i>Свойства каучуков</i>		
Вязкость по Муни, ML(1+4), ед. Муни	62	58
Площадь под релаксационной кривой усл. ед. Муни/сек	760	680

Таким образом, основываясь на результатах проведенных исследований, можно смело рекомендовать использование нового модификатора М-11К при серийном производстве ДССК-2560М27.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование эксплуатационных свойств резин на основе синтетического бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560-М27 ВВ / М. И. Фаляхов, А. С. Лынова, О. В. Карманова, Н. А. Михалева // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2016. – № 1(67). – С. 146-150.

2. Изучение влияния смешанных алкоголятов оксипропилированных ароматических вторичных аминов на структуру диеновых полимеров / А. В. Фирсова, О. В. Карманова, В. С. Глуховской, Д. Н. Земский // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2014. – № 4(62). – С. 147-150.

3. Патент № 2733742, RU С08F 236/10, С08F 236/06, С08F 236/08, С08F 36/06, С08F 36/08, С08L 25/10, С08L 53/02 Способ получения модифицированных сополимеров// Буренина Д. Е., Румянцева А. Л., Полухин Е. Л., Аверков А. М. №2019144237 Заявл. 26.12.2019; опубл. 06.10.2020 Бюл. № 28

4. Пат. № 2644775, RU, С08F 236/06, 212/08, С07F 1/02. Способ получения функционализированных сополимеров бутадиена со стиролом // Глуховской В. С., Ситникова В. В., Фирсова А. В., Блинов Е. В. № 2016132535 Заявл. 05.08.2016; Опубл. 14.02.2018, Бюл. № 5.

УДК 678.04:

О.В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой ГОСПиТБ;
С.Г. Тихомиров, д-р техн. наук, проф.; М.А. Кулигина, асп.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

МЕТОД РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА

Последние достижения в области полимерной химии позволяют заключить, что процессом создания сетки поперечных связей можно управлять. Количественный анализ параметров вулканизационной сетки проводят различными методами, например, авторами [1] предложен метод, основанный на совместном применении теории высокоэластичности и теории строения полимерных сеток.

Одной из важнейших структурных характеристик сетчатых полимеров является степень поперечного сшивания, которую можно определить из выражения [1]:

$$v = \rho / M_c = N_c / N_A, \quad (1)$$

где ρ – плотность полимера; M_c – молекулярная масса среднего участка цепи между двумя соседними узлами пространственной сетки; N_c – число цепей сетки в единице объема; N_A – число Авогадро.

Степень поперечного сшивания (плотность пространственной сетки) характеризует число молей цепей сетки в единице объема. Плотность пространственной сетки можно определить по данным равновесного набухания вулканизата в растворителе.

Молекулярную массу цепей сетки определяют по уравнению Флори-Ренера:

$$\frac{1}{M_c} = -\frac{V_r + \chi \cdot V_r^2 + \ln(1 - V_r)}{\rho_k \cdot V_0 \cdot (V_r^{1/3} - 0,5 \cdot V_r)}, \quad (2)$$

где V_0 – молярный объем растворителя, м³/моль; V_r – объемная доля каучука в набухшем вулканизате, м³/моль; χ – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие между каучуком и растворителем определяется как $(0,37 + 0,52 \cdot V_r)$.

Объемную долю каучука в набухшем образце можно рассчитать по уравнению [2]:

$$V_r = \frac{P_0 F}{\rho_k} / \left(\frac{P_0 F}{\rho_k} + \frac{P_H - P_C}{\rho_p} \right) \cdot (a \cdot e^{-z} + b), \quad (3)$$

где P_0 – исходная масса образца, г; F – массовая доля сухого каучука в вулканизате; ρ_k и ρ_p – плотности каучука и растворителя, соответствен-

но, г/см³; P_н – масса набухшего образца, г; P_с – масса образца, высушенного после набухания, г; a и b – константы, характеризующие систему (a=0,56, b=0,44); z – массовая доля наполнителя в вулканизате.

Таким образом, используя данный подход можно количественно определить плотность пространственной сетки получаемого вулканизата. Однако при оценке пространственной структуры вулканизата после его деградации (например, после старения или направленной деструкции) следует учитывать, что часть разрушенной структуры полимера в ходе набухания будет вымываться. Поэтому для таких случаев нами предложено ввести формулу поправки:

$$V_r = \frac{P_0 F}{\rho_k} / \left(\frac{P_0 F}{\rho_k} + \frac{P_n - P_c}{\rho_p} \right) \cdot \frac{P_c}{P_0} \cdot (a \cdot e^{-z} + b), \quad (4)$$

Резины на основе бутилкаучука могут быть регенерированы под влиянием излучений высоких энергий, источником которых являются, в частности ускорители электронов [3]. Проведены исследования по влиянию облучения на изменение структурных параметров резин на основе бутилкаучука смоляной вулканизации. В качестве объектов исследования использовали образцы диафрагменных резин: 1 – до эксплуатации; 2 – после эксплуатации при заданном ресурсе работы [4]. Обработку ионизирующим излучением осуществляли на ускорителе электронов «УЭЛВ-10-10-70-С-«Электроника» в диапазоне поглощенных доз от 15 до 80 кГр.

Плотность поперечного сшивания в образцах определяли в соответствии с формулой (3). В таблице приведены данные расчетов структурных параметров полученного радиационного бутилрегенерата. На рисунке представлены зависимости изменения плотности поперечного сшивания исследуемых образцов от поглощённой дозы.

Таблица – Плотность пространственной сетки (остаточной) образца 1 после облучения

Доза облучения, кГр	Плотность сшивки ×10 ⁵ , моль/см ³	
	формула (1)	формула (2)
0	4,12	3,76
15	3,09	2,82
30	2,51	2,29
50	1,94	1,77
60	1,49	1,36
80	1,51	1,38

Анализ зависимостей рисунка показал, что резина, бывшая в эксплуатации (образец 2) характеризуется меньшими значениями плотности поперечного сшивания и в ходе облучения более интенсивно происходит разрушение пространственной структуры.

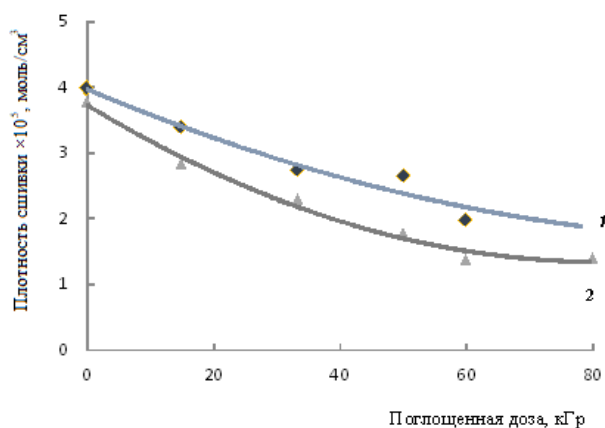


Рисунок – Зависимости изменения плотности сшивки от поглощенной дозы диафрагменных резин на основе бутилкаучука: 1 – до эксплуатации; 2 – после эксплуатации

Значения плотности пространственной сетки, полученные по уточненной формуле (4) меньше ~ на 10 %, чем полученные по формуле (3). Если использовать формулу (3) при анализе изменения параметров пространственной структуры резин, подвергшихся направленной деструкции (например, получение радиационного регенерата при малых поглощённых дозах), в тех случаях, когда снижение плотности поперечного сшивания может быть незначительным, для интерпретации результатов потребуется проведение дополнительных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лежнев Н. Н., Курылев В. В., Цыганкова Э. И. Структурные характеристики и упруго-релаксационные свойства наполненных резин. Тематич. обзор. Сер «Производство шин». М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. 67 с.
2. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ. 2002. 604 с.
3. Пономарев А. В., Ершов Б. Г. Применение ускоренных электронов для модифицирования полимеров и получения композиционных материалов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. Т. 54. № 6. С. 566–571.
4. Rresearch into kinetics of radiation destruction of elastomers Tikhomirov S. G., Karmanova O. V., Podvalny S. L., Khvostov A. A., Karmanov A. V. // Advanced Materials and Technologies. 2018. № 2. С. 9–17.

П.Н. Саввин, канд. техн. наук, доц.;
В.М. Болотов, д-р техн. наук, проф.;
Е.В. Комарова, канд. техн. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ПРИРОДНЫЕ ПИГМЕНТЫ КАК БИОДОБАВКИ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

Рациональное питание является важнейшей составной частью здорового образа жизни, оно помогает сохранить здоровье и реализовать резерв долголетия организма. Ослабленные защитные функции организма не в полной мере противодействуют вредным окислительным реакциям, протекающим по радикально-цепному механизму. Укрепление естественных антиоксидантных механизмов обеспечивается за счет употребления в пищу продуктов, содержащих вещества, обладающих ингибирующими свойствами (флавоноиды, дубильные вещества, токоферолы, каротиноиды, ликопин, гидрокси- и аминокислоты, аскорбиновую кислоту и др. органические вещества).

При производстве натуральных красителей используется сырье, содержащее в своем составе природные антиоксиданты. В то же время, используемые в настоящее время синтетические красители ею не обладают.

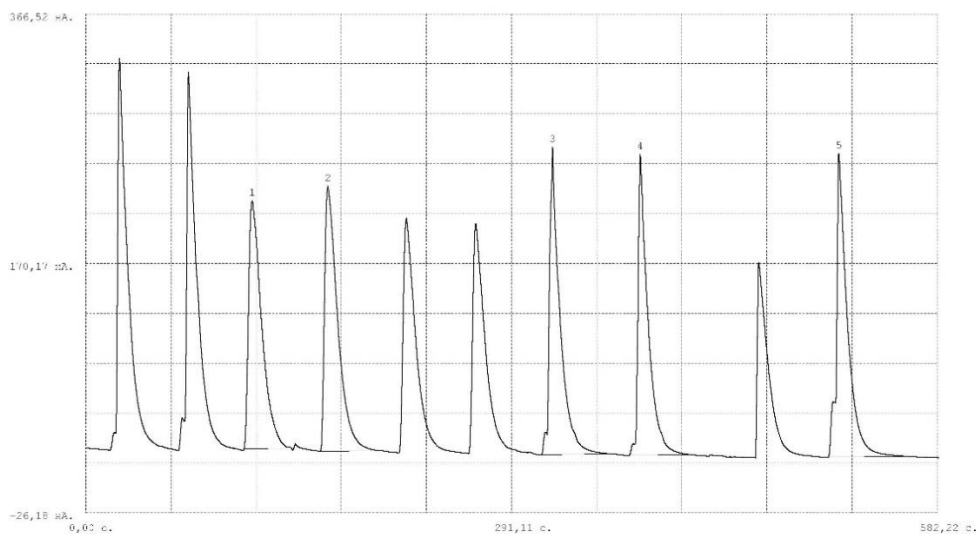
Объектом исследования являлись каротиноидные колоранты, полученные из корнеплодов моркови путем термофилизации сырья с последующей экстракцией пигментов этиловым спиртом [1]. Также проводились исследования экстрактов антоциановых пигментов, получаемых бескислотным выделением этанолом из выжимок ягод черной смородины [2].

Исследуемые красители являются перспективным сырьем для использования в различных отраслях пищевой, фармацевтической и косметической промышленности, в том числе кондитерской, ликероводочной и др. В частности, в отличие от синтетических, их можно рекомендовать для окрашивания продуктов детского питания.

Для определения антиоксидантной активности использован прибор ЦветЯуза-01-АА, который позволяет проводить прямые количественные измерения антиоксидантной активности исследуемых проб, причем, варьируя полярность и величины приложенных потенциалов можно определять не только суммарную антиоксидантную активность, но и активность отдельных классов биологических соединений [3].

В результате эксперимента (рисунок 1) была определена суммарная антиоксидантная активность термофилизированных каротиноид-

ных пигментов в экстракте и в концентрате (стандарт – α -токоферола ацетат), она составляла 433,6 г/дм³ и 8,27 г/г соответственно.



a



б

Рисунок 1 – Хроматограмма: *a* – спиртового экстракта моркови; *б* – концентрата спиртового экстракта моркови

Оценку суммарной антиоксидантной активности спиртового экстракта черной смородины (рисунок 2) проводили в аналогичных условиях с использованием в качестве стандарта рутин.

В результате эксперимента была определена суммарная антиоксидантная активность (стандарт – рутин) ряда антоциановых красителей, полученный в виде концентрата соответствующего экстракта. Так для черничного красителя значение этого показателя составляет 39,5 мг/г, для черносмородинового – 27,0 мг/г.

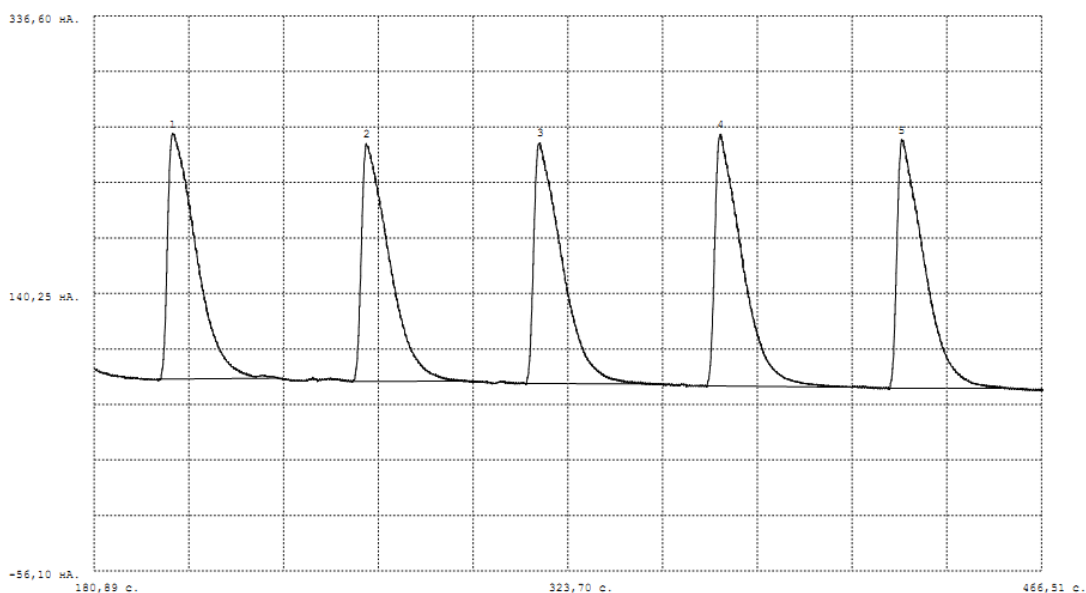


Рисунок 2 – Хроматограмма концентрата спиртового экстракта черной смородины

На основании проведенных исследований можно сделать вывод: концентраты экстрактов выжимок ягод черной смородины и морковиможно использовать не только как красящие вещества при производстве широкого спектра продукции, но и как ценный источник антиоксидантов. Это позволяет считать данные биодобавки полифункциональными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2221829 РФ Способ получения спирто-водорастворимого каротиноидного красителя из растительного сырья / Л. И. Перикова, В. М. Болотов, О. Б. Рудаков; заявитель и патентообладатель ВГТА. – № 2002119910; заявл. 22.07.2002; опубл. 20.01.2004 Бюл. № 2.
2. Пат. 2228344 РФ Способ получения антоцианового красителя из растительного сырья / А. П. Один, А. Д. Хайрутдинова, В. М. Болотов; заявитель и патентообладатель ВГТА. – № 2002131129; заявл. 19.11.2002; опубл. 10.05.2004 Бюл. №13.
3. Яшин Л. Я., Черноусова Н. И. Определение содержания природных антиоксидантов в пищевых продуктах и БАДах // Пищевая промышленность. 2007. № 5. С. 28–30.

И.Н. Воронцов, асп.;
В.М. Болотов, д-р техн. наук, проф.;
П.Н. Саввин, канд. техн. наук, доц.;
Е.В. Комарова, канд. техн. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ВЛИЯНИЕ АМИНОСОЕДИНЕНИЙ НА СОДЕРЖАНИЕ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ В ТЕХНОЛОГИИ «СУЛЬФИТНО-АММИАЧНЫХ» САХАРНЫХ КОЛЕРОВ

Нами проведены исследования по изучению влияния аминосоединений на процесс меланоидинообразования углеводов с целью получения максимального содержания красящих веществ в сахарных колерах [1].

Для приготовления «сульфитно-аммиачного» сахарного колера I в плоскодонный термоизолированный стакан из нержавеющей стали объемом 200 мл заливали 100 г глюкозо-фруктозного сиропа с содержанием сухих веществ 70%, с добавлением в реакционную массу гидроксида аммония (NH_4OH) и сульфита натрия безводного (Na_2SO_3) при непрерывном перемешивании механической мешалкой и нагревании на электроплитке. Температуру раствора углеводов контролировали ртутным термометром, находящимся в реакционной массе.

В условиях нагревания глюкозо-фруктозный сироп из бесцветного раствора превращался в соломенный и далее светло-коричневый цвет. При вспенивании (температура реакционной массы 135–140°C) в стакан добавляли 25 мл горячей воды с температурой 70°C.

Полученный раствор продолжали нагревать при температуре 140°C до положительной пробы на наличие красящих веществ (стеклянная палочка, опущенная в реакционную массу, окрашивалась темно-коричневой пленкой, застывающей на воздухе).

«Сульфитно-аммиачный» сахарный колер II готовили в аналогичных условиях с добавлением в реакционную массу NH_4OH , Na_2SO_3 и амидосульфамата аммония $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$. По окончании процесса приготовления получали сахарные колеры темно-коричневого цвета. Полученные сахарные колеры анализировали на содержание сухих веществ, изучали плотность, органолептические и спектральные показатели. Численные характеристики окраски исследуемых образцов определяли сканерометрическим методом с использованием планшетного сканера HP ScanJet 3570 C с применением компьютерной обработки изображений в цветовом режиме RGB [2]. Растворы помещали в оптические кюветы с толщиной поглощающего слоя 10,0 мм и ска-

нировали с помощью специальной приставки.

Представленные в таблице 1 показатели «сульфитно-аммиачного» сахарного колера I характерны для пищевых красителей данного типа.

Таблица 1 – Основные физические, органолептические и спектральные показатели «сульфитно-аммиачного» сахарного колера I

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Внешний вид и цвет	Жидкость шоколадного цвета
2	Запах и вкус	Обладает горьким вкусом и запахом жженого сахара
3	Содержание сухих веществ, %	73
4	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,27
5	Оптическая плотность при длине волны 610 нм в кювете толщиной 10 мм 0,1 % раствора сахарного колера	0,32

Присутствие аммонийных соединений в виде NH₄OH при нагревании высококонцентрированного раствора глюкозо-фруктозного сиропа «сульфитно-аммиачного» сахарного колера приводит к образованию не только красящих веществ в виде продуктов карамелизации углеводов (безазотистые красящие вещества), но и, за счет слабощелочной среды, синтезу азотсодержащих пигментов – меланоидинов со своими спектральными свойствами (табл. 1, рис. 1).

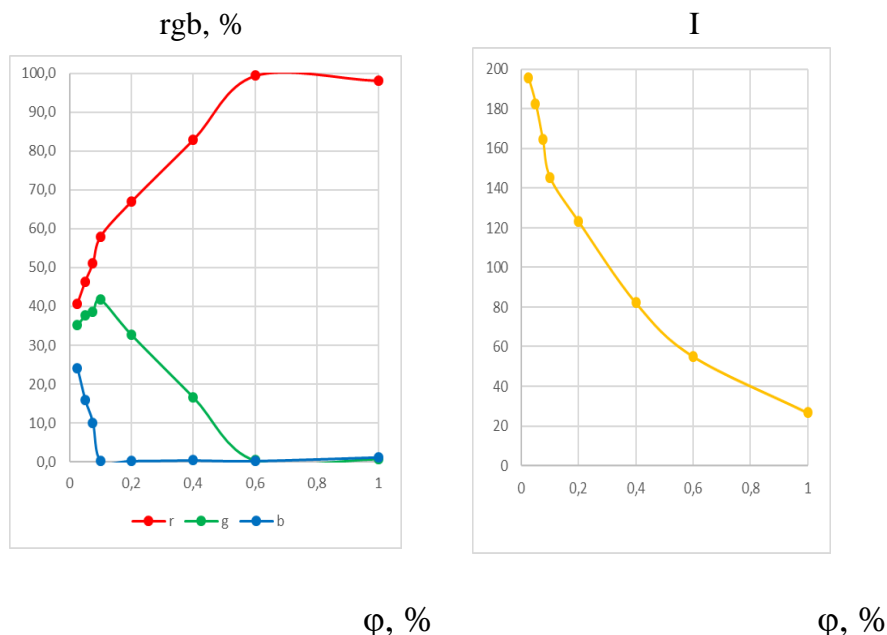


Рисунок 1 – Цветометрические rgb – характеристики и интенсивность окраски (I) растворов «сульфитно-аммиачного» сахарного колера I при различной доли (φ) красителя

Наличие в реакционной массе аммиака способствует его взаимодействию с карбонильной группой углеводов и образованию амिनосоединений (оснований Шиффа).

Оценку цветометрических показателей проводили методом сканерометрии. Растворы готовились методом разбавления до соответствующей объемной доли колера.

В таблице 2 представлены основные физические характеристики «сульфитно-аммиачного» сахарного колера II, полученного с добавкой амидосульфамата аммония.

Таблица 2 – Основные физические, органолептические и спектральные показатели «сульфитно-аммиачного» сахарного колера, полученного в присутствии $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя
1	Внешний вид и цвет	Жидкость черно-шоколадного цвета
2	Запах и вкус	Обладает горьким вкусом и запахом жженого сахара
3	Содержание сухих веществ, %	75
4	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,30
5	Оптическая плотность при длине волны 610 нм в кювете толщиной 10 мм 0,1 % раствора сахарного колера	0,35

Следует отметить, что добавление амидосульфамата аммония $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ в глюкозо-фруктозный сироп при нагревании приводит к увеличению содержания красящих веществ за счет его диссоциации в растворе с отщеплением катиона NH_4^+ и дальнейшего взаимодействия с карбонильной группой углеводов с образованием оснований Шиффа и повышением окрашивающей способности «сульфитно-аммиачного» сахарного колера II (таблица 2).

Результаты цветометрической оценки растворов «сульфитно-аммиачного» сахарного колера II с добавкой амидосульфамата аммония представлены на рисунке 2.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что наиболее эффективно процесс получения «сульфитно-аммиачных» сахарных колеров происходит с увеличением концентрации аммонийных соединений в реакционной массе за счет повышения количества образующихся меланоидинов, увеличивающих содержание красящих веществ.

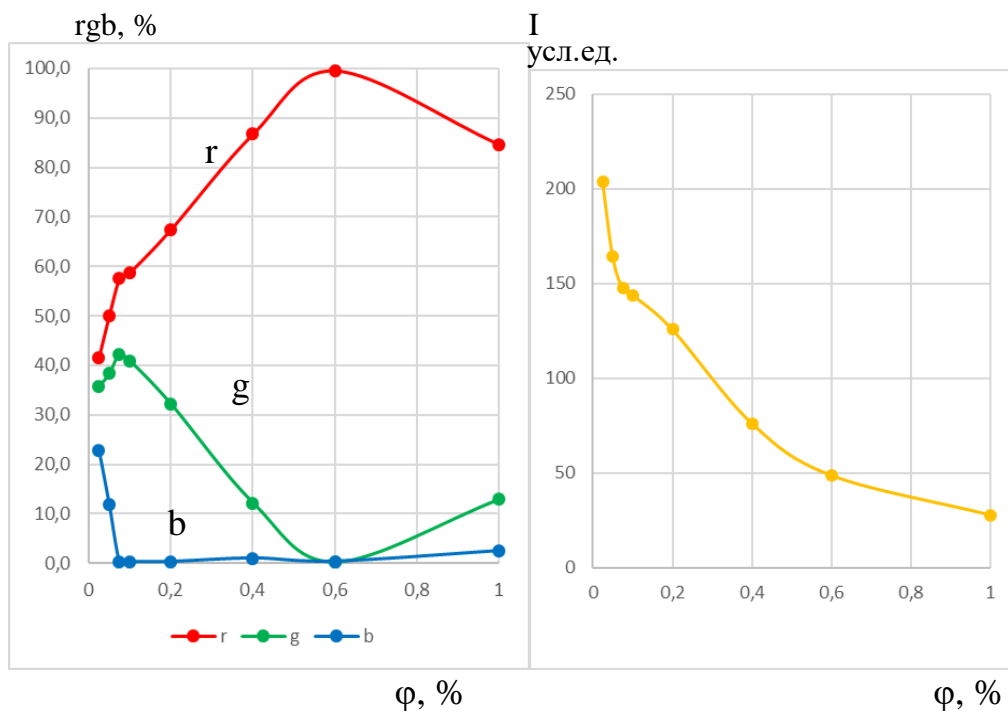


Рисунок 2 – Цветометрические rgb – характеристики и интенсивность окраски (I) растворов «сульфитно-аммиачного» сахарного колера II, полученного в присутствии $NH_4SO_3NH_2$, при различной доли (ϕ) красителя

ЛИТЕРАТУРА

1. Болотов, В. М. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение [Текст] / В. М. Болотов, А. П. Нечаев, Л. А. Сарафанова. – СПб.: ГИОРД, 2008. – 240 с.
2. Байдичева, О.В. Цветометрия – новый метод контроля качества пищевой продукции / О.В. Байдичева, В.В. Хрипушин, О.Б. Рудаков // Пищевая промышленность. 2008, № 5. – С. 20-22.

В.А. Седых, канд. техн. наук, проф.;
А.С. Казакова, канд. техн. наук, доц.;
М.С. Щербакова, канд. техн. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

УТОЧНЕНИЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОЙ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА ПЭТФ С ПОМОЩЬЮ ВИСКОЗИМЕТРА ВПЖ-2

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) представляет собой продукт поликонденсации терефталевой кислоты или диметилтерефталата с этиленгликолем (гомополимер); терефталевой кислоты или диметилтерефталата с этиленгликолем и диэтиленгликолем (сополимер), белого или светло-кремового цвета, выпускается стабилизированным. Макромолекула имеет конформацию статистического клубка.

ПЭТФ хорошо перерабатывается литьем под давлением и экструзией (пленки). При производстве волокон и пленок молекулярная масса полимера составляет от 15 до 40 тыс., а при изготовлении преформ для выдувной тары – до 65 тыс. Он имеет узкое молекулярно-массовое распределение и представляет собой жесткоцепной полимер с малой скоростью кристаллизации [1].

Определение предельного числа вязкости ПЭТФ, соответствующего требованиям стандарта ГОСТ Р 51695-2000 [2], позволяет оценить качество получаемого полимера (в том числе вторичного) и выбрать метод переработки.

Цель работы – уточнение необходимых условий и процедуры проведения определения предельного числа вязкости раствора ПЭТФ с помощью двухрожкового вискозиметра серии ВПЖ-2.

Предельное число вязкости (дл/г) определяется для растворов ПЭТФ по ГОСТ 18249-72 [3] на вискозиметре любого типа по ГОСТ 10028-81 [4] с постоянной $0,1 \text{ мм}^2/\text{с}^2$. Согласно ГОСТ 10028-81 таким параметрам соответствуют вискозиметры: ВПЖ-1, ВПЖТ-1 с диаметром капилляра 1,16 мм, ВПЖ-2, ВПЖТ-2 с диаметром капилляра 0,99 мм. При этом согласно ГОСТ 18249-72 обязательным требованием к подбору диаметра капилляра вискозиметра является значение времени истечения чистого растворителя в пределах от 80 до 200 с.

В качестве растворителя согласно ГОСТ Р 51695-2000 используется смесь фенола с 1,2-дихлорбензолом, а также смеси фенола с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном, что допускается ГОСТ Р 51695-2000. Растворение ПЭТФ проводится при непрерывном перемешивании при температуре 135-140°C в течение не более 15 мин. При использовании других типов растворителей, указанных в стандарте осуществляется

пересчет определения предельного числа вязкости.

Методика подготовки вискозиметра, вспомогательной посуды для проведения испытания соответствовала ГОСТ 18249-72. Также согласно этому стандарту изготавливались и растворы. Измерения проводили при 25°C, при этом уровень термостатирующей жидкости (воды) на 3 см выше верхнего колена вискозиметра.

В работе в качестве растворителя первоначально использовали смесь фенола с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном (50:50), что допускается ГОСТ Р 51695-2000. При использовании вискозиметра ВПЖ-1 с диаметром капилляра 1,16 мм время истечения чистой смеси растворителей составило меньше 80 с (32,0 с), как и при использовании вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,99 мм время истечения чистой смеси растворителей также меньше 80 с (33,7 с).

Изменение соотношения дозировки компонентов в растворителе не привело к существенному увеличению времени истечения чистого растворителя.

Для смеси фенола с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном (60:40) при использовании вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,99 мм время истечения чистого растворителя составило также меньше 80 с (41,5 с), но при использовании данного соотношения растворителей наблюдается тенденция к увеличению времени истечения чистого растворителя.

В связи с вышеизложенным было принято решение в качестве растворителя использовать смесь фенола с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном (60:40) и уменьшить диаметр капилляра вискозиметра с целью увеличения времени истечения чистого растворителя.

Для смеси фенола с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном (60:40) при использовании вискозиметра ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,73 мм время истечения чистой смеси растворителей составило 94,8 с, что находится в требуемых пределах. При этом постоянная вискозиметра в данном случае составила $0,03 \text{ мм}^2/\text{с}^2$.

Вискозиметр ВПЖ-2 погружали вертикально в термостат с термостатирующей жидкостью (водой). Вискозиметр заполняли 10 см³ растворителя/раствора. Через 15 мин термостатирования многократно определяли время истечения растворителя/раствора. Далее, вискозиметр извлекали из термостата, освобождали от растворителя/раствора, промывали ацетоном, сушили воздухом и обратно устанавливали в термостат.

С целью ускорения растворения ПЭТФ в смеси растворителей гранулы полимера дробились. Экспериментально подобрана начальная максимальная концентрации полимера в смеси фенола с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном (60:40) равная $0,07 \pm 0,005 \text{ г/см}^3$.

Навеску порошка ПЭТФ засыпали в предварительно взвешен-

ную мерную колбу объемом 10 см³ и ½ объема заполняли смесью растворителей. Заливать большее количество смеси растворителей не целесообразно по причине ее высокого температурного коэффициента объемного расширения. После чего мерную колбу (без пробки) разогревали в течении 10–15 мин при 135°С в воздушном термостате до полного растворения полимера. Далее мерную колбу извлекали из термостата, охлаждали до комнатной температуры и доливали до метки 10 см³ смесью растворителей комнатной температуры.

Полученный раствор ПЭТФ в мерной колбе взвешивали на аналитических весах, определяли его плотность, после чего закрывали пробкой и перемешивали взбалтыванием. Далее полученный раствор заливали в вискозиметр. Через 15 мин термостатирования многократно определяли время истечения раствора при 25°С.

Затем возвращали смесь растворов в мерную колбу с последующим взвешиванием на аналитических весах. После чего мерную колбу с раствором охлаждали до комнатной температуры и доливали до метки 10 см³ смесью растворителей. С учетом убыли массы раствора и ранее определенной плотности вычисляли следующую концентрацию раствора полимера.

Процедура пошагового уменьшения концентрации повторялась не менее 5 раз. Расчет концентрации проводили по ГОСТ 18249-72. Далее, вискозиметр извлекали из термостата, освобождали от раствора, промывали ацетоном, сушили воздухом и устанавливали обратно в термостат.

Полученные данные обрабатывались по ГОСТ 18249-72. Строилась линейная зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов и определялась предельная (характеристическая) вязкость полимера.

Таким образом, определены необходимые условия замера предельной вязкости раствора ПЭТФ применительно к смеси фенола с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном (60:40) и вискозиметра ВПЖ-2, а именно:

- подобран диаметр капилляра вискозиметра равный 0,73 мм обеспечивающий продолжительность истечения указанной смеси растворителей более 80 с;

- определена начальная максимальная концентрация ПЭТФ для смеси фенола с 1,1,2,2-тетрахлорэтаном (60:40) позволяющая добиться увеличения продолжительности истечения в 1,2–1,4 раза по сравнению со смесью растворителей;

- уточнена процедура выполнения методики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров В. Г., Коптенармусов В. Б. Промышленные термопласты: Справочник. – М.: АНО «Издательство «Химия», «Издатель-

ство «КолосС», 2003. – 208 с.

2. ГОСТ Р 51695-2000 Полиэтилентерефталат. Общие технические условия.

3. ГОСТ 18249-72 Пластмассы. Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров.

4. ГОСТ 10028-81 Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия.

УДК: 541.18.041.2 : 541.64

Е.В. Чурилина, канд. хим. наук, доц.;

С.С. Никулин, д-р техн. наук, проф.;

Г.В. Шаталов, д-р. хим. наук, проф.

(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА

Возрастающий спрос на шинную, резинотехническую продукцию способствует развитию промышленности по производству синтетических каучуков. Особое место необходимо выделить каучукам, получаемым эмульсионной полимеризацией, из-за их широкого применения и комплекса важных свойств [1]. При внедрении новых технологий изготовления синтетических каучуков и модернизации действующих, необходимо учитывать требования региональной экологии [2]. Улучшить экологические показатели производства эмульсионных каучуков позволяет использование полимерных флокулянтов в процессах выделения из-за значительного снижения расхода коагулирующих агентов и предотвращения сброса со сточными водами большого количества солей и других компонентов эмульсионной системы. Широкое применение для промышленного выделения каучуков из синтетических латексов получают катионные полиэлектролиты, особенно на основе четвертичных солей аммония [3]. Среди которых большого внимания заслуживают полимеры N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) благодаря его доступности и легкости полимеризации, но высокая стоимость данного коагулянта сдерживает внедрение в промышленности. Это является причиной дальнейших исследований по поиску более эффективных полимерных флокулянтов. При этом следует отметить, что применению катионных полимерных материалов в производстве бутадиен-нитрильных каучуков в литературных источниках должного внимания уделено не было.

Цель работы – рассмотрение возможности применения водорастворимых катионных сополимеров ДАДМАХ с акриламидом (АА) и малеиновой кислотой (МК) в процессах выделения бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-40СНТ из латексов. Выбор этих дешевых и доступных сомономеров обусловлен тем, что позволит сделать более конкурентноспособным продукт из-за уменьшения его стоимости.

Эффективность коагулирующего действия полимерных продуктов оценивали гравиметрически – по массе образующегося коагулюма и визуально – по прозрачности серума. На рисунке 1 представлены кривые зависимости доли осажденного каучука из латекса от расхода (Р, кг на тонну каучука) сополимеров ДАДМАХ с АА и МК.

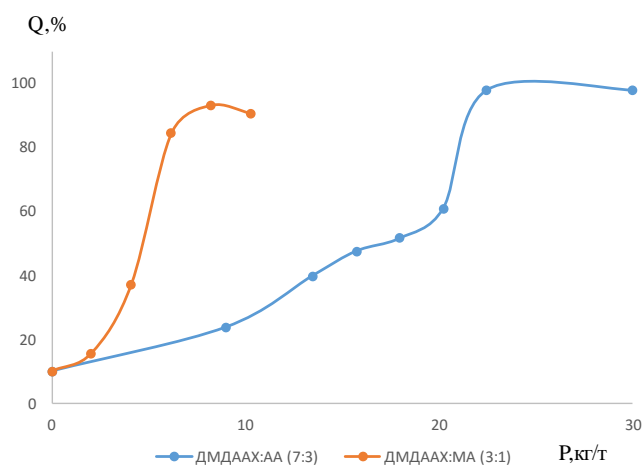


Рисунок 1 – Влияние расхода сополимеров ДАДМАХ:АА и ДАДМАХ:МК на выход образующейся крошки каучука из латекса СКН-40СНТ (расход H_2SO_4 – 15 кг/т каучука, 20°C)

Полнота коагуляции при использовании сополимера ДАДМАХ : АА достигается при расходе 22 кг/т, а при использовании ДАДМАХ : МК – 8 кг/т. Меньший расход сополимера с МК связан с присутствием в строении кислотных групп, возможно, приводящих к подкислению системы, что способствует ее дестабилизации.

Концентрация дисперсной фазы имеет важное значение в процессе выделения каучука из латекса, особенно при действии органических коагулянтов [4]. Поэтому в работе изучено влияние этого фактора на полноту выделения каучука (рисунок 2). Масса образующегося коагулюма снижается с увеличением расхода коагулянта при уменьшении концентрации дисперсной фазы (разбавление в 2 раза). Причем при разбавлении латекса наблюдается не только снижение флокулирующего действия сополимера, но и изменяется характер закономерностей, так как повышение его расхода приводит не к уве-

личению, а уменьшению массы образующейся крошки каучука. Похожее явление уже описывалось в литературе, где авторы отмечали, что в разбавленных и концентрированных системах агрегация частиц протекает различными способами [5].

Для исследуемой системы это, можно объяснить тем, что в разбавленном латексе с увеличением концентрации сополимера его свободные карбоксильные группы звеньев малеиновой кислоты способны взаимодействовать с катионами натрия с получением соли выполняющей роль защитного слоя, проявляя свойства ПАВ, тем самым препятствуя агломерации частиц [4].

При применении в промышленности нового флокулянта для выделения каучуков из латексов актуален вопрос о его влиянии (или продуктов его взаимодействия с эмульгаторами) на физико-механические и потребительские свойства получаемых каучуков, резин и пленок. Данные исследования физико-механических показателей показали, что вулканизаты, полученные на основе каучуков, выделенных с помощью синтезированных сополимеров соответствуют показателям, которые указаны в ТУ и близки к контрольным показателям.

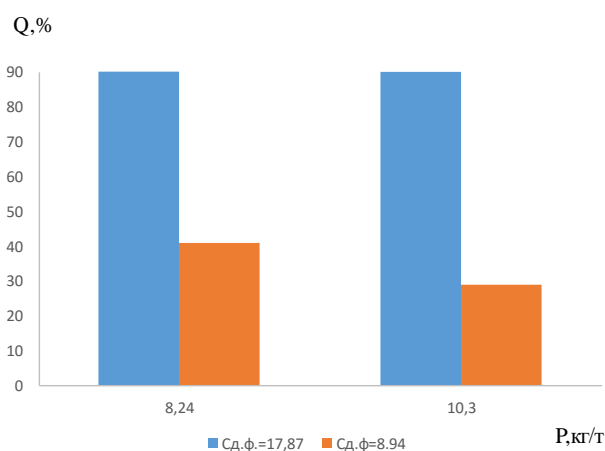


Рисунок 2 – Влияние концентрации дисперсной фазы на выделение крошки каучука из латекса СКН-40СНТ сополимером ДАДМАХ : МК (С.д.ф=8,94, Сд.ф.=17,87, 20°С)

Таким образом, применение исследуемых сополимеров в технологии выделения бутадиен-нитрильного каучука из латекса позволяет снизить расход коагулирующих агентов, повышает экологичность процесса и существенно не отражается на свойствах получаемого продукта, резиновых смесей и вулканизатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И. М., Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического

каучука. М.: «КолосС», 2008. – 357 с.

2. Пугачева И. Н, Никулин С. С Композиционные материалы на основе эмульсионных каучуков. Deutschland. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 219 с.

3. Вострикова, Г. Ю. Катионные полиэлектролиты в технологии выделения каучуков из латекса // Г. Ю. Вострикова, С. С. Никулин. – Изд-ль: LAP LAMBERT Academic Publishing. 2020. 104 с.

4. Никулин, С. С. Применение сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с малеиновой кислотой для выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса / С. С. Никулин, Т. Н. Пояркова, В. М. Мисин // Журн. прикл. хим. 2008. Т.81. Вып. 8. С.1382-1388.

5. Крючкова, Н. В. Исследование процесса выделения эмульсионных бутадиен-(а-метил)стирольных каучуков с применением катионного полиэлектролита поли-N,N'-диметил-N-2-гидроксипропилам-монийхлорида // Н. В. Крючкова, Ю. Н. Орлов, С. В. Леванова // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84. № 11. С. 1893–1897.

УДК 678.762.9

Н.С. Никулина, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.
(ВИПКС ГПС МЧС России, г. Воронеж);

С.С. Никулин, д-р. техн. наук, проф.;

Л.А. Власова, канд. техн. наук, доц.;

В.Н. Вережников, д-р. хим. наук, проф.

(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

СОЛИ АКРИДИНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Эмульсионные каучуки широко используются в различных отраслях промышленности [1]. Стадия выделения каучуков несет значительную экологическую нагрузку на природные объекты.

Это связано с использованием и в настоящее время солевых коагулирующих агентов, а именно хлорида натрия, расход которого составляет более 200 кг/т каучука. Поэтому задача разработки новых технологий, снижающих расход солей или полностью исключаящий их применение в производстве эмульсионных каучуков [2, 3].

Промышленные процессы выделения каучука из латекса протекают в кислой коррозионной среде. Применение коагулянта, обладающего антикоррозионными свойствами, будет способствовать продлению срока службы технологического оборудования [4].

Интерес в этом плане представляет акридин, обладающий комплексом свойств, представляющих интерес для промышленности син-

тетического каучука. Способность акридина образовывать соли создает хорошие предпосылки к использованию его для снижения агрегативной устойчивости дисперсных систем.

В представленной работе оценена эффективность использования соли акридиния для снижения агрегативной устойчивости латексных дисперсий эмульсионных каучуков.

Процесса коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК проводили с использованием соли акридиния, получаемой смешением акридина с водным раствором соляной кислоты с массовой долей 0,3–0,35 ед. Мольное соотношение акридин : хлористый водород составляло 1 : 1,1. Латекс имел следующие характеристики: сухой остаток 22,3 % мас., рН латекса – 9,5, Содержание связанного стирола, 22,7 % мас.

Процесс коагуляции проводили по методике, описанной в работе [5], при 20°C. В качестве коагулирующих агентов использовали водные растворы следующих солей: акридина гидрохлорида с массовой долей 0,016 ед., хлорида натрия с массовой долей 0,2 ед. Подкисляющий агент - водный раствор серной кислоты с массовой долей 0,02 ед. Образующуюся каучук отделяли от серума, промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 80–85°C.

Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически. Проведенными исследованиями установлено, что количество выделяемой крошки каучука закономерно возрастает с увеличением расхода, как хлорида натрия, так и соли акридиния. Расход акридина гидрохлорида на 2 порядка ниже расхода хлорида натрия.

Таблица – Влияние природы коагулянта и температуры коагуляции на эффективность выделения каучука из латекса СКС-30 АРК

Вид коагулянта	Хлорид натрия						
Температура, °С	20						
Расход хлорида натрия, кг/т каучука	10	30	50	70	100	120	150
Выход коагулюма, %	34,5	56,3	74,7	80,5	85,6	90,5	97,1
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп

Продолжение таблицы

Вид коагулянта	Гидрохлорид акридина						
Температура, °С	20						
Расход гидрохлорид акридина, кг/т каучука	0,3	0,5	1,0	1,5	2,0	-	-
Выход коагулюма, %	74,6	85,3	90,8	98,2	98,6	-	-
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп	-	-

Примечание. Расход серной кислоты 15 кг/т каучука; рН водной фазы (серума) 2,8-3,1; кнп – коагуляция не полная; кп – коагуляция полная.

Теоретически можно предположить следующий механизм процесса дестабилизации латексной дисперсии в присутствии акридина гидрохлорида. На первом этапе при введении в латексную дисперсию соли акридиния будет протекать быстрое снижение её содержания в коагулируемой системе и возрастание концентрации ионно-солевого комплекса, образующегося за счет взаимодействия акридина гидрохлорида с анионным ПАВ – эмульгатором в адсорбционных слоях на поверхности латексных глобул. Образующаяся соль щелочного металла будет усиливать процесс коагуляции по концентрационному механизму, основанному сжатии диффузионного электрического слоя и снижению электрического потенциала, но не устраняющий его полностью [6]. Образующийся слабо диссоциирующий ионно-солевой комплекс обладает малой устойчивостью, легко гидролизуеться как соль слабой кислоты и слабого основания с выделением высшей карбоновой кислоты и гидроксида акридиния. Образующееся основание – гидроксид акридиния неустойчиво и разлагается с выделением акридина и воды.

Данный процесс будет протекать на начальной стадии – при введении соли акридиния в латекс бутадиен-стирольного каучука.

На втором этапе процесса выделения каучука система подкисляется водным раствором серной кислоты до pH 2,5-3,5. При этом образовавшийся ионно-солевой комплекс (а также «чистый» акридин) будут взаимодействовать с серной кислотой с образованием соли акридиния (сульфата акридиния) и выделением высшей карбоновой кислоты.

Таким образом, процесс выделения каучука из латекса сопровождается рядом последовательных и параллельно-последовательных превращений. Данные превращения будут протекать до полного исчерпания анионного ПАВ – эмульгатора. В коагулируемой системе будет протекать постоянное возобновление соли акридиния (в форме $(C_{13}H_9N^+H)HSO_4$), которая будет вновь взаимодействовать с анионными ПАВ до полного их перевода в высшие карбоновые кислоты и полной потери агрегативной устойчивости системы. Сохранение постоянства содержания соли акридиния в коагулируемой системе позволяет обеспечить протекание процесса выделения каучука из латекса при малых расходах коагулирующего агента. Кроме того, в кислой среде будет протекать реакция взаимодействия анионного ПАВ с серной кислотой, сопровождающаяся образованием высшей карбоновой кислоты и соли щелочного металла. Частичный захват акридина крошкой каучука не окажет отрицательного влияния на свойства полимера и показатели резиновых смесей и вулканизатов на его основе.

Акридин в данном случае будет выполнять функцию антиоксиданта. Акридин и его соединения с жирными и смоляными кислотами эмульгатора, образующиеся при коагуляции, относятся к полярным веществам плохо растворимым в неполярной матрице вулканизата бутадиен-стирольного каучука. Следовательно, в процессе вулканизации и эксплуатации эти соединения мигрируют на поверхность образцов изделий и выполняют функцию физического антиоксиданта – барьера, защищающего каучуковую матрицу вулканизата от воздействия атмосферного кислорода и озона.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод о перспективности применения акридина и его солей в технологическом процессе производства эмульсионных каучуков.

Акридина гидрохлорид может быть использован для выделения каучука из латекса. Расход данной соли меньше расхода хлорида натрия. Это объясняется тем, что соль акридина регенерируется в процессе выделения каучука из латекса. Частичная потеря акридина и его производных за счет захвата их образующейся крошкой каучука компенсируется за счет дополнительной подпитки коагулируемой системы солью акридиния. Вулканизаты полученные на основе каучука выделенного гидрохлоридом акридина, соответствуют требованиям ТУ, а по устойчивости к старению превосходят их.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А. А. Берлина. СПб : Профессия, 2009. – 560 с.

2. Папков, В. Н., Ривин, Э. М., Блинов, Е. В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства / В. Н. Папков, Э. М. Ревин, Е. В. Блинов. – Воронеж. ВГУИТ, 2015. – 315 с.

3. Никулин, С. С. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов / С. С. Никулин, В. Н. вержников // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – № 4. – С. 26–37.

4. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 446 с.

5. Практикум по коллоидной химии латексов / Т. Н. Пояркова, С. С. Никулин, И. Н. Пугачева и др. – М.: Издательский Дом «Академия Естествознания», 2011. – 124 с.

6. Нейман, Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 1980. – 236 с.

Л.В. Молоканова, канд. биол. наук, доц.;
И.Н. Пугачева, д-р. техн. наук, проф.;
С.С. Никулин, д-р. техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОАГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОТХОДОВ ПИВОВАРЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Современная геополитическая ситуация требует увеличения объемов производства отечественных материалов для различных отраслей промышленности, в том числе производства синтетических каучуков. Анализ производства синтетического каучука российскими компаниями свидетельствует о росте объемов выпуска [1]. Так в 2021 году было произведено около 1486 тыс. т синтетических каучуков в первичных формах, а в 2022 году – уже более 1578 тыс. т.

Производство эмульсионных каучуков сопряжено с негативным воздействием на окружающую среду. Это происходит из-за применения на отдельных предприятиях солевых коагулянтов, а также использования в процессе производства диспергатора натриевой соли продукта конденсации β -нафталинсульфокислоты с формальдегидом (лейканола), что приводит к загрязнению гидросферы. В связи с вышесказанным актуальным является поиск технологий, позволяющих снизить негативное воздействие производства на окружающую среду.

В пивоваренной промышленности образуются значительные объемы кизельгура, отработанного при фильтрации пива. Так как в составе отработанного кизельгура содержится большое количество воды, а также органические вещества, хранить его в течение длительного времени невозможно, поэтому его вывозят на полигоны. В то же время отработанный при фильтрации пива кизельгур является ценным вторичным ресурсом, который может быть использован для улучшения качества почв, в производстве бетона, цемента, строительных материалов и др.

Целью исследования явилось изучение возможности использования кизельгура и кизельгура в смеси с углем, отработанного при фильтрации пива, при создании бинарных коагулянтов для производства бутадиен-стирольных каучуков методом эмульсионной полимеризации.

В работе использовался кизельгур торговой марки «Масис В», представляющий собой розоватый порошок, содержащий более 92% оксида кремния, а также кизельгур в смеси с углем, который применяется при фильтрации фруктового пива «Garage». Кизельгуровый шлам, образующийся после фильтрации пива, характеризуется сложным

морфологическим составом, представленным в таблице. Адсорбированное органическое вещество отхода производства пива в основном представлено клетками дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae*, Meyen, 1838) и белками.

Таблица – Характеристика кизельгура, отработанного при фильтрации пива

Определяемый показатель, единица измерения	Результаты измерения с указанием погрешности (при P = 0,95)	Методики измерений
Кизельгур, отработанный при фильтрации пива		
Минеральный порошок, % мас.	93,16	Расчет
Органическое вещество, % мас.	6,84 ± 0,61	ГОСТ 26213-91, п.2
Алюминий, % мас.	4,65 ± 1,58	ПНД Ф 16.1:2.3:2.2:3.57-08
Железо, % (кислоторастворимая форма)	1,25 ± 0,48	ПНД Ф 16.3.24-2000
Кизельгур в смеси с углем, отработанный при фильтрации пива		
Минеральный порошок, %	83,42	Расчет
Органическое вещество, %	7,16	Расчет
Алюминий, %	свыше 1,5	ПНД Ф 16.1:2.3:2.2:3.57-08
Железо, % (кислоторастворимая форма)	1,31 ± 0,50	ПНД Ф 16.3.24-2000

Для предотвращения деструкции адсорбированных продуктов на поверхности отработанного кизельгура предварительно проводилась его сушка вакуум-сублимационным способом при температуре -40°C в течение 4 ч, в результате чего влажность отхода снижалась с 85% (в соответствии с ТУ 2164-073-01824944-2004 «Кизельгур отработанный») до 2,4 %. Высушенный отход измельчали в молотковой дробилке до мелкодисперсного состояния (менее 15 мкм).

В эксперименте использовали промышленный каучуковый латекс СКС-30 АРК, который имел следующие характеристики: рН = 9,6; поверхностное натяжение $\sigma = 57,4$ мН/м; содержание сухого остатка 21,2% мас.; содержание связанного стирола 22,6% мас.

Коагуляцию каучукового латекса СКС-30 АРК проводили согласно общепринятой методике [2]. В качестве основного коагулирующего агента использовался 20%-ный раствор хлорид натрия и 2,0%-ный раствор поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида (торговое название ВПК-402), в качестве подкисляющего агента – 2,0%-ный водный раствор серной кислоты. Диатомит вводили в количестве от 10 до 100 кг/т каучука совместно с коагулирующим агентом.

Расход подкисляющего агента выдерживался постоянным – 15 кг/т каучука. рН водной фазы – 2,5–3,0. При оценке выделения каучука СКС-30 АРК из латекса с использованием комбинированного коагулянта на основе хлорида натрия и отработанного кизельгура и отра-

ботанного кизельгура в смеси с углем установлено, что применение таких коагулирующих систем уменьшает расход солевого коагулянта на 50 кг/т каучука. Полученный результат можно объяснить составом отработанного кизельгура, в котором после фильтрования содержится до 10% белка, за счет чего более эффективно происходит нейтрализация поверхностного заряда латексных глобул.

При использовании бинарного коагулянта с отработанным кизельгуром в смеси с углем при низких расходах солевого коагулянта (50 и 70 кг/т каучука) наблюдали образование осадка, что можно объяснить тем, что в первую очередь выделяются латексные глобулы, содержащие каучук с более низкой молекулярной массой.

При использовании коагулянта ВПК-402 полнота коагуляции достигалась при расходе коагулянта 2,0 кг/т каучука. Введение дополнительного количества отработанного кизельгура и отработанного кизельгура в смеси с углем в раствор ВПК-402 позволяет снизить расход ВПК-402 с 2,0 до 1,0 кг/т каучука (расход отработанного кизельгура 10 кг/т каучука). Полученный эффект можно объяснить усилением нейтрализационного механизма протекания коагуляции за счет ВПК-402 и содержащихся в составе вторичного ресурса атомов азота, которые в кислой среде заряжаются положительно (кватернизация).

Проведенные исследования показали возможность использования отработанного кизельгура и кизельгура в смеси с углем в качестве компонента комбинированных коагулянтов. Выявлено снижение расхода основных коагулянтов за счет коагулирующей способности отработанного кизельгура, которая обусловлена его морфологическим составом, в частности высоким содержанием белков, включающим в свой состав атомы азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксёнов В. И. Анализ производства синтетического каучука российскими компаниями в 2021 г.: итоги, события и возможные перспективы развития // Производство и использование эластомеров. 2022. №1. С. 3–15.

2. Пояркова Т. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Кудрина Г. В., Филимонова О. Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Издательский дом Академии Естествознания. 2011. 124 с.

Е.В. Батурина, канд. техн. наук, доц.,
Е.А. Рудыка, канд. техн. наук, доц.,
Н.Ю. Санникова, канд. хим. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НА ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

В России очистка сточных вод является одним из наиболее важных, но еще не решенных вопросов. К сожалению, на данном этапе развития мы имеем лишь устаревшие системы очистки сточных вод. Поэтому важна замена оборудования с переходом на технологии, основанные на биологической очистке сточных вод. Это существенно повысит экологическую безопасность предприятий.

Молочные предприятия являются достаточно крупными потребителями воды, которая используется в качестве теплоносителя для нагрева и охлаждения технологических продуктов и оборудования, для транспортировки отходов и сырья, мойки, дезинфекции, а также для подготовки различных растворов. Особое внимание следует уделить молочным предприятиям при утилизации молочной сыворотки, ее загрязняющая способность превышает на 500–1000 такой же показатель для бытовых сточных вод. Таким образом, в сыродельном заводе средней мощности в год образуется около 14000 м³ сыворотки, а совокупный ущерб окружающей среде, вызванный утечкой 1 м³ сыворотки, оценивается более чем в один миллиард рублей [1].

Промышленной переработке подвергается около 59% производимой в мире молочной сыворотки, а 41% ее – уходит в отходы.

Неутилизируемые ресурсы молочной сыворотки только в России составляют 2,5 млн. тонн в год. Важнейшим фактом является то, что сыворотка – это основа для производства биогаза, что позволит решить проблему ее утилизации и получить дополнительный продукт – газ, свойства которого не отличаются от природного. Сбросы молочного производства содержат вещества, которые в присутствии друг друга затрудняют обработку сбросов в любом направлении водоотведения (как в канализации, так и в водоеме). Кроме того, длительное воздействие сточных вод в анаэробных условиях (отстойниках, канализационных сетях) приводит к их закисанию из-за сбраживания молочной кислоты и снижению рН менее 5 [2].

Целью нашей работы являлось – исследование процесса анаэробного брожения молочной сыворотки совместно с различными отходами пищевой промышленности. Методы исследования – биологические и физико – химические.

В ходе данной работы предстояло определить оптимальное соотношение сыворотки и осадка сточных вод молокозавода при анаэробном сбраживании, сыворотки с осадком сточных вод молокозавода при добавлении в смесь свекольного жома. В дальнейшем планируется исследовать процесс анаэробного сбраживания сыворотки с осадком сточных вод при добавлении в смесь сточной воды мясокомбината и свекольного жома.

Для проверки возможности совместной обработки отходов различных отраслей промышленности и экспериментальной оценки этой технологии была создана экспериментальная установка. В качестве сырья использовали творожную сыворотку, осадок молочных сточных вод, полученный на этапах механической и физико-химической обработки, сточные воды мясокомбината.

Технология, представленная для очистки сточных вод и утилизации отходов в молочной, сахарной и мясной промышленности, в отличие от имеющихся сегодня схем, имеет несколько неоспоримых преимуществ:

- высокое качество очистки сточных вод от органических компонентов (эффективность очистки воды от сухих веществ составляет до 69%, а от белка и жира – до 100%, когда сыворотка сбраживается только с осадком сточных вод молокозавода. Повышения эффективности очистки по сухим веществам на 19% достигли, при добавлении сточных вод от мясоперерабатывающего завода.

- снижение энергопотребления на единицу объема перерабатываемых отходов (по сравнению с традиционными биологическими методами очистки сточных вод более чем на 15%);

- сокращение площади, занимаемой очистными сооружениями на единицу перерабатываемых стоков (более 30% от того, что требуется современными линиями биологической очистки сточных вод);

- можно использовать побочные продукты: биогаз, как источник тепла или электричества, а также получать высокоэффективные удобрения из твердой фракции анаэробного брожения.

Проведенные исследования говорят о целесообразности применения анаэробного метанового брожения для очистки сточных вод и утилизации отходов молокозавода. Для получения осадка сточных вод использовали коагуляционный метод. В данной работе мы использовали коагулянт, полученный от химического воздействия остатков сплавов, содержащих алюминий.

Эксперимент проводился следующим образом. Капля коагулянта добавляется к 50; 100 и 150 см³ сточных вод. С точки зрения концентрации коагулянта в сточных водах они составляют 1,20; 0,80 и 0,40 г/дм³ соответственно. Сразу после добавления коагулянта содержимое пе-

ремешивается, выдерживается в течение разных промежутков времени (10; 50 и 90 мин) при комнатной температуре.

Основными критериями оценки результата разработанной технологии были: эффект удаления жира, белка, сухих веществ, а также экономические показатели.

Предложенный способ очистки минимизирует штрафы за сброс сточных вод, экономит расходы энергоносителей за счет использования биогаза, который выделяется в процессе брожения, на производственные нужды и позволяет получать прибыль от продажи сброженного осадка, который является хорошим удобрением.

После анаэробного сбраживания образуется осадок, содержащий большое количество питательных веществ и является качественным удобрением. В благоприятных условиях для анаэробного сбраживания, около 70% органических веществ разлагаются, а 30% остается в остатке.

Органическое вещество служит мощным энергетическим материалом для почвенных микроорганизмов, поэтому после внесения в почву активизируются азотфиксирующие и другие микробиологические процессы. Все это положительно влияет на почву, физико-механические свойства грунта улучшаются и, следовательно, производительность увеличивается на 30-50%, при использовании сбалансированных биоудобрений, после биогазовой установки.

Как показал опыт молокозаводов, современные анаэробные реакторы позволяют решить сразу несколько проблем: обеспечить высокую производительность очистных сооружений, повысить качество очистки сточной воды, резко уменьшить количество избыточного ила и за счет использования образующегося биогаза снизить потребление покупного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилов, Г. Б. Пути рационального использования молочной сыворотки [Текст] / Г. Б. Гаврилов, Э. Ф. Кравченко // Сыроделие и маслоделие. – 2013. – № 2. – С. 10–13.

2. Погаджанян, А. Е. Комплексная переработка молочной сыворотки [Текст] / А. Е. Погаджанян, А. О. Цатурян, Г. Ж. Оганесян, К. И. Егян, А. С. Сагиян // Химический журнал Армении. – 2011. – № 64. – С. 417–426.

Н.Ю. Санникова, канд. хим. наук, доц.;
Е.В. Батурина, канд. техн. наук, доц.;
С.С. Никулин, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ОТХОД ПИЩЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА – ЭФФЕКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ КОАГУЛИРУЮЩИХ СИСТЕМ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Роль полимерных материалов в современном мире возрастает с каждым годом. Одновременно и увеличивается объем и ассортимент производимых синтетических полимеров. Разработка новых мономеров позволяет получить полимерные продукты, обладающие комплексом заданных свойств, что расширяет области их применения. При этом более остро встает вопрос о безопасности продуктов полимерного синтеза, а именно их токсичности, безопасности при эксплуатации, влияния на окружающую среду.

Модернизация технологического и аппаратного оформления действующих производств требует дополнительных капиталовложений. Одним из способов улучшения технологии производства эмульсионных каучуков является внесение изменений в уже существующее производство. Например, применение экологически и биологически менее вредных систем в производстве синтетических каучуков. Это относится и к каучукам, получаемым эмульсионной сополимеризацией [1–3].

Применение хлорида натрия в технологии выделения каучуков из латексов обусловлено особенностями некоторых предприятий, в которых отсутствует возможность изменения технологической схемы [4–6]. Разработка новых коагулирующих систем, позволяющих минимизировать расходы существующих солевых систем с сохранением существующей технологии производства – актуальная химико-технологическая задача.

Эффективными компонентами в процессе коагуляции при производстве эмульсионных полимеров могут выступать отходы производств содержащие белковые компоненты, а также некоторые азотсодержащие органические соединения. Примером таких отходов пищевой промышленности могут служить отработанные пивоваренные дрожжи. В ранее опубликованных работах была показана возможность применения в технологии синтетического каучука белковых компонентов. Как было показано в данных работах, расход белков не превышал 10 кг/т каучука и резиновые смеси, изготовленные на их основе, соответствовали предъявляемым требованиям [7]. Работы по применению белкового компонента были проведены в опытно про-

мышленных масштабах, результаты были положительные. Однако из-за ряда технологических особенностей, дальнейшее развитие данное направление в технологии синтетического каучука не получило.

Цель работы – применение отработанных пивоваренных дрожжей в составе коагулирующей системы при производстве эмульсионных каучуков.

При исследовании процесса выделения каучука использовали промышленный бутадиен-стирольный латекс, обладающий следующими показателями (таблица).

Таблица – Характеристика бутадиен-стирольного латекса марки СКС-30 АРК

Наименование показателя	Значение
Сухой остаток, %	21,9
Содержание связанного стирола, %	22,5
Поверхностное натяжение, мН/м	60,4

Для выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса марки СКС-30 АРК использовали водный раствор хлорида натрия с концентрацией 20% и водную дисперсию отработанных пивоваренных дрожжей с концентрацией 20%. Процесс проводили по методике, описанной в работе [8].

В емкость для коагуляции вводили каучуковый латекс и помещали в термостат для поддержания заданного температурного режима. Затем в каучуковый латекс вводили водную дисперсией дрожжей. Систему гомогенизировали в течение 5–7 минут, подкисляли 2% водным раствором серной кислоты. Полученную крошку отделяли от водной фазы промывали водой и помещали в сушильную камеру. Сушку проводили при температуре 80–85°C.

В случае применения в технологии выделения каучука из латекса гибридного коагулянта в термостариванный латекс при заданной температуре первоначально вводили водный раствор хлорида натрия и гомогенизировали в течении 3–5 минут. После чего в коагулируемую систему вводили водную дисперсию отработанных дрожжей и перемешивание продолжали еще 3–5 минут. После чего в систему подавали водный раствор серной кислоты для завершения коагуляционного процесса. Крошку отделяли от водной фазы и обезвоживали в сушильной камере.

Установлено, что полноту выделения каучука из латекса оказывают следующие факторы:

- расход коагулирующих агентов;
- температурный режим процесса выделения каучука из латекса;
- компонентный состав коагулирующей системы.

Оценено влияние температуры на процесс выделения каучука из латекса. В случае применения индивидуальных компонентов хлорида

натрия и дрожжей расход их на выделения каучука из латекса составил 150 и 10 кг/т каучука соответственно при температуре 1–2°C. Повышение температурного режима коагуляции до 60°C привело к увеличению расхода индивидуальных компонентов до 170 и 15 кг/т каучука соответственно.

Применение комбинированного коагулянта позволило снизить расходы коагулирующих агентов как при пониженной, так и при повышенной температуре. При температуре 1–2°C и расходе хлорида натрия 30 кг/т каучука полнота выделения каучука из латекса достигалась при дополнительном введении дрожжей в количестве 2 кг/т каучука. Суммарный расход коагулирующих агентов составил 32 кг/т каучука. Снижение расхода хлорида натрия до 10 кг/т каучука привело к повышению расхода дрожжевого компонента до 3 кг/т каучука. Таким образом, общий расход коагулирующей системы составил 13 кг/т каучука.

Повышение температуры до 60°C способствовало увеличению расхода комбинированного коагулирующего агента. При расходе хлорида натрия 30 кг/т каучука дополнительно потребовалось ввести 5 кг/т каучука дрожжей. При этом общий расход составил 35 кг/т каучука. При расходе хлорида натрия 10 кг/т каучука потребовалось дополнительное введение дрожжевого компонента в количестве 10 кг/т каучука. Общий расход коагулирующей системы составил 20 кг/т каучука.

Таким образом установлено, что в технологическом процессе производства каучука может быть использован побочный продукт пивоваренного производства, как самостоятельно, так и в сочетании с хлоридом натрия. В последнем случае наблюдается синергизм в действии коагулирующих агентов, который отмечен в работах [9–10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Распопов И. В., Никулин С. С., Гаршин А. П. и др. Совершенствование оборудования и технологии выделения бутадиен-(альфа-метил)стирольных каучуков из латексов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1997. 68 с.

2. Распопов И. В., Никулин С. С., Рыльков А. А., Шаповалова Н. Н. Усовершенствование аппаратного оформления и технологии выделения эмульсионных каучуков из латексов. Производство и использование эластомеров. 1997. № 12. С. 3–7.

3. Шульгина Ю. Е., Никулин С. С. Физические и акустические воздействия в производстве каучуков. LAP LAMBERT Academic Publishing. Deutschland. 2017. 108 с.

4. Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И. М., Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического

каучука. М.: Химия, КолосС. 2008. 357 с.

5. Кулезнев В. Н., Шершнева В. А. Химия и физика полимеров. М.: КолосС. 2007. 367 с.

6. Папков В. Н., Ривин Э. М., Блинов Е. В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж: ВГУИТ. 2015. 315 с.

7. Никулина Н. С., Булатецкая Т. М., Вережников В. Н., Никулин С. С. Особенности поведения органических солей аммония при выделении каучука из латекса. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 3. С. 75–81.

8. Пояркова Т. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н., Кудрина Г. В., Филимонова О. Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Издательский дом Академии Естествознания. 2011. 124 с.

9. Никулина Н. С., Вережников В. Н., Никулин С. С., Провоторова М.А., Пугачева И. Н. Перспектива применения отхода свеклосахарного производства – мелассы в технологии выделения каучука из латекса. Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2018. V. 61. № 11.

10. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 528 с.

УДК 678.046.3

В.В. Боброва, асп.;

А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой;

Р.М. Долинская, канд. хим. наук, доц.;

В.Н. Фарафонов, канд. техн. наук, доц.;

Ю.С. Радченко, канд. техн. наук, доц.

(БГТУ, г. Минск)

АНАЛИЗ ПРИЧИН ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕПЛООБРАЗОВАНИЯ ВО ВНУТРЕННИХ СЛОЯХ ПОКРЫШЕК

Автомобильная шина достаточно сложное изделие, которое состоит из множества деталей, различающихся по конфигурации и по составу. Одним из основных элементов шины является брекер, который представляет собой резинордный слой, расположенный между каркасом и протектором. Он состоит из двух и более слоев разреженного корда, перемежающихся утолщенными слоями резины. Чаще всего материалом для корда брекера служит стальная проволока. Утолщенные слои резины обеспечивают возможность перемещения нитей корда брекера в процессе работы шины. Конструкция брекера зависит от типа и назначения покрышки. Брекер нужен для усиления каркаса и улучшения связи между каркасом и протек-

тором, которая должна быть максимально возможной. Необходимая связь достигается правильным подбором материала брекера. Брекерные резины должны обеспечивать плавный переход жесткости от каркаса к протектору, что оказывает серьезное влияние на интенсивность износа протектора шины. Брекер также смягчает воздействие ударных нагрузок на каркас шины и способствует более равномерному распределению их по поверхности покрышки. Он воспринимает многократные деформации на растяжение, сжатие и сдвиг, что приводит к значительному теплообразованию в связи с недостаточной теплопроводностью резины. Поэтому брекерный слой, как правило, имеет более высокую температуру в сравнении с другими элементами покрышки (до 120°C).

Во время движения вся энергия, потраченная на качение шин, преобразуется в тепловую, тем самым, заставляя шину разогреваться. Нормальная температура шины при движении находится в пределах 70–80°C. Максимальная температура в самом горячем месте составляет 120–125°C, при этом шина начинает разрушаться. Во время повышения температуры заметно снижается сила сопротивления разрушению шины, ухудшается связь между всеми ее элементами. Когда прочность связи протектора и брекера совсем недостаточна, то начинается отслоение протектора шины.

При увеличении нагрузки и скорости пропорционально растет частота и степень деформации, а соответственно повышается температура внутренних элементов покрышки. При этом заметно ускоряется разрушение всех элементов, из которых изготовлена шина.

Основное теплообразование в шине происходит в зоне её контакта с опорной поверхностью. На элемент шины в такой зоне действуют максимальные величины и скорости изменения нормальной, тангенциальной и боковой деформаций. Установлено, что наибольшее количество теплоты, отнесённое к единице объёма шины, выделяется в середине брекерного слоя шины и на его краях, а общая величина теплообразования в шине распределяется по её основным элементам следующим образом: протектор – около 50%; каркас – от 12 до 33%; брекерный слой – от 7 до 15%; боковины и примыкающий к ним борт – от 5 до 25% [1–3].

В настоящее время, в связи с ростом требований к улучшению сцепных и топливно-экономических характеристик шин, а также экологической безопасности при производстве и эксплуатации шин, повысился интерес к применению в шинных резинах кремнекислотных наполнителей (КН). Кремнекислотные наполнители представляют собой гидратированную коллоидную кремнекислоту. Они обеспечивают

большую износостойкость по сравнению с техуглеродом получаемым по обычной технологии, и меньшие потери, что ранее считалось невозможным (снижение гистерезисных потерь).

В связи с этим актуальным представляется исследование влияния КН на упруго-гистерезисные свойства брекерных резин для автомобильных шин [4–5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Стариков, В. М. Лабораторные исследования тепловых полей при деформации шины, взаимодействующей с твердой плоской опорой, при комбинированном нагружении / В. М. Стариков, Т. А. Тарасова // Молодой ученый. – 2021. – № 21 (363). – С. 45–49.

2. Захаров, Н. С. Влияние условий эксплуатации на долговечность автомобильных шин. – Тюмень: ТюмГНГУ, 1997. – 139 с.

3. Science and technology of rubber / [edited by] James E. Mark, Burak Erman, Frederick R. Eirich. – Elsevier Academic Press, 2005. – 742 p.

4. Мохнаткина, Е. Г. Влияние марки диоксида кремния на свойства резиновых смесей / Е. Г. Мохнаткина, С. И. Вольфсон, Ц. Б. Портной, Р. С. Ильясов // Каучук и резина. – № 2, 2004. – С. 15.

5. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытание. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

УДК 678.019.3:621.3.084.89(047.31)

В.В. Боброва, асп.;

А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПКМ (БГТУ, г. Минск);

С.Г. Тихомиров, д-р. техн. наук, проф.;

О.В. Карманова, д-р. техн. наук, зав. кафедрой ТОСПиТБ (ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН, ОБРАБОТАННЫХ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Основными задачами в области повышения качества шин является повышение износостойкости протектора, прочности каркаса и прочности связи между элементами шины. Качество шин зависит от применяемых материалов, тщательности выполнения производственных операций при изготовлении шин, а также от их конструкции.

В последние годы особое внимание уделяется радиационной модификации шинных резин.

В данной работе исследовано влияния ионизирующего излучения (ускоренных электронов) в различных дозах (от 6,5 до 84 кГр) на основные физико-механические и эксплуатационные свойства эластомерных композиций на основе натурального каучука с различной

степенью сшивания макромолекул (t_{70} , t_{80} , t_{90}) в процессе вулканизации. Изучено влияния ионизирующего излучения на структуру вулканизатов и упруго-прочностные свойства изучаемых эластомерных композиций в процессе теплового старения.

Сравнительный анализ полученных данных о влиянии радиационного облучения на эластомерные композиции со степенью вулканизации t_{90} показал незначительные изменения упруго-прочностных показателей и эксплуатационных характеристик исследуемых вулканизатов при малых дозах воздействия (до 42 кГр), дальнейшее повышение доз облучения (56–84 кГр) приводит к разрушению связей, что в свою очередь способствует снижению физико-механических показателей, повышению теплообразования в вулканизатах и снижению стойкости к действию повышенных температур. Эластомерные композиции со степенью вулканизации t_{70} показали увеличение физико-механических показателей, однако полученные данные несколько ниже в сравнении с необлученным образцом. Полученные данные свидетельствуют о незавершенном процессе вулканизации и как следствие о малом количестве поперечных связей, которые напрямую связаны со снижением или увеличением упруго-прочностных и эксплуатационных характеристик эластомерных композиций.

Установлено, что значительные положительные изменения претерпевают эластомерные композиции со степенью сшивания макромолекул t_{80} . Так, при облучении эластомерных композиций ионизирующим излучением в малых дозах до 33,3 кГр выявлено:

- увеличение условной прочности при растяжении на 4,3–14,8%;
- сопротивление истиранию исследуемых вулканизатов повысилась на 2,5–10,6%;
- теплообразование при многократном сжатии в образцах снизилось до 8°C;
- твердость по Шору А эластомерных композиций увеличилась на 4–7 усл. ед. Шор;
- повышается стойкость облученных эластомерных композиций к действию высоких температур;
- количество поперечных связей на 1 см³ до теплового старения увеличилась на 19,4–31,3%, после 72 ч старения – на 18,9–31,1%, после 120 ч старения – на 22,9–35,7% по сравнению с исходными необлученными эластомерными композициями.

Выявленный характер изменения основных физико-механических и эксплуатационных характеристик облученных образцов связан с тем, что при облучении образцов со степенью сши-

вания t_{80} происходит активация макромолекул каучука с образованием свободных радикалов или ионных частиц различной природы с последующей их рекомбинацией и образованием новых связей (дополнительных сшивок). Последующие процессы могут включать как разрыв макромолекулярной сетки, так и сшивание боковой группы или основной цепи. Даже небольшое количество излучения может вызвать значительные изменения физических или механических свойств полимера, причем степень этих изменений зависит от химической структуры конкретного полимера.

Использование технологии радиационного облучения образцов позволит регулировать основные физико-механические свойства эластомерных композиций и позволит улучшить качество готовой продукции. Данная технология будет актуальна в шинной промышленности и в производстве резинотехнических изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Santhosh A. A., Kuruvila J., Sabu T. Recent developments in crosslinking of elastomers // Rubber Chemistry and Technology. – 2005. – V. 78. – Is.3 – P. 458–488.

2. Jayasuriya M. M., Makuuchi K., Yoshi F. Radiation vulcanization of natural rubber latex using TMPTMA and PEA // European Polymer Journal. – 2001. – V.37. – Is.1. – P. 93–98.

УДК 678.8:691.175.3

А.А. Никифоров, канд. техн. наук, доц.;
А.В. Сиразетдинов, асп.;
С.И. Вольфсон, д-р техн. наук, зав. кафедрой;
Ю.М. Казаков, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, КАЛЬЦИЯ, ЦИНКА И БРОМИДА МЕДИ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА 1010

Конструкционные полимерные материалы на сегодняшний день являются одним из наиболее востребованных типов материалов. Сфера применения этих материалов постоянно расширяется, и они всё чаще и чаще занимают место металлов в различных отраслях таких, как автомобилестроение, судостроение, строительство и самолётостроение.

В связи с этим они должны обладать высоким уровнем физико-механических свойств.

Полиамид 1010 (ПА 1010), кроме того, что является конструкционным материалом с высокими эксплуатационными свойствами, также относится к биобазированным полимерам на 100% состоящим из природного сырья. Физико-механические показатели данного полимера хотя и являются высокими и без наполнителей, однако нередко являются недостаточными для того, чтобы соответствовать всем требованиям, которые предъявляет автомобильная и авиационная промышленность к используемым материалам. Они могут быть значительно повышены с использованием армирующих наполнителей. Но ввиду того, что температура переработки полиамида 1010 составляет 230°C, возникают трудности с армированием композиции целлюлозными волокнами из-за их термической деструкции. В связи с этим актуальной задачей является разработка композиции на основе полиамида 1010 с температурой переработки 200–210°C для использования целлюлозных волокон.

Для решения этой задачи необходимо изучить характер воздействия на материал галогенидов металлов так, как из литературных данных известно, что галогениды металлов способны оказывать влияние на температуру плавления полиамидов. В связи с чем, в данной работе был рассмотрен характер влияния хлоридов кальция и цинка на температуру плавления и физико-механические свойства ПА 1010.

Смешение полиамида с наполнителями проводилось при температуре 190–230°C в двухшнековом экструдере с однонаправленным вращением шнеков ZE25A×60D UTXi (фирмы Krauss Maffei Berstorff). Для удаления адсорбированной полиамидом влаги гранулы перед экструзией и перед литьём под давлением просушивались в течение четырех часов при 80°C осушенным воздухом на сушилке фирмы Koch до остаточной влажности менее 0,1% мас. Лопатки для испытаний отливались на литьевой машине Arburg All Drive 370 при 220–250°C.

В настоящей работе были проведены исследования влияния некоторых галогенидов металлов на свойства композиции на основе полиамида 1010. Первоначально были изготовлены композиции с хлоридом лития, который чаще используется для понижения температуры плавления композиций на основе полиамидов, а для компенсации нежелательного увеличения вязкости в композицию вводили пластификатор НББСА (н-бутилбензолсульфенамид). Влияние хлорида лития на температуру плавления оценивали методом ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрией).

Исходя из данных ДСК следует, что введение 3 и 4% хлорида лития понижает температуру плавления на 16°C. Для оценки влияния хлорида лития и НББСА на вязкость были изготовлены ненаполнен-

ные композиции ПА 1010 с разным соотношением добавок. Для получения зависимостей вязкости от скорости сдвига испытания на вискозиметре были проведены как при стандартной температуре переработки полиамида 230°C, так и при пониженной температуре 210°C, поскольку введение хлорида лития предполагает понижение температуры плавления полиамида (рисунок 1, а и б).

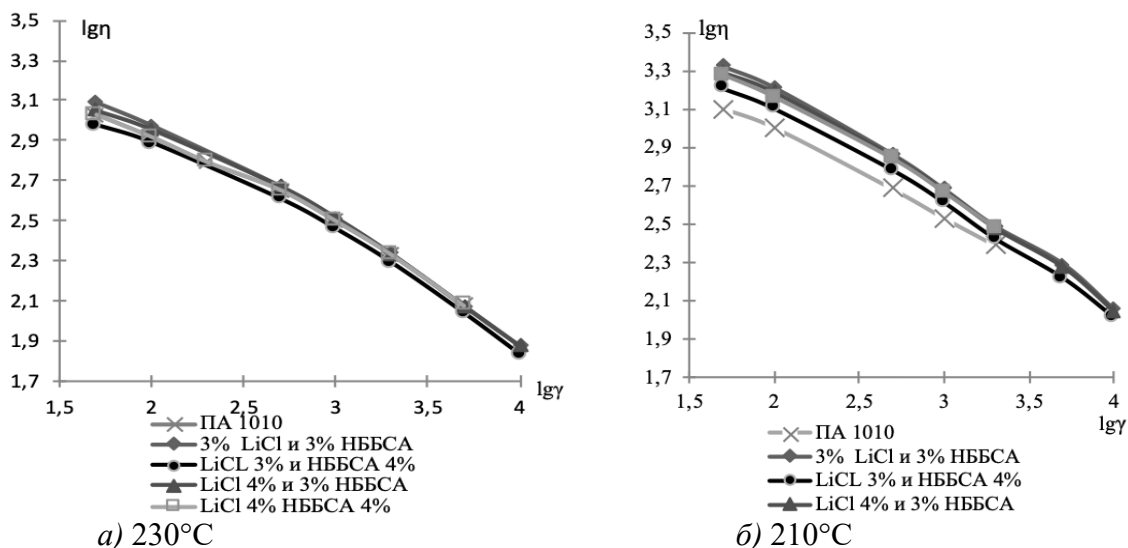


Рисунок 1 – Зависимость вязкости от скорости сдвига композиций на основе полиамида 1010 с хлоридом лития и НББСА

Из рисунка 1а следует, что добавление хлорида лития и НББСА приводит к увеличению вязкости минимум на 30% при содержании 4% мас. НББСА и 3% мас. хлорида лития, а у композиции ПА 1010 с 4% мас. LiCl и 3% мас. НББСА вязкость растёт на 47%. Отличия же вязкости наполненной и ненаполненной композиций менее существенны при обычной температуре переработки ПА 1010, равной 230°C, что, скорее всего, связано с меньшим влиянием хлорида лития на вязкость при этой температуре.

При снижении температуры испытания с 230°C до 210°C (рисунок 1б) вязкость чистого ПА 1010 увеличивается на 19%, в то время как для композиции ПА 1010 с 3% LiCl и 3% НББСА вязкость растёт на 72%. Подобное увеличение вязкости однозначно усложнит процесс переработки композиционных материалов традиционными методами экструзии и литья под давлением.

На рисунке 2 представлена логарифмическая зависимость эффективной вязкости и скорости сдвига. Видно, что добавление дибромид меди снижает эффективную вязкость, а добавление хлорида кальция увеличивает ее. Возможно, что дибромид меди ускоряет гидrolитическую деструкцию при переработке полиамида, что вызывает

снижение вязкости. Добавление хлорида кальция создает комплексы с молекулами полиамида, устойчивые при температуре обработки, что вызывает увеличение вязкости.

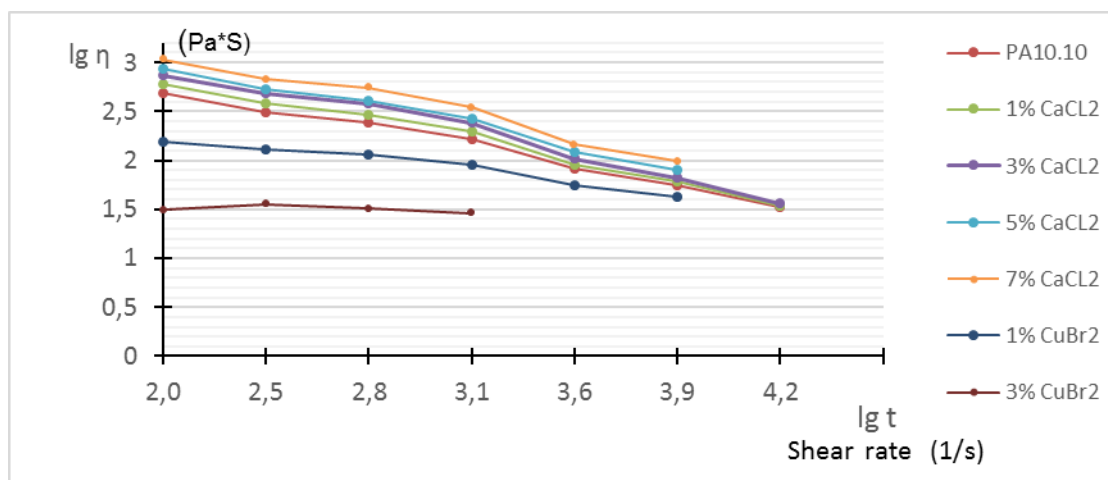


Рисунок 2 – Зависимость вязкости от скорости сдвига композиций на основе полиамида 1010 с галогенидами металлов

Далее в работе исследовали влияние введения хлорида лития и НББСА на физико-механические характеристики композиций на основе ПА 1010. Результаты испытаний представлены в таблице, из которых следует, что введение НББСА совместно с хлоридом лития приводит к снижению предела текучести и модуля упругости при растяжении во всех исследуемых дозировках компонентов.

Также было изучено влияние хлорида кальция и бромиды меди на физико-механические свойства. Прочность на растяжение и модуль немного улучшаются при увеличении содержания хлорида кальция.

Исключением является композит с 3% хлорида кальция, поведение которого можно было бы объяснить процессом комплексобразования, но для более точного объяснения этого эффекта необходимы дальнейшие исследования.

Таблица – Физико-механические испытания композиций ПА 1010 с хлоридом лития и н-бутилбензолсульфамидом

Содержание добавок, % мас	Предел текучести при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Без добавок	45,9±2,5	1673±9	201
LiCl (3)+ НББСА (3)	34,6±5,5	918±72	182
LiCl (3)+ НББСА (4)	39,7±2,4	1111±45	181
LiCl (4)+ НББСА (3)	39,0±2,7	1165±20	184
LiCl (4)+ НББСА (4)	40,3 ±2,1	1240±31	197

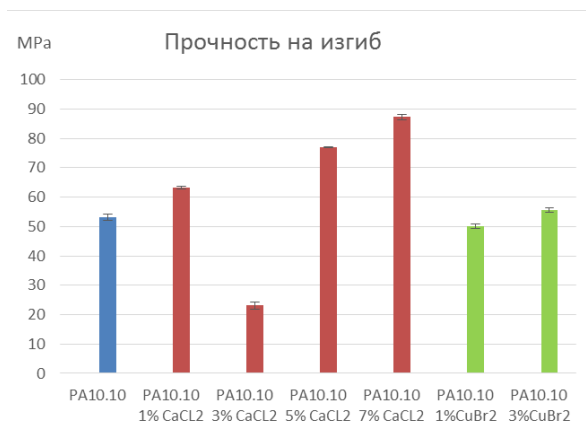


Рисунок 3 – Прочность на изгиб композиций на основе ПА 1010 с галогенидами металлов

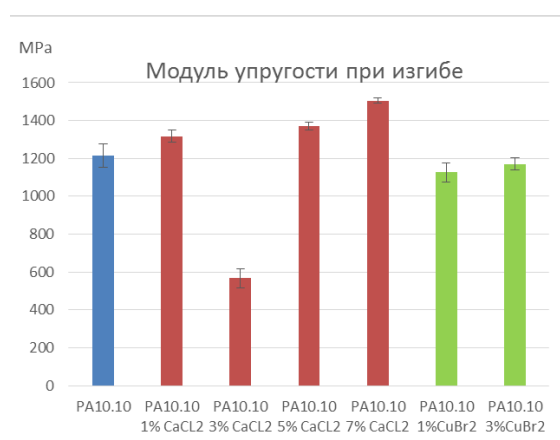


Рисунок 4 – Модуль упругости при изгибе композиций на основе ПА 1010 с галогенидами металлов

Наиболее значительное влияние хлорида кальция оказывает на прочность полиамидного композита при изгибе. На ударные свойства добавка хлористого кальция оказывает наиболее сильное негативное влияние и композит становится хрупким. Хлористый кальций изменяет структуру полиамида за счет комплексообразования и снижает температуру плавления максимум на 22°C. Дибромид меди вызывает деструкцию композита в процессе обработки и снижает температуру плавления максимум на 6°C. Добавление галогенидов металлов улучшает свойства при растяжении и изгибе максимум на 64%, но оказывает существенное негативное влияние на ударную вязкость с надрезом и делает композиты хрупкими; дибромид меди снижает эффективную вязкость, а добавление хлорида кальция значительно увеличивает ее.

Из всего следует, что галогениды металлов могут быть использованы в качестве добавок для снижения температуры плавления полиамида 1010.

А.В. Горбачев, асп.;
С.И. Вольфсон, д-р техн. наук, зав. кафедрой;
И.З. Файзуллин, канд. техн. наук, доц.;
Ю.М. Казаков, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»), г. Казань, Российская Федерация);
А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПКМ;
В.В. Боброва, асп. (БГТУ, Минск)

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МОДИФИЦИРОВАННОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

В последнее время широкое развитие получили исследования в области создания полимерных композиционных материалов, наполненных растительными наполнителями [1]. Такие материалы находят широкое применение в авиа- и автомобилестроении, строительной и мебельной индустрии, что обусловлено их технологичностью при переработке в изделия и превосходным комплексом физико-механических, эксплуатационных характеристик [2]. В связи с ухудшающимися экологическими условиями особое внимание исследователей уделяется изучению наполнителей на основе многотоннажных агро-лесопромышленных отходов, как не токсичного и возобновляемого растительного сырья, а также их модификациям. Таким образом, важное значение в современных условиях приобретают вопросы использования рисовой шелухи в качестве наполнителя для полимерных композиционных материалов, так как при переработке риса – рисовая шелуха накапливается в среднем 20-25 % от объема целевого продукта [3]. В этой связи, в данной работе проведены исследования, направленные на получения композиций на основе полипропилена и модифицированной рисовой шелухи.

В качестве полимерного связующего для получения композиционных материалов был использован полипропилен марки PP 4215M производства ПАО «СИБУР холдинг». В качестве растительного наполнителя использовалась рисовая шелуха с размером частиц 1 мм. Основываясь на данных, полученных в ходе научно-технического и патентного обзора, дозировка наполнителя в композициях была фиксированной и составляла 50 % мас. (таблица 1), так как эта дозировка является предпочтительной с практической точки зрения для производителей [4]. Модификация наполнителя проводилась с применением комплексного ферментного препарата Allzyme VEGPRO в водной среде при высокосдвиговых усилиях.

Таблица 1 – Рецепттура композиции

Название и содержание компонентов, % мас.			
Полипропилен 4215М	Антиоксидант Ирганокс 1010	Наполнитель рисовая шелуха	Модификатор Allzyme VEGPRO
49,9	0,1	49,5	0,5
49,9	0,1	50,00	–

Получение композиционных материалов, осуществлялось с использованием двухроторного смесителя закрытого типа «Measuring Mixer 350E» лабораторной станции «Lab-Station» (Brabender, Германия) при числе оборотов ротора 60 об/мин. Температура смешения составляла 180 °С, продолжительность смешения 11 минут. Образцы для испытаний готовились на инжекционно-литьевой машине Krauss Maffei ClassiX CX 50-180. Давление впрыска составляла 110 МПа. Характеристики композиционных материалов на основе полипропилена и лигноцеллюлозного наполнителя представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика композиционного материала на основе полипропилена и рисовой шелухи

Показатель, ед. изм.	Значение	
	Контроль	Контроль + модификация
Прочность при растяжении, МПа	18,9	21
Модуль упругости при изгибе, МПа	2850	2850
Ударная вязкость, Дж/м ²	+ 23 °С	8,6
	- 40 °С	6
Показатель текучести расплава, гр /10 мин	4	2,5
Твердость по Шор Д, усл. ед.	71,6	72
Водопоглощение	2 часа при 100 °С, %	1,1
	14 суток при 23 °С, %	2,5

Из данных таблицы 2 видно, что композиции с модифицированной рисовой шелухой имеют улучшенные физико-механические и эксплуатационные характеристики, что связано с удалением полярных компонентов из волокон благодаря модификацией высокосдвиговыми усилиями, тем самым снижая полярность волокон и улучшая взаимодействие с полипропиленовой матрицей. При исследовании зависимости показателя поглощения воды при 100°С в течение 2 часов, у образца с модифицированной рисовой шелухой данный показатель снизился на 10% по отношению к контрольному образцу. При исследовании зависимости показателя поглощения воды при 23°С в течение 14 суток у композиции с модифицированной рисовой шелухой – водопоглощение снизилось на 28%.

Проведенные исследования позволили установить, что модифи-

кация наполнителя биохимическим путем в водной среде при высокосдвиговых усилиях позволяет улучшить физико-механические и эксплуатационные свойства композиций на основе полипропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабарин А. А., Кузьмин А. М., Водяков В. Н. Получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиолефинов и лузги семян подсолнечника //известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология». – 2021. – Т. 64. – №. 4. – С. 73–78.

2. Volfson S. I., Fayzullin I. Z., Musin I. N., Fayzullin A. Z., Grachev A. N., Pushkin S. A. The physicommechanical and rheological characteristics of wood–polymer composites based on thermally and mechanically modified filler //International Polymer Science and Technology. – 2017. – Т. 44. – №. 2. – С. 49–54.

3. Ефремова С. В. Физико-химические основы и технология термической переработки рисовой шелухи: [монография] / С. В. Ефремова. – Алматы: [б. и.], – 2011. – 149 с.

4. Сулейманова Д. Ф., Газизов М. А., Каримов И. Р., Гизатуллина Л. И., Ахметова Д. А. Технология производства древесно–полимерного композита на основе термомодифицированной муки // Лесозащита и комплексное использование древесины. - Красноярск: СибГУ им. М.Ф. Решетнева. – 2020. – С. 197–201.

УДК 691.175.2:621.793

А.С. Антонов, канд. техн. наук, доц.;

В.А. Струк, д-р техн. наук, проф.;

П.В. Ключко, асп., Д.В. Нахвват, асп.

(ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно);

Э.Т. Крутько, д-р. техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

К числу наиболее распространенных композиционных полимерных материалов для изготовления элементов металлополимерных конструкций с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик относят алифатические полиамиды, обладающие высокими значениями деформационно-прочностных характеристик [1, 2]. Вместе с тем, для полиамидов характерно высокое влагопоглощение, что приводит к существенному изменению размеров изделия в процессе его эксплуатации в условиях воздействия атмосферных факторов и снижению параметров устойчивости к перепадам температур.

Для повышения параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик полиамиды модифицируют различными соединениями: графитом, оксидами металлов, фторсодержащими соединениями и др. [1, 2]. Существенный эффект в повышении эксплуатационных характеристик промышленных полиамидов вносят порошкообразные модификаторы – наноуглеродные, полимерные, силикатсодержащие со слоистой структурой кристаллического каркаса [3–6].

В отечественном машиностроении широко используют покрытия на основе полиамидов. Так, известно покрытие из композиционного материала для автоагрегатов, выполненное из композита, содержащего в качестве модификатора полиамидной матрицы фторсодержащий олигомер, сухую смазку и высокодисперсные частицы термопластичного полимера, выбранного из группы полиамид 6, политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат при содержании их в композиции 0,1–10,0 мас. % [6].

Для расширения номенклатуры триботехнических покрытий на основе полиамидов. Нами разработаны составы с повышенными параметрами эксплуатационных характеристик.

В разработанном составе композиционного материала в качестве модификаторов используют высокодисперсные частицы целлюлозы или целлюлозосодержащих продуктов в количестве 1,0–10,0 мас. % и полиамидную смолу, которую получают на основе канифоли, в количестве 1,0–5,0 мас. %. Для повышения параметров триботехнических характеристик в состав композиционного материала вводят сухие смазки.

Механизм действия модификаторов на полиамидную матрицу заключается в следующем. Частицы микроцеллюлозы и целлюлозосодержащих продуктов под действием технологических факторов процесса литья под давлением (температуры вязко-текучего состояния полиамидной матрицы и термомеханического воздействия шнека) испытывают характерные трансформации, обусловленные процессами термоокислительной деструкции и механодеструкции.

Данные процессы приводят к активации целлюлозосодержащих частиц, которая проявляется в образовании активных функциональных групп ($-\text{OH}=\text{CO}$; $-\text{COOH}-$) и радикальных продуктов. Вследствие этого существенно изменяют свои параметры энергетических характеристик, что соответствует концепту энергетического и технологического соответствия компонентов, предложенного нами в ряде публикаций.

На параметры деформационно-прочностных и триботехнических характеристик композитов существенное влияние оказывает распределение частиц модификатора по матричному полимеру. Для обеспечения равномерного распределения частиц целлюлозосодержащих компонентов в матричном полиамиде использовали поли-

амидную смолу на основе аминокридов смольных кислот канифоль. Данная смола водорастворима и обладает способностью равномерно распределяться в матричном полимере. При этом она проникает в результате диффузии в структуру базового полиамид, преимущественно, в микродефекты надмолекулярного строения и изменяет их неблагоприятное действие на процессы разрушения полиамидной матрицы.

Соли муравьиной (формиаты) и щавелевой (оксалаты) кислот и металлов, выбранных из группы Cu, Zn, Pb, Ni при термомеханическом воздействии на полиамидную композицию испытывают термоллиз (разложение) с образованием наноразмерных частиц металла и газовой составляющей (H₂, CO₂). Благодаря этому увеличивается совместимость матричного полиамида (ПА6, ПА6.6) и модификаторов. Кроме того, наноразмерные частицы металлов выполняют функцию нецепного стабилизатора композита, увеличивая стойкость покрытия из него к воздействию термоокислительных факторов в процессе эксплуатации, в том числе при отсутствии внешней смазки.

Для изготовления композиционных материалов на основе промышленных полиамидов использовали гранулированные продукты, производимые на филиале «Завод Химволокно» ОАО «ГродноАзот», полиамида 6 (ПА6) и полиамида 6.6 (ПА6.6). В качестве полиамидной смолы использовали продукт, выпускаемый по ТУ ВУ 1526670.005-2018, имеющий массовую долю сухого вещества до 10–12 %, динамическую вязкость при 293 К (25 °С) не менее 10 сР, водородный показатель рН, равный 8,0–11,5, кислотное число абсолютно сухого вещества более 40 мг КОН/г.

Для приготовления композиционного материала использовали гранулированные полуфабрикаты промышленно выпускаемых полиамидов (ПА6, ПА6.6), которые обрабатывали соответствующим количеством водного раствора полиамидной смолы. Для обеспечения гомогенного распределения смолы гранулы подвергали механоактивированию путем перемешивания в рабочем объеме барабанного смесителя (мельница МБЛ) в присутствии металлических шаров в течение 15–30 мин. После этого в состав композиции вводили целлюлозосодержащие частицы, которые перемешивали в течение 15–30 мин. После этого вводили коллоидный графит. Полученный композиционный материал подсушивали при температуре 363–473 К до содержания влаги не более 0,5 мас. %.

Ниже представлены примеры практического выполнения покрытий из разработанных композиционных материалов.

Пример 1. Гранулы полиамида 6, производимого филиалом «Завод Химволокно» ОАО «ГродноАзот», подсушивали до содержания влаги не более 0,5 мас. %, после чего обрабатывали полиамидной

смолой на основе аминокамидов смоляных кислот канифоли в виде 10%-ого водного раствора путем перемешивания в рабочем объеме шаровой мельницы МБЛ в присутствии металлических шаров в течение 5–10 мин. После этого в рабочий объем мельницы вводили дисперсный порошок целлюлозы и перемешивали смесь в течение 10–15 мин.

После этого в состав композиционного материала вводили порошкообразную сухую смазку (коллоидно-графитовый препарат марки С-1) и полученную композицию дополнительно перемешивали до получения однородного состава. Полученный состав композиционного материала подвергали сушке при температуре 363–373 К до содержания влаги не более 0,5 мас. %. Композиционный материал перерабатывали в изделия на шнековом термопластавтомате при режимах, рекомендованных для полиамидных композиций.

Пример 2. В качестве целлюлозосодержащего продукта использовали древесную муку с размером частиц 1–50 мкм, полученную измельчением древесины осины, содержащей 47 % целлюлозы, 28,5 % лигнина и 24,5 % легкогидролизуемых полисахаридов. Технологический процесс получения композиционного материала с использованием древесной муки аналогичен процессу получения композиций с целлюлозосодержащими частицами. При этом использование древесной муки в качестве целлюлозосодержащего компонента позволяет существенно снизить стоимость композиционного материала при сохранении основных параметров деформационно-прочностных, адгезионных и триботехнических характеристик вследствие отечественного происхождения этого вида модификаторов. Покрытия из композиционного материала формировали методом псевдооживленного слоя на предварительно очищенной подложке из стали 20ХГНТР.

Разработанные из композиционного материала покрытия отличаются возможностью реализации концепта энергетического и технологического соответствия компонентов при формировании вследствие трансформирования исходных параметров целлюлозосодержащего модификатора под действием термоокислительных и механохимических приемов, которые протекают в нагревательном цилиндре литейной машины в процессе литья под давлением или под действием процессов формирования покрытия. Благодаря принципам трансформирования макромолекул целлюлозосодержащего компонента последний приобретает более высокую термодинамическую совместимость с матричным полимером, что благоприятно сказывается на повышении параметров эксплуатационных характеристик изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Довгяло, В.А. Композиционные материалы на основе дис-

персных полимеров / В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич. – Минск : Навука і тэхніка. 1992. – 255 с.

2. Мачюлис, А.Н. Диффузионная стабилизация полимеров / А.Н. Мачюлис, Э.Э. Торнау. – Вильнюс : Минтис, 1974. – 256 с.

3. Композиционный материал для триботехнических покрытий : пат. RU 2219212 / В.А. Струк, Г.А. Костюкович, В.И. Кравченко, Е.В. Овчинников, М.М. Семеняко, И.Ю. Ларин. – Оpubл. 20.12.2003.

4. Композиционный триботехнический материал : пат. RU 2228347 / В.А. Струк, Г.А. Костюкович, В.И. Кравченко, Е.В. Овчинников, Д.И. Федоров. – Оpubл. 10.05.2004.

5. Способ формирования композиционных покрытий из силикатполимерных материалов : пат RU 2332525 / В.А. Струк, В.И. Кравченко, Г.А. Костюкович, С.В. Авдейчик, Е.В. Овчинников, В.А. Лиопо, В.В. Клецко, М.А. Белоцерковский. – Оpubл. 10.11.2006.

6. Композиционный материал для триботехнических покрытий автоагрегатов : пат. ВУ 17434 / В. А. Струк, С. В. Авдейчик, Е.В. Овчинников, Г.А. Костюкович, В.И. Кравченко. – Оpubл. 30.08.13

УДК 691.175.5/.8

И.С. Краева, асп.;

С.В. Фомин, канд. техн. наук, проректор;

Е.С. Широкова, канд. хим. наук, доц.

(ФГБОУ ВО «ВятГУ», г. Киров, Российская Федерация);

А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой (БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И МОДИФИКАЦИИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МИКРОФИЛЬТРАЦИИ

Мембранные технологии находят применение для опреснения, подготовки и очистки воды в нефтехимической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности [1].

В настоящее время существует несколько подходов по повышению эффективности мембранных методов: создание новых разделительных аппаратов; создание новых материалов и получение мембран на их основе; направленная модификация существующих мембран.

Наиболее экономически выгодным и актуальным на сегодняшний день является последний метод. Модификацией мембран можно регулировать транспортные характеристики и управлять их физико-химическими свойствами. В зависимости от требуемых свойств модификация мембраны осуществляется несколькими способами: модифи-

кация полимерами и низкомолекулярными добавками различной природы, модификация неионогенными ПАВ, модификация мономерами с последующей полимеризацией или межфазной поликонденсацией. Мембраны могут быть дополнительно модифицированы прививкой полимера, плазменной обработкой, химическим окислением и функционализацией поверхности с помощью различных соединений [2]

Так использование мембран на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) для очистки водных сред сталкивается с рядом ограничений, связанных с низким уровнем смачиваемости мембраны водными растворами, а также с ее биообрастанием, что ведет к засорению пор, снижению проницаемости и сокращению срока службы мембраны.

Преодолеть данные ограничения можно повысив гидрофильность поверхности мембран на основе ПВДФ. Поэтому целью работы является разработка технологии модификации поверхности мембран для микрофльтрации на основе ПВДФ и последующее подтверждение ее протекания. В качестве объектов исследования рассматривали поливинилиденфторид (ПВДФ) марки Ф-2М-Е (ООО «ГалоПолимер», Россия) в виде белого порошка (показатель текучести расплава 3,0-8,0 г/10 мин); диметилсульфоксид (ДМСО) (АО «Вектон», Россия) квалификации «химически чистый» (ХЧ), который представляет собой растворитель 4 класса опасности (температура плавления 18,55 °С).

Мембраны изготавливали из 25 масс.% раствора ПВДФ в ДМСО методом «замораживания» [4]. В термостойком стакане при температуре 60 °С в течение 2 часов с использованием магнитной мешалки (ES-6120, Россия) смешивали навески порошка ПВДФ и ДМСО для получения раствора заданной концентрации. Затем полученный раствор полимера охлаждали до температуры (23±2) °С. На предварительно обезжиренную четыреххлористым углеродом стеклянную подложку наносили раствор полимера. Далее стеклянную подложку с нанесенным раствором ПВДФ помещали в морозильную камеру (Pozis Paracels, Россия) на заранее охлажденную металлическую плиту для обеспечения лучшей теплопроводности и скорости охлаждения.

В работе [5] авторами установлено влияние концентрации раствора полимера и температуры замораживания на структуру пор и эксплуатационные характеристики мембран (толщина, пористость, прочность и удлинение при разрыве, пропускание по воде).

Модификация полученных мембран представляла собой активацию их поверхности раствором окислителя с целью образования гидроксильных групп. Раствор окислителя представлял собой смесь из концентрированной серной кислоты (ООО «Сигма ТЕК», Россия), квалификации «химически чистый», и медицинской перекиси водорода (АО «Вектон», Россия) в соотношении 1:3 концентрацией 20%.

Для облегчения смачиваемости мембран раствором окислителя, образцы предварительно обрабатывались этиловым спиртом. Далее образцы погружались в раствор окислителя при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ на 10, 20, 30 и 60 минут. После образцы промывались в дистиллированной воде и пятикратно погружались в этиловый спирт.

Для подтверждения присутствия гидроксильных групп на поверхности мембран проводили их обработку (3-аминопропил)триэтоксисиланом. Мембрану обрабатывали 1% раствором (3-аминопропил)триэтоксисилана в толуоле при 60°C . Затем промывали пятикратно в растворителях в следующей последовательности: толуол, этиловый спирт, дистиллированная вода, этиловый спирт.

Ожидается протекание реакция между гидроксильной группой и аминосиланом. Наличие аминогрупп в обработанных образцах было подтверждено методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-801» («СИМЕКС», Россия). На ИК-спектрах обнаружены полосы, соответствующие деформационным колебаниям связей N-H, в диапазоне $1580\text{--}1650\text{ см}^{-1}$.

С помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-720 («Shimadzu», Япония) подтверждено присутствие атомов кремния. Наблюдали пик в области энергии $1,740\text{ КэВ}$, который соответствует линии $K\alpha$ вторичного рентгеновского излучения атома Si. Полученные результаты подтверждают возникновение гидроксильных групп на поверхности мембран в результате обработки раствором окислителя.

Таким образом, обработка раствором окислителя – это простой и эффективный метод регулирования гидрофильности мембран на основе ПВДФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aani, S. A.; Mustafa, T. N.; Hilal, N. Ultrafiltration Membranes for Wastewater and Water Process Engineering: A Comprehensive Statistical Review over the Past Decade. *J. Water Process Eng.* 2020, 35, 101241, doi:10.1016/J.JWPE.2020.101241.
2. Pal P. Chapter 1 - Introduction to membrane materials, processes, and modules // *Membrane-Based Technologies for Environmental Pollution Control*. 2020. P. 3–69. doi: 10.1016/B978-0-12-819455-3.00001-7
3. Ameduri, B. Copolymers of Vinylidene Fluoride with Functional Comonomers and Applications Therefrom: Recent Developments, Challenges and Future Trends. *Prog. Polym. Sci.* 2022, 101591, doi:10.1016/j.progpolymsci.2022.101591.
4. Широкова Е. С., Созинов П. А., Черепанова В. А., Елькин О. В., Фомин С. В., Козулин Д. А., Бушуев А. Н., Толстобров И. В., Краева И. С. «Зелёный» метод получения мембран для микрофильтрации

на основе поливинилиденфторида // Теоретическая и прикладная экология // теоретическая и прикладная экология Учредители: Вятский государственный университет, ООО Издательский Дом «КАМЕР-ТОН». – №. 4. – С. 64–70. doi:10.25750/1995-4301-2021-4-064-070.

5. Fomin, S., Shirokova, E., Kraeva, I., Tolstobrov, I., Bushuev, A., Yuzhanin, K., Ananchenko, B., Vetcher, A.A., Iordanskii, A. Effect of Polyvinylidene Fluoride Membrane Production Conditions on Its Structure and Performance Characteristics. *Polymers* 2022, 14, 5283. doi:10.3390/polym14235283.

УДК 678.7

В.А. Паль; Е.Н. Черезова, д-р хим. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация)

ЭПОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛЫЕ СТЕКЛЯННЫЕ МИКРОСФЕРЫ

Эпоксидные полимерные материалы широко применяют в различных областях промышленности [1]. Повышение требований к эпоксидным полимерным материалам и расширение областей их использования активизировало работы по поиску модификаторов, способных повысить прочностные свойства, водостойкость, снизить плотность [2].

Анализ литературных данных показал, что решением проблемы повышения прочности при ударе и снижения плотности является использование полых стеклянных микросфер. Для повышения трещиностойкости и прочности при изгибе, а также совместимости полимерной матрицы и наполнителя часто используются кремнийорганические соединения.

В данной работе в качестве компонентов полимерной матрицы использованы эпоксидная смола дианового типа марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) и аминофенольный отвердитель марки АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004). В качестве наполнителя использованы полые стеклянные микросферы марки ПСМ-МШ с диаметром 10-80 мкм и плотностью 0,61 г/см³. В качестве кремнийорганического соединения был выбран продукт деструкции силоксановых резин производства ООО «Весто» (г. Казань) [3], модифицированный моноэтаноламинол. Эпоксидные полимеры испытывались на прочность при ударе (ГОСТ 4765-73), прочность при изгибе (ГОСТ 6806-73), адгезионную прочность к стальной подложке методом решетчатого надреза (ГОСТ 31149-2014), горючесть (ГОСТ 28157-2018, ГОСТ 30244-94).

Степень водопоглощения в технической воде рассчитывалась по формуле [4].

Модифицирование силоксанового олигомера моноэтаноламином проводили по методике, описанной в патенте [5]. Соотношения олигосилоксана к моноэтаноламину составляли 20:1 и 10:1, соответственно.

Полученным аminosиланом были апретированы полые стеклянные микросферы (рисунок. 1, 2). Известно, что кремнийорганический апрет ориентируется на поверхности микросфер и образует с ней водородные связи [6, 7].

Далее были получены композиции эпоксидного полимера. Отверждение проходило при 2025°C в течение 48 ч. Составы композиций и их свойства приведены в таблице.

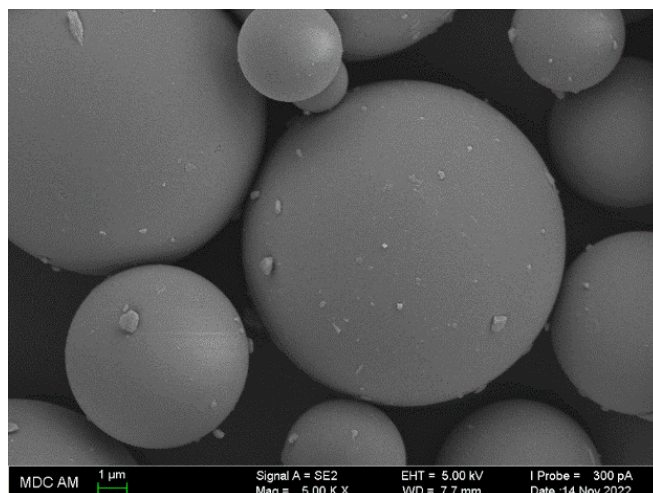


Рисунок 1 – Микрофотография необработанных полых стеклянных микросфер

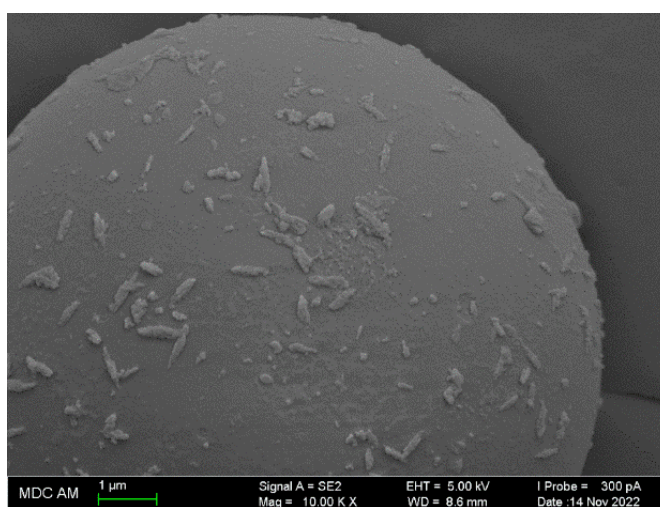


Рисунок 2 – Микрофотография обработанных аminosиланом полых стеклянных микросфер

Таблица – Составы эпоксидных композиций и их свойства

Наименование компонента	Количество, мас.ч.			
	1	2	3	4
Эпоксидная смола ЭД-20	100	100	100	100
Отвердитель АФ-2	30	30	30	30
Полые стеклянные микросферы ПСМ-МШ	–	5	5	5
Модификатор аminosилановый (олигосилоксан :моноэтаноламин), % 20:1 10:1	–	–	0,15	0,15
<i>Свойства эпоксидных композиций</i>				
Прочность при ударе, см	30	40	50	60
Прочность при изгибе, мм	150	140	120	120
Адгезия к стали, балл	0	1	1	1
Водопоглощение, %	0,5	0,7	1,0	1,4
Группа горючести	Г1	Г1	Г1	Г1

Эпоксидный материал, включающий обработанные полые стеклянные микросферы, характеризуется повышенными прочностью при изгибе и прочностью при ударе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хозин В. Г. Полимеры в строительстве: границы реального применения, пути совершенствования // Строительные материалы. 2005. №11. С. 8-10.
2. Чеботарева Е. Г., Огрель Л. Ю. Современные тенденции модификации эпоксидных полимеров // Фундаментальные исследования. 2008. №4. С. 102–104.
3. Патент РФ № 2572786 (2013). Войлошников В. М., Тарамова Д. Р., Ежов М. В. и др. Способ получения циклосилоксанов и низкомолекулярного полидиметилсилоксана.
4. В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. Практикум по органической химии. Москва: Издательский центр «Академия», 2002. 288 с.
5. Патент РФ № 2196784 (2003). Лузгарев С. В., Шевелева Ю. А., Пивень П. А. и др. Способ модификации полидиметилсилоксанового каучука.
6. Jia L. Y., Zhang C., Du Z. J., Li C. J., Li H. Q. A novel approach to interpenetrating networks of epoxy resin and polydimethylsiloxane// J. Appl. Polym. Sci. 2007. Vol. 105. P. 2663–2669.
7. Нгуен Ван Нган. Разработка композиционных материалов на основе эпоксисодержащих олигомеров с повышенной химической и биологической стойкостью: дисс. ... канд. хим. наук. М: РХТУ, 2019. 152 с.

А.Д. Краев, асп.; Д.А. Бояринцев, магистрант;
У.А. Шестакова, магистрант;
А.А. Бурков, канд. хим. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВятГУ», г. Киров, Российская Федерация)

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ РЕСУРСОВ

Древесные отходы – это остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующиеся в процессе производства основной продукции и утратившие потребительскую стоимость исходного сырья и материалов. По официальным данным только в Кировской области примерно 400 000 тонн древесных отходов образуется за год, а по оценкам исследователей во всей Российской Федерации ежегодно образуется порядка 35,5 млн. м³ таких отходов.

Данный материал является ценным сырьем, поэтому актуальной идеей являются пути переработки, в частности получение биоуглерода.

Биоуглерод – это уголь растительного происхождения, получаемый пиролизом отходов лесопромышленного комплекса и сельского хозяйства: коры, измельченной древесины, в том числе вторичной, в виде паллет, поддонов и прочего, щепы, фрезерной и окорочной стружки, круглых лесоматериалов, опилок, спелой древесины, ореховой скорлупы, тростника, кукурузных кочерыжек и др. Продукт отличается высоким содержанием углерода: 93–99% и отсутствием вредных и токсичных примесей.

Главное, что отличает биоуглерод от других видов угля – это чистота. В нем контролируется содержание вредных примесей. Биоуглерод используется для изготовления углеродного волокна, применяется для электромагнитного экранирования и в 3D-печати, в качестве адсорбента для систем контроля выбросов, для обогащения углеродом в металлургии и для получения карбидов вольфрама, кремния и других, а также в качестве источника углерода при производстве шин, резины и пластмасс [1].

Целью данной работы является получение полимерных композиций на основе полностью возобновляемых ресурсов.

Для создания биоразлагаемой композиции было предложено добавить биоуглерод в полилактид (ПЛА) – природный полимер, наиболее широко применяемый для создания биоразлагаемых композиций. В данном материале биоуглерод выступает в роли наполнителя для улучшения механической прочности, технологических свойств, сни-

жения кристалличности и удешевления материала.

Биоуглерод был получен пироллизом сосновой щепы, далее материал был подвергнут размолу. Размол осуществлялся в мельнице «PM 100 Planetary Ball Mill» в течение 60 минут (биоуглерод 1 серии, сухой размол). Далее в порошок добавляли этанол и проводили размол еще в течение 60 минут (биоуглерод 2 серии, мокрый размол). Данный эксперимент производился с целью получения более мелкодисперсных частиц.

Оценка дисперсности частиц биоуглерода проводилась методом сканирующей электронной микроскопии с последующим построением кривых распределения частиц по размерам. Биоуглерод сухого размола имел преобладающий размер частиц 10–20 мкм, мокрого размола - порядка 1–7 мкм. Показано, что при обработке биоуглерода этанолом частицы мельче и их распределение более равномерное.

Для получения полимерных композитов использовали полилактид марки «Ingeo™ Biopolymer 4043D» и биоуглерод обеих серий. Перед смешением ПЛА предварительно сушили при 105°C в течение 24 часов в термошкафу. Биокompозит был получен с помощью лабораторного микросмесителя типа «Брабендер» со свободным объемом смесительной камеры 100 см³ и четырехлопастными роторами. Смешение проводили при 170°C, в течение 20 минут. Биоуглерод вводили в ПЛА в количестве 0; 0,5; 1; 2,5; 5 и 10 масс. %, принимая во внимание опыт предыдущих исследований [2].

Физико-механические свойства оценивали с помощью испытательной тест-машины Autograph AGS-X 5KN фирмы «Shimadzu», со скоростью движения захвата 100 мм/мин. Образцы в форме стандартных лопаток изготавливали литьем под давлением. Установлено, что с повышением в смеси биоуглерода условная прочность при растяжении возрастает с 51 (исходный ПЛА) МПа и достигает максимума в 62 МПа при дозировке в 1 масс. % в случае с применением биоуглерода 2 серии. Механические характеристики композитов с биоуглеродом 1 серии снижаются с увеличением дозировки наполнителя. Поэтому дальнейшие исследования выполняли с биоуглеродом 2 серии.

Оценка влияния биоуглерода на фазу ПЛА выполнялась с помощью методов дифференциально-сканирующей калориметрии (прибор DSC-60 фирмы «Shimadzu») и термогравиметрии (прибор DTG-60 фирмы «Shimadzu»). Методом ДСК установлено, что с увеличением содержания биоуглерода удельная теплота холодной кристаллизации фазы ПЛА закономерно снижается (с 25,8 до 6,2 Дж/г), удельная теплота плавления также падает (с 27,8 до 9,0 Дж/г). Также закономерно снижается степень кристалличности полимера. Это может быть обу-

словлено тем, что ПЛА формирует более развитую площадь межфазных слоев с биоуглеродом, поэтому подвижность его макромолекул ниже [3]. Из данных предыдущих исследований известно, что введение биоуглерода может отрицательно влиять на термостабильность ПЛА [4]. При анализе кривых ТГА было установлено, что в данном случае этого не происходит, так как контрольные точки изменения массы (5, 10, 50% потери массы) не смещаются в область более низких температур.

Реологическое поведение композиций было исследовано на реометре «StressTech» фирмы «Reologica» при температуре 170 °С в ротационном и осцилляционном режиме. Установлено, что введение биоуглерода приводит к незначительному увеличению вязкости расплава и мнимой составляющей комплексного динамического модуля.

Таким образом, использование биоуглерода, полученного из древесных отходов, позволяет получить биокompозиты на основе ПЛА с улучшенными технологическими свойствами, механическими характеристиками, меньшей хрупкостью. При этом решается проблема утилизации отходов и не снижается способность всего биокompозита к биоразрушению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cuiying L. et al. Biochar-Polylactic Acid Composite Accelerated Reductive Dechlorination of Hexachlorobenzene in Paddy Soils under Neutral pH Conditionr // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. – 2021. – Т. 106. – С. 175–182.
2. Buys Y. F., Aznan A. N. A., Anuar H. Mechanical properties, morphology, and hydrolytic degradation behavior of polylactic acid/natural rubber blends // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2018. – Т. 290. – №. 1. – С. 012077.
3. Zhisheng C. et al. Assessment of a Biochar-Based Controlled Release Nitrogen Fertilizer Coated with Polylactic Acid // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. – 2021. – Т. 21. – С. 2007–2019.
4. Law P. N. et al. Morphological and Thermal Properties of Composites Prepared with Poly(lactic acid), Poly(ethylene-alt-maleic anhydride), and Biochar from Microwave-pyrolyzed Jatropha Seeds // *Bioresources*. – 2021. – Т. 16. – №. 2. – С. 3171–3185.

О.П. Дерюгина, канд. техн. наук, доц.;
А.А. Шабарчин, магистрант
(ТИУ, г. Тюмень, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЭМУЛЬГАТОРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ

Совершенствование технологии промысловой подготовки нефти связано с внедрением в данный процесс химических реагентов, разрушающих бронирующие оболочки на каплях воды. Применение химических реагентов-деэмульгаторов значительно снижает себестоимость товарной нефти за счёт облегчения процесса разделения водонефтяной эмульсии [1].

В настоящее время актуально целенаправленное использование реагентов с определенными свойствами, позволяющими достигать необходимого эффекта при минимальном удельном расходе, поскольку доля химических реагентов в себестоимости подготовки нефти значительна. Увеличение ассортимента деэмульгаторов с различными особенностями действия способствует повышению эффективности технологии подготовки нефти [2].

Объектом исследования в работе является нефтяная эмульсия нефтегазоконденсатного месторождения, расположенного в Нижневартовском районе Тюменской области. Нефтяная эмульсия поступает на ДНС с УПСВ, обводненность которой составляет более 80 % масс.

Целью данной работы является определение наиболее эффективных марок деэмульгаторов на естественных и искусственных эмульсиях. Для эксперимента были взяты пять закодированных образцов деэмульгаторов, для которых были определены показатели, которые представлены в таблице 1. За контрольный образец был взят деэмульгатор «Рекод 118М».

Испытания деэмульгаторов проводились в два этапа:

а) первый этап – все пять образцов (плюс контрольный) испытывались на естественных водонефтяных эмульсиях со входа ДНС нефтегазоконденсатного месторождения лабораторно-промысловым методом по методике «Bottle Test»;

б) второй этап – все пять образцов (плюс контрольный) испытывались на искусственной водонефтяной эмульсии со входа ДНС данного месторождения по методике стандарта П1-01 СЦ-080 лабораторным методом. Для испытаний приготавливалась искусственная 25%-ная эмульсия. Данная эмульсия готовилась путем перемешивания нефти и воды в эмульсере. Приготовленная эмульсия «состаривалась» в течение 30 мин. Эмульсия считалась пригодной для испытаний, если

за это время из неё не выделялась вода в свободной фазе.

Таблица 1 – Результаты входного контроля химических реагентов

№ п/п	Код реагента	Плотность при 20°С, ГОСТ 3900	Внешний вид (цвет, прозрачность, однородность)	Температура застывания, °С, ГОСТ 20287	Содержание массовой доли активного вещества, %
1	№ 2	0,923	Бесцветный, прозрачный, однородный	ниже минус 50	40,15
2	№ 5	0,975	Жёлтый, прозрачный, однородный	минус 43	63,0
3	№ 6	0,895	Светло-жёлтый, прозрачный, однородный	ниже минус 50	39,9
4	№ 7	0,913	Жёлтый, прозрачный, однородный	ниже минус 50	37,4
5	№ 10	0,911	Светло-жёлтый, прозрачный, однородный	ниже минус 50	49,8

Эффективность реагентов на первом этапе оценивалась по следующим критериям: динамика разрушения эмульсии, качество выделяющейся воды и качество раздела фаз нефть-вода, остаточное содержание воды в отстаившейся нефти, агрегатное состояние остаточной воды в нефти.

Все деэмульгаторы продемонстрировали свою максимальную эффективность уже на начальной стадии обезвоживания нефти: при проведении испытаний лабораторно-промысловым методом время отстаивания естественной эмульсии (15–60–120 минут) не оказало существенного влияния на количество выделившейся воды, что позволяет сделать вывод о маслорастворимой природе закодированных реагентов.

Кроме того, введение деэмульгаторов на ДНС осуществляется между первой и второй ступенью сепарации, до поступления водонефтяной эмульсии в отстойник. В данной схеме целесообразно применять маслорастворимые реагенты, так как водорастворимые деэмульгаторы в высокообводненных нефтяных эмульсиях частично перейдут в дренажную воду, и их концентрации может оказаться недостаточно для разрушения эмульсии.

Результаты исследований химических реагентов на искусственной эмульсии представлены в таблице 2.

Динамику разрушения эмульсии характеризует показатель «Количество свободной воды, которое выделилось за время отстаивания эмульсии 15-30-60 минут» (таблица 2).

Наилучшую динамику разрушения эмульсии при стандартном удельном расходе (10 г/т) обеспечивает деэмульгатор Рекод-118М, далее в порядке убывания эффективности: реагент №6, реагент №10, реагент №5, реагент №2, реагент №7.

Таблица 2 – Результаты обезвоживания 25%-ной искусственной водонефтяной эмульсии нефтегазоконденсатного месторождения

Реагент	Расход реагента, г/т нефти	Температура, °С	Количество свободной воды в мл, от исходного содержания в эмульсии, которое выделилось за время, в минуту			Величина пром. слоя, мл	Остаточное содержание воды, %
			15	30	60		
№2	10	40	7,0	10,0	11,0	2,5	5,24
№5	10	40	7,0	11,0	12,0	2,0	5,15
№6	10	40	8,0	11,5	13,0	2,0	4,66
№7	10	40	7,5	10,0	11,0	2,5	6,10
№10	10	40	9,0	12,0	12,5	2,0	4,82
P-118М	10	40	10,0	13,0	14,0	2,0	3,36

Эксперименты показали, что реагент №7 продемонстрировал наихудшую динамику выделения воды из эмульсии в свободную фазу; тройка лидеров по данному показателю – Рекод-118М, реагент №10, реагент №6.

Таким образом, по итогам выполненных двухэтапных испытаний к проведению ОПИ были рекомендованы два деэмульгатора, показавшие эффективность и универсальность действия при стандартном удельном расходе: реагент №10, реагент №6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыганков, Д. Г. Формирование устойчивых водонефтяных эмульсий в условиях применения химических реагентов / Д. Г. Цыганков // Нефтепромысловое дело. – 2015. – № 5. – С. 38–43.
2. Гладий, Е. А. Оценка эффективности широко применяемых реагентов-деэмульгаторов для обезвоживания нефти термохимическим способом / Е. А. Гладий // Экспозиция нефть газ. – 2015. – № 5. – С. 16–18.

МИРОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ КАТАЛИЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИКОЛИДА

Полимеры на основе гликолевой кислоты являются одними из самых востребованных представителей биоразлагаемых полиэфиров [1, 2]. Широкий интерес к данному классу полимеров как к биополимерам обусловлен его уникальными свойствами, такими как высокая биосовместимость и биорезорбируемость, а также хорошие механические свойства [3]. Биоразлагаемые полимеры находят применение в медицине в качестве носителей для доставки лекарств, имплантатов для фиксации костей и суставов, а также в качестве винтов, штифтов, хирургического шовного материала.

Наиболее предпочтительным и распространенным в промышленности способом получения высокомолекулярного полигликолида является полимеризация гликолида с раскрытием кольца под действием октоата олова в качестве инициатора. Несмотря на то, что октоат олова одобрен управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (FDA) в качестве пищевой добавки, токсичность соединений олова может быть препятствием для биомедицинских применений, и его использование остается под вопросом [4]. Данный инициатор является цитотоксичным, что является решающим недостатком, когда полимер приходится имплантировать в ткани, особенно чувствительные к интоксикации, такие как ткани головного мозга или нервной системы [1]. Актуальной проблемой в технологии биоразлагаемых полигидроксикислот является замена олово-содержащих инициаторов на безопасные с точки зрения токсичности инициаторы. В качестве таких инициаторов находят применение соединения магния, железа, цинка, циркония, лития и др. [5–7].

Полимеризация с раскрытием кольца лактонов и лактидов с использованием инициаторов на основе алкоксида лантаноида является относительно недавним открытием. Первый пример полимеризации лактона алкоксидными комплексами лантаноидов был описан в патенте DuPont [8]. При проведении полимеризации гликолида с использованием инициатора на основе алкоксидов лантаноидов образуются полимеры с относительно высокой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Следует также отметить, что отрицательные побочные реакции, такие как образование макроциклов и переэтерификация при использовании инициаторов на осно-

ве алкоксидов лантаноидов отсутствуют.

В качестве замены оловосодержащих инициаторов для полимеризации гликолида могут быть использованы инициаторы на основе щелочноземельных металлов (Mg, Ca, Sr и Ba), которые являются биосовместимыми, нетоксичными и безвредными для жизни, вместе с тем относительно недороги [4]. В работе [6] авторами рассмотрена возможность использования перечисленных металлов в качестве альтернативы при разработке инициаторов для получения полигидроксикислот полимеризацией с раскрытием кольца циклических диэфиров.

Наряду с соединениями магния в качестве инициаторов полимеризации гликолида с раскрытием кольца применение находят соединения цинка [9]. Инициаторы полимеризации гликолида на основе магния и цинка свободны от процессов обрыва цепи и связанной с этим потери активности, в результате чего получают полигликолид с высокой молекулярной массой.

Известно, что соединения циркония в 10–20 раз менее токсичны, чем соединения олова, и их разрешено использовать в косметике и лекарствах [2]. В работе [8] в качестве катализатора полимеризации циклических эфиров используется С3-симметричный трис(фенолят)-алкоксид амин циркония (IV). В работе показано, что инициатор алкоксид циркония действует медленнее, чем октоат олова. Конверсия 96% достигается за 24 ч при использовании октоата олова, тогда как при использовании алкоксида циркония конверсия составляет всего 68% за тот же промежуток времени. Авторы [2] также показали эффективность инициатора на основе циркония. В работе был исследован процесс сополимеризации гликолида с лактидом и гликолида с ϵ -капролактоном в присутствии ацетилацетоната циркония (IV). Полученные полимеры характеризовались высокими молекулярными массами, а конверсия при этом была близка к 100%.

В работе [10] авторы исследовали влияние Ag-содержащих цеолитных катализаторов на процесс получения полигликолида. Также авторами была проведена оценка влияния содержания серебра на каталитические свойства Ag-содержащих цеолитных катализаторов. Наилучшие результаты были получены при содержании серебра в катализаторе 10 мас. %. Кроме этого, использование в качестве катализатора Ag-содержащих цеолитных систем позволило снизить температуру полимеризации с 210°C до 170°C. Таким образом, очевидно, что серебросодержащие цеолитные катализаторы являются весьма перспективными в процессах получения полигликолида.

Инициаторы на основе кальция также могут служить эффективной заменой оловосодержащих инициаторов при синтезе полиэфиров.

Среди изученных в работе [8] соединений кальция: оксид кальция, карбонат кальция, карбоксилат кальция и гидрид кальция, последний оказался наиболее эффективным. Полигликолид с высокой молекулярной массой был синтезирован с использованием ацетилацетоната кальция в качестве инициатора, но молекулярную массу полученных полимеров контролировать не удалось [11, 12].

Анализ литературы показал, что исследования по поиску эффективного инициатора для получения полигликолида биомедицинского назначения являются актуальными. Необходимо разработать такой инициатор, который бы проявлял высокую эффективность при полимеризации гликолида с раскрытием кольца и способствовал получению полигликолида высокой молекулярной массы, при этом не инициировал процессы деструкции и окисления полимера при его дальнейшей переработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Study of Different Catalysts and Initiators in Bulk Copolymerization of d,l-Lactide and Glycolide / Rosario Mazarro, Leticia I. Cabezas, Antonio De Lucas, Ignacio Gracia, Juan F. Rodríguez // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 2009. № 46. P. 1049–1059.
2. Maciej Bero, Piotr Dobrzyński, Janusz Kasperczyk. Application of zirconium (IV) acetylacetonate to the copolymerization of glycolide with ϵ -caprolactone and lactide // *Polymer Bulletin*. 1999. № 42. P. 131–139.
3. Engelberg I., Kohn J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study // *Biomaterials*. 1991. № 12. P. 292–304.
4. More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate / G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1997. P. 3431–3440.
5. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide // (2004) *Chemical Reviews*. 2004. P. 6147–6176.
6. Synthesis of biodegradable glycolide/L-lactide copolymers using iron compounds as initiators / P. Dobrzynski, J. Kasperczyk, H. Janeczek, M. Bero // *Polymer (Guildf)*. 2002. № 43. P. 2595–2601.
7. Leenslag J.W., Pennings A.J. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactide) initiated with tin 2-ethylhexanoate // *Die Makromolekulare Chemie*. 1987. № 188. P. 1809–1814.
8. Controlled Synthesis of Biodegradable Polyesters / P. J. Dijkstra, Z. Zhong, W. M. Stevels, J. Feijen // *Biorelated Polymers*. 2001. P. 179–194.

9. Recent Developments in Metal-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Lactides and Glycolides: Preparation of Poly(lactides), Polyglycolide, and Poly(lactide-co-glycolide) / S. Dutta, W. C. Hung, B. H. Huang, C. C. Lin // *Advances in Polymer Science*. 2012. P. 219–284.

10. А. А. Горбунова, Д. Ю. Герман. Ag-содержащие цеолитные катализаторы процессов поликонденсации гликолевой кислот и полимеризации гликолида // Сборник материалов XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва. Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии. С. 237–237.

11. W. W. K. Koo, R. C. Tsang. Mineral Requirements Of Low-Birth-Weight Infants // *Journal of the American College of Nutrition*. 1991. № 10. P. 474–482.

12. Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of PLA-PEO-PLA Triblock Copolymers with LongPoly(L-lactic acid)Blocks / S. M. Li, I. Rashkov, J. L. Espartero, N. Manolova, M. Vert // *Macromolecules*. 1996. № 29. P. 57–63.

УДК 661.741.11

А.Р. Валеева, канд. техн. наук, ассист.;

А.Н. Грачев, д-р техн. наук, доц.;

К.Т. Толибхонова (КНИТУ, Казань, Российская Федерация)

ОБРАБОТКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ С ЦЕЛЬЮ УДАЛЕНИЯ ВОДЫ И ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ

Термохимическая переработка растительной биомассы становится все более востребованной технологией. Одним из видов такой переработки является пиролиз. При условиях быстрого нагрева древесного сырья и быстрого отвода парагазовой смеси из зоны реакции, образуется жидкий продукт – пиролизная жидкость или бионефть. Данная жидкость тёмно-коричневого цвета с резким запахом копчения имеет сложный многокомпонентный состав [1]. Образованная в процессе термического разложения полимеров растительного происхождения смесь, может служить источником ценных компонентов [2]. Так же бионефть имеет большой потенциал использования его в качестве топливного сырья. Однако есть ряд существенных проблем, затрудняющих её использование. Первым недостатком является значительное содержание воды в ней, что приводит к расслоению жидкости в процессе хранения и уменьшению энергетической плотности. Второй недостаток значительное содержание кислот что в может приво-

дить к коррозии оборудования. Учитывая вышесказанное для дальнейшего использования бионефти требуется предварительная подготовка, направленная на удаления воды и кислот [3].

Анализ химического состава бионефти методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) показал значительное содержание ароматических углеводородов кетонов и кислот (таблица 1). Основная кислота присутствующей в ней была уксусная кислота.

Таблица 1 – Групповой состав суммарной пиролизной жидкости из древесины смешанных пород

Группа соединений	Содержание, %
Альдегиды	9,8
Кетоны	16,4
Кислоты	8,2
Моносахариды	9,7
Полициклические углеводороды	0,1
Сложные эфиры	3,1
Спирты	1,3
Ароматические углеводороды	32,3
Фураны	0,5
Не идентифицировано	18,6

Для удаления воды и кислот предлагается использовать процесс перегонки. Для выделения уксусной кислоты из жидких продуктов пиролиза, стоит учитывать ее температуру кипения (118°C). Однако при нагреве бионефти при температуре выше 100°C существует опасность полимеризации органической части. В связи с этим одним из условий перегонки бионефти с целью выделения воды и уксусной кислоты является пониженное давление. Для данного исследования была использована бионефть, полученная в процессе пиролиза древесной щепы смешанных пород, на установке FPP 02 компании «Энерголес-пром». Данная установка работает в режиме быстрого абляционного пиролиза. При термической переработке древесной щепы образуется три продукта уголь газ и жидкость. Выход продуктов пиролиза представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Материальный баланс процесса пиролиза на производственном комплексе FPP02

Продукт	Лесосечные отходы
Уголь	22%
Жидкие продукты	56%
в т.ч. смола	8,9%
Газ	22%

Полученный жидкий продукт пиролиза расслаивается и представляет собой двухфазную систему. Массовое соотношение верхней

(водной) и нижней (органической) фракций составляет 84,3:15,7. Согласно проведенному анализу свойства этих фракций различны.

Вакуумная отгонка происходила в лабораторных условиях на ротационном испарителе при температуре 80°C и давлении 1,9 кПа. Материальный баланс процесса представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Материальный баланс вакуумной разгонки ПЖ

Продукт	Выход, % мас.
Кубовый остаток	42,12% $\pm 1,32\%$
Конденсат	54,42% $\pm 2,28\%$
Потери	3,46% $\pm 2,37\%$

В процессе перегонки получен высушенный остаток и конденсат представляющий собой водный раствор уксусной кислоты и других компонентов в незначительном количестве (древесный уксус) [4].

Полученные образцы вакуумной разгонки бионефти были проанализированы на содержание влаги: влажность остатка составила 1,85%, влажность древесного уксуса 84,56%.

Результаты исследования химического состава древесного уксуса методом ГХ-МС показали, что конденсат содержит большое количество уксусной кислоты (58,68% от летучей части). Помимо это установлено содержания в нем фурфурола и фенолов в виде гваякола и 2-метокси-4-метилфенола [5].

Потенциально древесный уксус может реализовываться как товарный продукт – раствор уксусной кислоты. Так же опубликованы исследования, доказывающие возможность использования древесного уксуса в качестве стимулятора роста для растений. Пиролизная жидкость после выделения воды и уксусной кислоты не разделяется на фазы, становится более стабильной. Так же возрастает её энергетическая плотность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование свойств жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины березы / Г. М. Бикбулатова, С. А. Забелкин, А. Н. Грачев [и др.] // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья : материалы VII Всероссийской конференции с международным участием, Барнаул, 24–28 апреля 2017 года. – Барнаул: Алтайский государственный университет, 2017. – С. 83–85. – EDN YNJKKD.

2. Влияние времени прессования и продолжительности хранения на прочность фенолоформальдегидной смолы с 40%-ным замещением синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесных отходов / А. Р. Валеева, А. И. Валиуллина, С. А. Забелкин [и др.]

// Системы. Методы. Технологии. – 2021. – № 3(51). – С. 116–121. – DOI 10.18324/2077-5415-2021-3-116-121. – EDN DQUYSY.

3. Синтез и свойства фенолоформальдегидных смол из продуктов термической переработки древесины / А. И. Валиуллина, А. Н. Грачев, А. Р. Валеева [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – № 5. – С. 2–11. – DOI 10.31044/1813-7008-2022-0-5-2-111. – EDN MWDHDK.

4. Уменьшение массовой доли свободного формальдегида в фенолоформальдегидных смолах с замещением фенола жидкими продуктами пиролиза древесины / А. Р. Валеева, А. И. Валиуллина, Г. М. Бикбулатова, В. Н. Башкиров // Деревообрабатывающая промышленность. – 2021. – № 3. – С. 94–102. – EDN SHIGDF.

5. Разработка способа очистки сточной воды, образующейся при получении фенолзамещающей фракции из жидких продуктов быстрого пиролиза древесины / Г. М. Бикбулатова, А. Р. Валеева, А. И. Валиуллина [и др.] // Системы. Методы. Технологии. – 2022. – № 4(56). – С. 147–152.

УДК 678.074

А.Н. Гайдадин, канд. техн. наук, доц.;

С.А. Ефремова, гл. специалист
(ВолгГТУ, г. Волгоград, Российская Федерация);

И.П. Петрюк, канд. техн. наук, доц.;

А.Е. Курбатов, канд. техн. наук, доц.
(Костромская ГСХА, г. Кострома, Российская Федерация)

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕЗИН, ПРЕТЕРПЕВАЮЩИХ ПОРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Ранее было показано, что в низкомолекулярных резинах при воздействии высоких температур протекает процесс формирования новой газообразной фазы (рисунок 1) [1–3], что, в свою очередь, приводит к резкому снижению механических характеристик материала и возрастанию его деформируемости [2, 4, 5].

Целью настоящей работы являлся анализ влияния фазовых преобразований, протекающих в резинах при высокотемпературном воздействии, на прочностные характеристики эластомерного материала.

В качестве объекта исследования использовали резины на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ-40, содержащие серную вулканизирующую систему. В качестве наполнителя композиции содержали аэросил А-175. Время вулканизации составляло 60 минут при

температуре 150°C. Поведение образцов при высокотемпературном воздействии (до 300°C) исследовали на экспериментальной установке и по методике, описанной в [4].

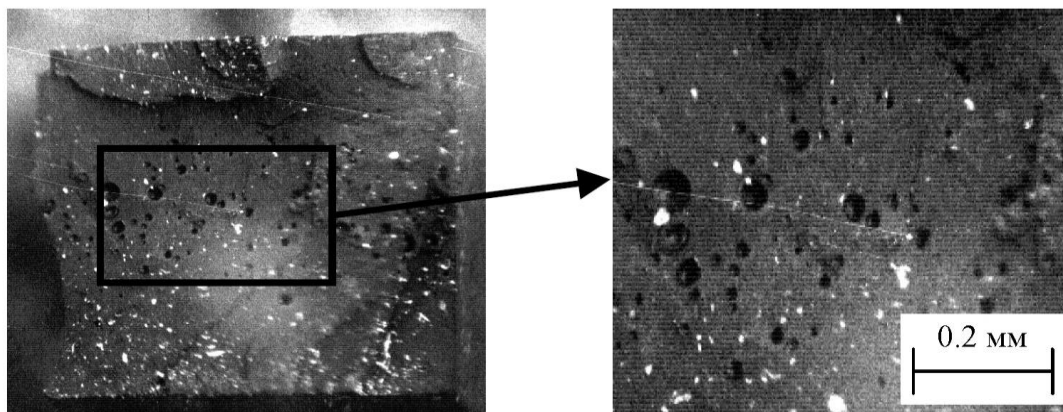


Рисунок 1 – Макроструктура наполненных этиленпропиленовых вулканизатов через 2 часа после старения при температуре 250 °С в условиях ограниченного доступа воздуха

Изменения макроструктуры образцов оценивались на микроскопе МБС-9, оснащённом фотоадаптером.

Учитывая, что при испытании происходит одноосное расширение образца, то степень пористости материала можно оценить по следующей формуле:

$$P = 1 - \frac{H_0}{H}, \quad (1)$$

где P – степень пористости материала; H_0 ; H – высота образца до и после высокотемпературного воздействия, соответственно.

В работе [6] показано, что прочностные характеристики пористого эластомерного материала пропорциональны эффективной площади поперечного сечения монолитной части образца и могут быть оценены по формуле:

$$f_P = f_0 \cdot (1 - \beta P), \quad (2)$$

где f_P , f_0 – условная прочность при растяжении вспененного и монолитного материала, соответственно; $\beta = 1/K_{ЭФ}$ – коэффициент, учитывающий неравномерность разрушения напряженных элементов (тяжей) пористого материала и связанное с этим уменьшение площади поперечного сечения эластомерной основы, воспринимающей нагрузку при растяжении и разрыве; $K_{ЭФ}$ – эффективный коэффициент использования площади поперечного сечения напряженных элементов пористого материала при разрыве ($K_{ЭФ} = 0,78-0,86$).

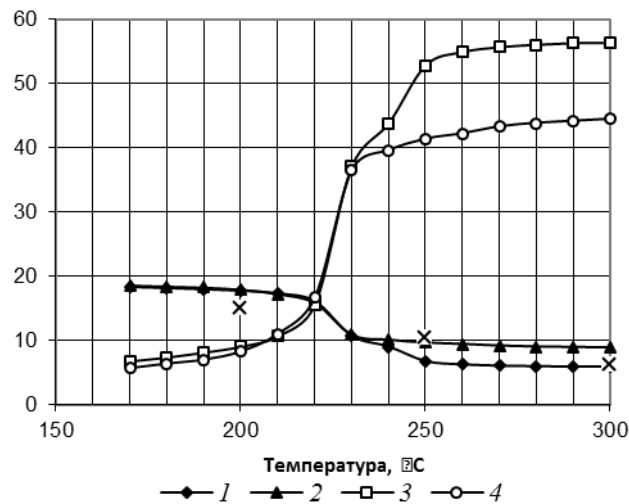


Рисунок 2 – Зависимость прочностных характеристик образцов от температуры (1, 2 – теоретическая условная прочность при растяжении пористого материала (f_p , МПа), соответственно 1 и 2 образца (при $f_0 = 20$ МПа); 3, 4 – степень пористости (Π , %), соответственно 1 и 2 образца; × – экспериментальные данные)

На рисунке 2 представлена зависимость изменения прочностных характеристик исследуемых образцов от их степени пористости. Как видно из представленных данных, предлагаемая методика описывает основную тенденцию изменения прочностных свойств резин, вспучивающихся при высокотемпературном воздействии, и результаты расчета можно считать удовлетворительными.

Таким образом, представленные данные показывают, что при разработке новых резин, предназначенных для эксплуатации в условиях воздействия высоких температур (например, тепло- и огнестойкие материалы), можно прогнозировать уровень их прочностных характеристик, зная параметры макроструктуры пористого эластомерного композита, а также зависимость этих параметров от рецептурных и технологических факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайдадин, А. Н. Порообразование в вулканизатах с пластификаторами и наполнителями различной природы при термических воздействиях / А. Н. Гайдадин, В. Ф. Каблов, С. Ю. Малышев, А. М. Огрель // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 1997. – Т. 40, № 2. – С. 71–74.
2. Гайдадин, А. Н. Особенности поведения эластомеров при высокотемпературном воздействии / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, Ж. Н. Малышева, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2002. – № 4. – С. 2–3.
3. Гайдадин, А. Н. Порообразование в пространственно сшитых эластомерах, подвергающихся высокотемпературному воздействию /

А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2008. – № 1. – С. 7–10.

4. Каблов, В. Ф. Исследование процессов порообразования и вспучивания эластомерных ТЗМ при температурах ниже температуры начала их термического разложения / В. Ф. Каблов, А. Н. Гаращенко, А. Н. Гайдадин, В. Л. Страхов, В. С. Кулямин // Вопросы оборонной техники. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. – 2000. – № 1 (122). – С. 31–35.

5. Гайдадин, А. Н. Особенности термомеханического поведения сшитых эластомеров в области высоких температур / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 46–49.

6. Петрюк, И. П. Моделирование прочностных характеристик пенопластов // Пластические массы. – 2020. – № 5–6. – С. 36–37.

УДК: 678.073

А.В. Сиразетдинов; Д.Р. Хисамиева, асп.;
Р.Ю. Галимзянова, канд. техн. наук, доц.;
А.А. Никифоров, канд. техн. наук, доц.;
Ю.Н. Хакимуллин, д-р техн. наук, проф.;
С.И. Вольфсон, д-р техн. наук, проф.
(КНИТУ, г. Казань, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КУКУРУЗНОГО И КАРТОФЕЛЬНОГО КРАХМАЛА

Крахмал возобновляемый, широкодоступный и недорогой материал. Благодаря биосовместимости и нецитотоксичности в последние годы широко изучаются композиционные полимерные материалы с добавлением крахмала для тканевой инженерии. Материалы на основе крахмала позволяют адаптировать механические свойства и скорость разложения, что является преимуществом костных имплантатов на основе крахмала. Тесты *in vitro* показывают высокую биосовместимость полимеров на основе крахмала с клетками остеобластов и эндотелиальными клетками, что подтверждается тестами на цитотоксичность, клеточную пролиферацию и клеточную адгезию [1].

Пластифицированный крахмал, или термопластичный крахмал (ТПК), производится путем структурного разрушения крахмала в присутствии пластификатора. В качестве нетоксичных пластификаторов, пригодных для применения в биомедицине выступают глицерин и сорбит [2].

В тканевой инженерии изучаются композиции ТПК с различными биоразлагаемыми биоактивными материалами. В научной литературе известны такие композиции: ТПК/биоактивное стекло, ТПК/бета-трикальцийфосфат, ТПК/полилактид/полигидроксибутират [3, 4, 5]. По результатам исследований данные композиции показали подходящие механические свойства для замены и восстановления костной ткани, хорошую биосовместимость и успешную пролиферацию клеток.

Материалы и изготовление образцов. Кукурузный крахмал высший сорт производства ООО «Крахмальный завод Гулькевичский» (Россия, Москва), картофельный крахмал высший сорт производства ООО «Гарнец» (Россия, Владимир). Глицерин марки ПК-94 АО «Нэфис Косметикс» (Россия, Казань). Сорбит производства ООО «Сладкий мир» (Россия, Нижний Новгород).

Приготовление композиций производили в смесительной камере «Measuring Mixer 350E» смесительного оборудования фирмы Brabender «Plasti – Corder® Lab-Station» в одну стадию. Смешение проводили в течении 12 минут при температуре 140°C, скорость вращения роторов 80 об/мин. Перед смешением все компоненты сушились в вакуумном термошкафу при 80°C в течении 4 часов. Начальное и конечное содержание влаги в компонентах измеряли при помощи анализатора влажности MA 50.R2.WH. Содержание влаги в крахмалах после сушки варьировалось в диапазоне от 4 до 6 % мас., а содержание влаги в сорбите достигло 0 % мас.. Готовые смеси формовали в виде пластин на гидравлическом прессе при 100°C в течении 5 минут, из которых потом вырубали образцы для испытаний штанцевым ножом. Предел текучести при растяжении образцов определяли на разрывной машине Zwick/Roell/ BT1-FR2.5TH.140 при температуре 23±2°C, в соответствии с ГОСТ Р 11262-2017. Скорость движение зажима – 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение. В данной работе были исследованы физико-механические свойства композиции термопластичных крахмалов на основе кукурузного и картофельного крахмала и комбинации двух пластификаторов – сорбита и глицерина. Соотношения компонентов в композициях ТПК представлены в таблице.

Таблица – Соотношения компонентов ТПК

Крахмал	Сорбит	Глицерин
Содержание, % мас.		
60	10	30
50	25	25
50	20	30
50	10	40

Как видно из данных на рисунке, увеличение содержания глицерина приводит к снижению предела прочности при растяжении.

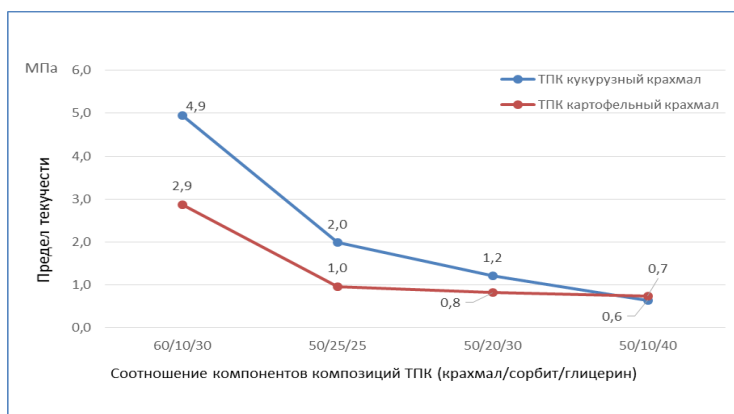


Рисунок 1 – Предел текучести термопластичного крахмала

Известно, что крахмалы разных растительных культур характеризуются разной структурой, отличаются содержанием амилозы и амилопектина, а также размером и формой частиц.

Видно, что ТПК на основе картофельного крахмала имеет значения практически в 2 раза меньше, чем показатели у ТПК на основе кукурузного крахмала. Это может объясняться другой структурой картофельного крахмала, его более крупными частицами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trovatti, E. Biomedical Applications for Thermoplastic Starch / A. J. Felix de Carvalho, E. Trovatti // *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomedical Applications*. – 2016. – P. 1–23.
2. Schmitt, H. Studies on the effect of storage time and plasticizers on the structural variations in thermoplastic starch / H. Schmitt, A. Guidez, K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – V. 115. – P. 364–372.
3. Fadzli, S. Tensile Properties, Biodegradability and Bioactivity of Thermoplastic Starch (TPS)/Bioglass Composites for Bone Tissue Engineering / S. Fadzli, A. Osman, R. Shamsudin // *Sains Malaysiana*. – 2018. – V. 47 (6). – P. 1303–1310.
4. Taherimehr, M. In-vitro evaluation of thermoplastic starch/ beta-tricalcium phosphate nano-biocomposite in bone tissue engineering / M. Taherimehr, R. Bagheri, M. Taherimehr // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – P. 15458–15463.
5. Culenova, M. In Vitro Characterization of Poly(Lactic Acid) / Poly(Hydroxybutyrate)/Thermoplastic Starch Blends for Tissue Engineering Application / M. Culenova, I. Birova, P. Alexy, P. Galfiova, A. Nicodemou, B. Moncmanova, R. Plavec, K. Tomanova, P. Mencik, S. Ziaran, L. Danisovic // *Cell Transplantation*. – 2021 – V. 30.

УДК: 678; 620.168; 66.081.2

А.М. Накып, асп.; Д.Т. Галиева, магистрант;
Ю.С. Карасева, канд. техн. наук, доц.;
Е.Н. Черезова, д-р хим. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ РЕЗИН С ПОЛИМЕРНЫМИ ВОДОНАБУХАЮЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Наиболее часто используемым набухающим наполнителем (НН) в рецептуре пакерных резин является натрий-карбоксиметилцеллюлоза – Na-КМЦ, к сожалению, постепенно вымываемая рабочей жидкостью из состава и приводящая к ухудшению физико-механических свойств композитов [1–3]. Для усиления прочностных характеристик в резинах могут быть использованы порошковые формы целлюлозы [4–6]. Однако их применение сопровождается снижением сорбционной способности резин. Известно, что улучшить данный параметр можно введением полиамидов.

В данной работе исследовано влияние совместного использования Na-КМЦ, полиакриламида (ПАА) и порошка соломы люцерны на физико-механические и сорбционные свойства ограниченно набухающих резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН.

На первом этапе на лабораторных вальцах См 320 160/160 была изготовлена резиновая смесь (РС) согласно стандартной рецептуре для каучука БНКС-28 АМН. В состав резины входили (мас.ч.): БНКС-28 АМН (ТУ 38.30313-2006) – 100,0; сера (ГОСТ 127.4-93) – 1,5; 2-меркаптобензотиазол (ГОСТ 739-74) – 0,8; ZnO (ГОСТ 202-84) – 5,0, C₁₇H₃₅C(O)OH (ГОСТ 6484-96) – 1,5, технический углерод П 324 (ГОСТ 7885-86) – 45,0; пластификатор Т-92 (ГОСТ 8728-88) – 15,0. В качестве набухающих наполнителей (НН) использовали Na-КМЦ Полицелл 9В (ТУ 2231-017-32957739-2009), порошок из соломы люцерны с размером частиц 0,5÷1,0 мм и полиакриламид. Соотношение резиновая смесь:НН составило 50:50 % по массе. Введение НН в резиновую смесь проводили в закрытом резиносмесителе фирмы «Брабендер» W50 E. Распределение НН в резиновых смесях происходило без технологических затруднений. В качестве контроля использовалась резиновая смесь без НН. Вулканизационные свойства резиновых смесей определяли на виброреометре «Монсанто-100S». Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе с электрообогревом плит. Упруго-прочностные свойства вулканизатов определяли на приборе РМИ-250 по ГОСТ 270-75. Эластичность по отскоку (R)

оценивали на маятнике Шоба по ГОСТ 27110-86. Твердость по Шору А (HSA) определяли на твердомере ТШ-200 по ГОСТ 263-75. Степень набухания в жидкостях определяли весовым методом (ГОСТ Р ИСО 1817-2009). Результаты анализа кинетических кривых вулканизации представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Реометрические характеристики эластомерных композиций (T_{вулк}=160 °С, 30 мин)

Образцы	t _s , мин	M _{мин} , дН·м	M _{макс} , дН·м	ΔM, дН·м	M ₉₀ , дН·м	t(90), мин
Контрольный образец (без НН)	1,2	15	40	25	38	9,6
РС:Na-КМЦ 50:50 %	1,0	20	53	33	50	11,8
РС:Na-КМЦ:ПАА 50:40:10 %	1,0	20	58	38	54	11,5
РС:Na-КМЦ:ПАА:Люцерна = 50:40:5:5 %	1,0	22	59	37	55	12,0
РС:Na-КМЦ:ПАА: Люцерна = 50:30:10:10 %	1,0	19	48	29	45	10,2

Полученные данные свидетельствуют, что введение НН в резиновые смеси приводит к повышению минимального (M_{мин}) и максимального (M_{макс}) крутящих моментов, что указывает на повышение вязкости композиций за счет введения большого количества наполнителя. Время начала вулканизации (t_s) и время достижения оптимума вулканизации (t₉₀) остаются на уровне ненаполненного НН контрольного образца.

Далее полученные композиции вулканизовали при температуре 160°C в течение времени согласно t₉₀. Физико-механические свойства полученных высоконаполненных резин представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные физико-механические свойства вулканизатов на основе каучука БНКС-28 АМН, содержащих НН

Образцы	f _p , МПа	ε, %	Твердость по Шору А, усл. ед.	R, %
Контрольный образец (без НН)	15,8	420	78	32
РС:Na-КМЦ 50:50 %	2,6	130	89	18
РС:Na-КМЦ:ПАА 50:40:10 %	6,3	100	94	17
РС:Na-КМЦ:ПАА:Люцерна = 50:40:5:5 %	14,4	100	93	17
РС:Na-КМЦ:ПАА:Люцерна = 50:30:10:10 %	9,0	100	93	20

Примечание. f_p – условная прочность при растяжении; ε – относительное удлинение при разрыве; R – эластичность по отскоку.

Показано, что наибольшей условной прочностью при растяжении среди образцов с НН обладают композиции, содержащие 40 % Na-КМЦ, 5 % люцерны и 5 % ПАА, относительное удлинение

при разрыве, твердость по Шору А и эластичность по отскоку композиций с НН остаются на одном уровне.

Далее была изучена динамика набухания полученных резин в пластовой воде и нефти (рисунок).

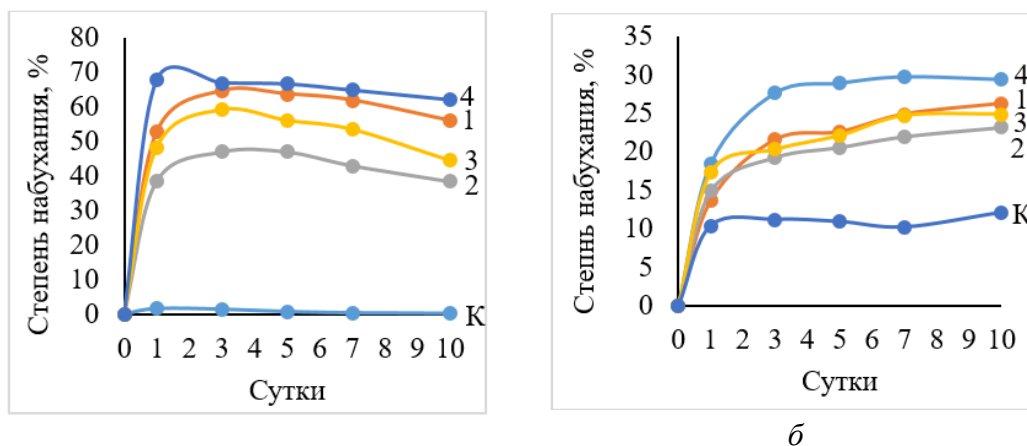


Рисунок – Степень набухания вулканизатов с НН в пластовой воде (а) и нефти (б), где: К – контроль; 1 – Na-КМЦ:ПАА=40:10; 2 – Na-КМЦ:ПАА:Люцерна=40:5:5; 3 – Na-КМЦ:ПАА:Люцерна=30:10:10; 4 – Na-КМЦ

В пластовой воде наибольшую степень набухания имеют вулканизаты с Na-КМЦ, наименьшую – Na-КМЦ:ПАА:Люцерна в соотношении 40:5:5. Наибольшую степень набухания в нефти обладает образец с Na-КМЦ, а наименьшей образец с содержанием Na-КМЦ:ПАА:Люцерна=40:5:5.

Таким образом, наилучшими физико-механическими свойствами обладают образцы, наполненные натрий-карбоксиметилцеллюлозой, полиакриламидом и порошком люцерны в соотношении 40:5:5. Наилучшими сорбционными свойствами обладают резины, наполненные натрий-карбоксиметилцеллюлозой или натрий-карбоксиметилцеллюлозой с полиакриламидом в соотношении 40:10.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров Е. Н., Ушмарин Н. Ф., Ефимов К. В., Сандалов С. И., Спиридонов И.С., Кольцов Н.И. Влияние функциональных ингредиентов на технологические свойства резиновых водонабухающих уплотнительных элементов // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58. № 6. С. 146–151.

2. Новаков И. А., Ваниев М. А., Лопатина С. С. и др. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования // Каучук и резина. 2019. Т. 78. № 4. С. 228–237.

3. Ибрагимов М. А., Архиреев Д. А., Салихов А. Я. и др. Иссле-

дование повреждений набухающего пакера // Промышленное производство и использование эластомеров. 2018. № 2. С. 35–40.

4. Шишкина Н. Н., Закирова Л. Ю., Самуилов Я. Д. Использование добавок на основе карбамида в резиновых смесях как агентов полифункционального действия // Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 4. С. 198–202.

5. Черезова Е. Н., Карасева Ю. С., Аль-Базили Навар Махди Халед, Момзякова К. С. Влияние добавок целлюлозы травянистых растений на комплекс свойств резин серной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука // Вестник технологического университета. 2022. Т. 23. № 10. С. 30–33.

6. Накып А. М., Черезова Е. Н., Карасева Ю. С. Получение частично карбоксилированной порошковой целлюлозы из соломы льна и ее влияние на физико-механические свойства и степень набухания резины // Вестник технологического университета. 2021. Т. 24. № 9. С. 49–52.

УДК 677.4

Бу Мань Хунг (ВолГГТУ, г. Волгоград, Российская Федерация);
Фам Ким Дао, канд. хим. наук (ИПВВ, г. Ханой, Вьетнам);
В.Ф. Каблов, д-р техн. наук
(ВПИ (филиал) ВолГГТУ, г. Волжский, Российская Федерация);
А.Н. Гайдадин, канд. техн. наук
(ВолГГТУ, г. Волгоград, Российская Федерация);
В.Г. Кочетков, канд. техн. наук
(ВПИ (филиал) ВолГГТУ, г. Волжский, Российская Федерация)

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА

Эластомерные материалы показывают свою эффективность в широком диапазоне применений благодаря разнообразию свойств и возможностям их регулирования в зависимости от требований области их применения.

Огнетеплозащитные полимерные материалы (ОТЗМ), применяются в изделиях авиациокосмической и морской техники, для строительных конструкций, газонепродолаивающего оборудования, работающих при воздействии пламени и высокотемпературных газовых потоков.

От эффективности ОТЗМ зависит надежность и время эксплуатации указанных ответственных изделий. Поэтому повышение пока-

зателей огнетеплозащиты эластомерных композиций является весьма актуальной задачей. Есть много способов добиться повышения эффективности ОТЗМ, путем использования других эластомеров с лучшими свойствами или изменение свойств материала с помощью функциональных наполнителей. Поэтому поиск различных функциональных наполнителей, изменяющих характеристики выходного материала, является эффективным направлением.

Было проведено множество исследований по применению различных полимеров при изготовлении теплозащитных материалов для удовлетворения различных условий выпускаемой продукции. Среди них можно назвать теплозащитные покрытия на основе эпоксидной смолы, хлорсульфированного полиэтилена, перхлорвинилового смолы, различных каучуков [1–4].

Повышение эффективности теплозащитных материалов может быть достигнуто заменой используемых эластомеров другими эластомерами, более устойчивыми к температурным воздействиям, повышением эффективности поглощения теплопроводности материала введением наполнителей с хорошим теплопоглощением, таких как гидратированные соли, или снижение теплопроводности материала за счет введения функциональных наполнителей с низким тепловыделением.

Таким наполнителем являются полые стеклянные микросферы (МСФ), которые имеют небольшие размеры, малую плотность, низкую теплопроводность, полую структуру, что делает их эффективными при использовании в качестве теплопроводной модификации функционального наполнителя получаемого материала. В настоящей работе проведено исследование свойств нескольких типов стеклянных микросфер от разных производителей (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики микросфер

№	Марки	Плотность, г/см ³	Разрушающее давление ≥80%, МПа	Размер частиц мкм, 10%/50%/90%
1	Fore Sphere мар. 300	0.25	2.07	19 / 35 / 69
2	Fore Sphere мар. 1500	0.35	10.3	24 / 35 / 60
3	Fore Sphere мар. 3000	0.45	20.6	9 / 23 / 34
4	Fore Sphere мар. 6000	0.55	40.5	9 / 23 / 36
5	Fore Sphere мар. 9000	0.65	61.8	13 / 25 / 39
6	Тверь ПСМ 32	0,32	>11	ср. 58, <113
7	Тверь ПСМ 37	0,40	>15	ср. 58, <113
8	ЗМ™ ПСМ К37	0.37	20.6	40–49
9	ЗМ™ ПСМ К15	0.15	2.07	60–69

Нами были проведены эксперименты по определению температуропроводности вышеуказанных микросфер, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Температуропроводность микросфер

Марка	при 25°С, м ² /с	при 100°С, м ² /с
FS300	0,113	0,111
FS1500	0,118	0,115
FS3000	0,121	0,119
FS6000	0,143	0,132
FS9000	0,172	0,157
Тверь ПСМ 32	0,119	0,114
Тверь ПСМ 37	0,124	0,121
3М™ ПСМ К15	0,08	0,07
3М™ ПСМ К37	0,117	0,115

Из полученных результатов видно, что стеклянные микросферы обладают очень низкой температуропроводностью, поэтому их можно использовать в качестве функционального наполнителя в материале для модификации теплофизических свойств материала. Применение полых алюмосиликатных микросфер показало их высокую эффективность в огнетеплозащитных материалах в качестве функциональных наполнителей [5–7].

В таблице 3 приведены теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов в зависимости от содержания алюмосиликатных микросфер (МСФ) – от 1 до 10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Таблица 3 – Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов в зависимости от содержания алюмосиликатных микросфер (МСФ)

Свойства вулканизатов	Контр	1МСФ	3 МСФ	5 МСФ	10 МСФ
Содержание МСФ, на 100 масс. ч. каучука	-	1	3	5	10
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100 С, с	200	270	280	320	330
Потеря массы образца, %	28,78	21,87	21,15	21,38	21,25
Скорость линейного горения, мм/с	24,12	23,01	21,42	20,87	20,08
Теплопроводность, Вт/(м*К)	0,229	0,193	0,194	0,198	0,210

Теплозащитные свойства определялись по времени прогрева пластины вулканизата под действием пламени до достижения 100 С на необогреваемой поверхности и величины потери массы при испытании.

Кроме того, определялась линейная скорость горения и теплопроводность материала. Как видно из таблицы 3, введение МСФ существенно улучшает огнетеплозащитные свойства и снижает теплопроводность эластомерного материала, тем самым повышая эффективность тепловой защиты материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов В. Ф., Гайдадин А. Н., Ву Мань Хунг, Фам Ким Дао. Проектирование рецептур огне- и теплозащитных материалов с ис-

пользованием добавок, генерирующих выделение воды / В. Ф. Каблов, А. Н. Гайдадин, Ву Мань Хунг, Фам Ким Дао // X Всероссийской конференции «Каучук и Резина - 2021: традиции и новации: Сборник материалов конференции, Москва, 27–28 апреля 2021 года. – Москва: ЦВК, 2021. – С. 98.

2. Ву Мань Хунг, Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Фам Ким Дао, Абзальдинов Х. С. Влияние модификаторов теплопоглощения на характеристики композиционных эластомерных материалов // Промышленное производство и использование эластомеров, 2021, № 1, С. 16–22. DOI: 10.24412/2071-8268-2021-1.

3. Петрюк И. П., Гайдадин А. Н., Москвичев С. М., Литинская Н. Н. Влияние содержания кристаллизационной воды в наполнителе на огнезащитные характеристики эластомерной композиции // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 13. – С. 85–88.

4. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами (часть 1): монография / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, О. М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – 209 с.

5. В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков и др. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие микросферы, модифицированные элементоорганическим модификатором // Каучук и резина. – 2017. – Т. 76, № 4. – С. 244–247.

6. В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков и др. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, вып. 2. – С. 236–240.

7. В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков и др. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие алюмосиликатные микросферы // Вестник машиностроения. – 2017. – № 9. – С. 72–73.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ

Значительные перспективы имеет развитие технологий создания полимеров и полимерных композитов, которые позволят значительно уменьшить материалоемкость конечных изделий, расширить температурный диапазон эксплуатации, открыть дорогу для более широкого использования изделий из полимерных материалов за счет существенного повышения их надежности. Современные технологии изготовления композиционных и порошковых материалов позволяют получать новое поколение материалов трения и антитриения назначения, обеспечить высокую удельную прочность, демпфирующую способность и другие специальные свойства.

Цель работы – решение научных проблем, связанных с комплексным теоретическим и экспериментальным исследованием процесса интенсивной пластической деформации модифицированных полимер-углеродных материалов, направленного на получение нового класса полимерных композиционных материалов для различных отраслей машиностроения.

В данной работе нами были проведены экспериментальные исследования переработки полимер-углеродных композиционных материалов (сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола марки АБС-2; полиэтилена низкого давления марки 277-83) в твердой фазе с использованием СВЧ-излучения. Мы выяснили, что сочетание методов твердофазной технологии получения изделий с объемной обработкой СВЧ-излучением позволяет сократить время нагрева заготовки с десятков минут до десятков секунд.

Кроме того, объемная СВЧ-обработка полимерных материалов и изделий позволяет значительно ускорить процесс модификации структуры и свойств материала по сравнению с другими методами обработки, при этом повышается качество готовых изделий, уменьшаются термомеханические эффекты, габариты производственной установки, улучшаются экономические показатели процесса [1].

В процессе исследований разработана методика твердофазного формования модифицированных полимер-углеродных материалов с наложением электромагнитных полей. Данная методика обработки позволяет использовать высокие энерго-, электро- и теплопроводящие

свойства углерода для формирования полимерной матрицы с улучшенными свойствами. При этом снижается необходимое давление формования и повышаются прочностные характеристики готового изделия

[2, 3]. Экспериментально была определена кинетика нагрева исходного чистого полимерного материала (АБС-сополимер и ПЭНД), углеродного наноматериала (УНМ) и полимерных нанокомпозитов (АБС-сополимер + 1 масс. част. УНМ; ПЭНД + 1 масс. част. УНМ). Образцы исследуемых материалов выполнены в форме цилиндров диаметром 0,005 м. Порошок углеродного наноматериала подвергали нагреву в стеклянной пробирке такого же диаметра. Температура образцов измеряется термпарой, размещаемой по оси цилиндрического образца в процессе нагрева. Кинетика нагрева исследуемых материалов приведена в таблице.

Таблица – Кинетика нагрева АБС-сополимера, ПЭНД, углеродного наноматериала и модифицированных материалов на их основе

Время нагрева, с	Температура образца, °С				
	Порошок УНМ	АБС-сополимер исходный	АБС-сополимер + 1 масс.част. УНМ	ПЭНД исходный	ПЭНД + 1 масс.част. УНМ
0	28	28	28	28	28
10	40	29	29	29	29
20	96	29	30	29	29
30	136	29	30	29	30
40	171	30	32	29	30
50	252	31	33	30	32
60	-	33	37	31	34
70	-	35	40	33	37
80	-	39	42	36	40
90	-	41	45	38	41
100	-	45	48	40	42

Примечание. Порошок УНМ при времени нагрева более 50 с загорается.

Применение волокнистых наноматериалов (УНТ, УНВ) в сравнении с техническим углеродом (сажей) оказалось более эффективным в связи с их высокими проводящими свойствами (однородным переносом энергии по всей длине волокна) и, как следствие, модификацией более глубоких слоев полимерной матрицы.

При оценке прочностных показателей в условиях срезающих напряжений после обработки по заданной методике показано повышение прочностных характеристик материалов на основе АБС-сополимера до 30 % в направлении, перпендикулярном ориентации в режиме ТФЭ (рисунок). При этом, композиции на основе ПЭНД показали незначительные изменения прочности в условиях срезающих напряжений.

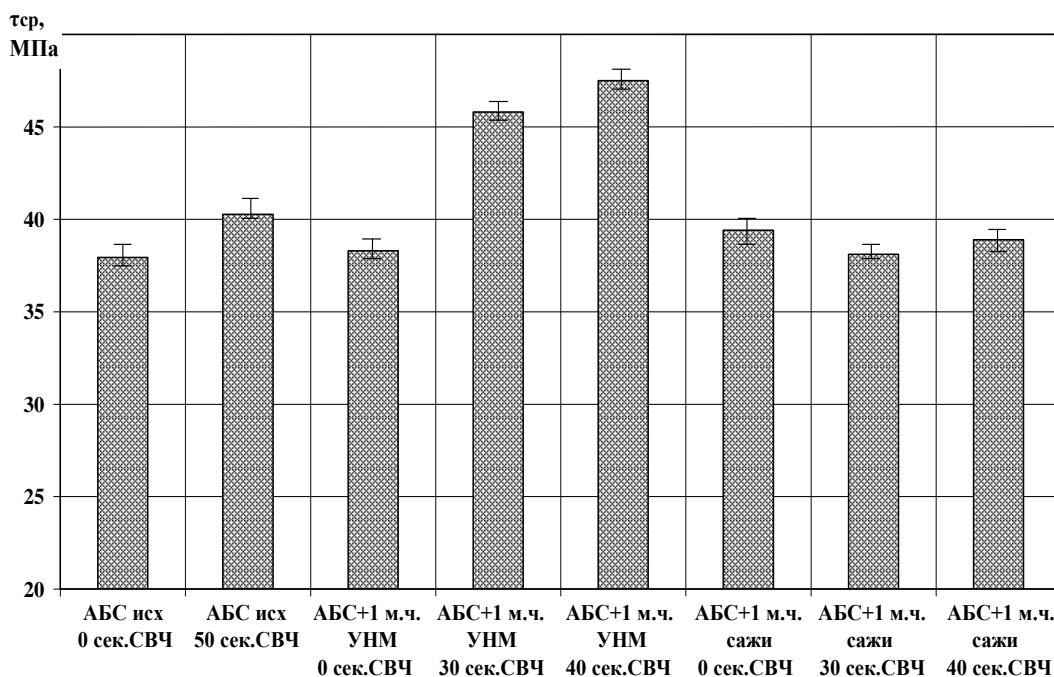


Рисунок – Диаграмма изменения прочностных характеристик модифицированных материалов на основе АБС-сополимера в условиях срезающих напряжений $\tau_{ср}$ в зависимости от времени СВЧ-обработки композиций, полученных жидкофазной экструзией и прошедших твердофазное формование при $\lambda_{экс}=2,07$, $T_{экс}= 298$ К

Полученные материалы пригодны для эксплуатации в различных отраслях машиностроения, радиотехнической промышленности, сельского хозяйства, медицины и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калганова, С. Г. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле: автореферат дисс. на соискание уч. ст. доктора техн. наук // ГОУ ВПО СГТУ. Саратов, 2009.
2. Завражин, Д. О. Совершенствование методов твердофазной технологии получения полимерных композитов: диссертация на соискание степени магистра техники и технологии // ГОУ ВПО ТГТУ. Тамбов, 2007.
3. Пат. 2361733 РФ, В 29 С 39/00 Способ формования термопластов / Баронин Г. С., Дмитриев В. М., Ткачев А. Г., Иванов С. А., Крутов А. Ю. Кобзев Д. Е., Завражин Д. О., Пугачев Д. В., Шапкин К. В. ГОУ ВПО ТГТУ. – №2007128686/12, заявл. 25.07.2007; опубл. 20.07.2009, Бюл. №20.

До Тхи Кьеу Лоан, асп.;
А.А. Петухов, д-р техн. наук, проф.;
Е.Н. Черезова, д-р хим. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация)

ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОВЫШЕНИЕ ЦВЕСТАБИЛЬНОСТИ МОНОМЕРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

Для обеспечения ингибирования полимеризации при выделении мономеров для производства синтетических каучуков на подавляющем большинстве предприятий используют замещенные фенолы, в частности: агидол-1, агидол-2 [1, 2], гидрохонон [3], основание Манниха [4] и т.п. Это обусловлено высокой эффективностью процесса ингибирования полимеризации замещенными фенолами за счет акцептирования пероксидных радикалов, возникающих при хранении и ректификации непредельных соединений, их малой токсичностью, а также возможностью варьировать свойства замещенного фенола в широких пределах путем изменения структуры заместителей в ароматическом кольце [5].

Одним из требований потребителей мономеров является отсутствие цвета в видимой области спектра [6]. Изучение научной литературы показало, что использование замещенных фенолов не учитывает вероятности повышения цветности товарной продукции при ее хранении и транспортировке вследствие превращения замещенных фенолов в соответствующие хиноны.

Целью данной работы является исследование изменения окраски мономеров при хранении, на примере стирола, с использованием фенольных ингибиторов и возможности использования для сохранения цвета в видимой области с использованием натурального красителя 3',3'',5',5''-тетра-бромфенолсульфонфталеина (бромфенолового синего).

Выбор бромфенолового синего (Б) обусловлен тем, что молекулах Б существуют замкнутые системы сопряжения. Делокализации π -электронов приводит к тому, что переход π -электронов будет происходить при облучении светом с меньшей энергией, чем в несопряженных системах, что обуславливает происходит батохромный сдвиг.

Используемые ингибиторы представлены в таблице. Количество ингибитора составляло 0,1% к массе стирола.

Для изучения изменений цвета в видимой области образцы стирола были подвергнуты УФ-анализу на спектрофотометре Specord 210

plus [7]. Товарный стирол был предварительно перегнан под вакуумом. Наблюдение показало, что оптическая плотность образцов при хранении изменяется.

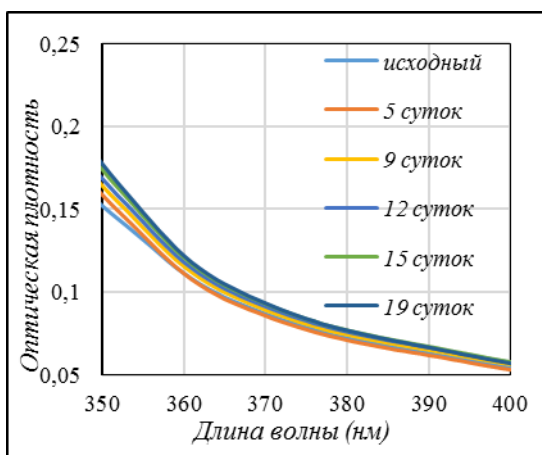
Таблица – Исследуемые ингибиторы термополимеризации

№	Исследованные ингибиторы термополимеризации	Торговое название	Условное обозначение
1	2,6-дитретбутил-4-метилфенол	Агидол-1	А-1
2	2,2'-метиленбис-6-трет-бутил-4-метилфенол	Агидол-2	А-2
3	бензол-1,4-диол	Гидрохинон	Г
4	2,6-ди-третбутил-4-диметиламинометилфенол	Основание Манниха	ОМт

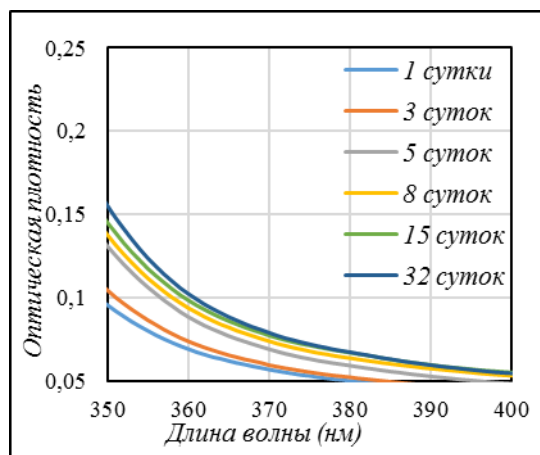
Перегнанный стирол имеет начальную оптическую плотность при 350 нм 0,1519, оптическая плотность по истечении 20 суток составила 0,1779 (рисунок 1а). Таким образом, при хранении стирола имеет место увеличение его цветности.

Эксперимент показал, что начальная оптическая плотность на той же длине волны образцов с введенными фенольными ингибиторами была ниже начальной оптической плотности стирола, не содержащего фенольного ингибитора. Образцы с введенными ингибиторами: А-1, А-2, Г и ОМт имеют начальную оптическую плотность при 350 нм 0,0955; 0,1153; 0,1206; 0,1054, соответственно (рисунок 1 б-д). В ходе хранения в течение 32 сут. наблюдалось повышение оптической плотности до 0,1555; 0,1756; 0,2357; 0,2392, соответственно. Выбор продолжительности наблюдения обусловлен требованиями ГОСТ 10003-90 [6]. Наиболее значительные рост оптической плотности наблюдали при добавлении Г и ОМт. Таким образом, использование гидрохинона и ОМт при хранении и транспортировке товарного стирола повышает цветность стирола больше, чем в отсутствие ингибитора полимеризации.

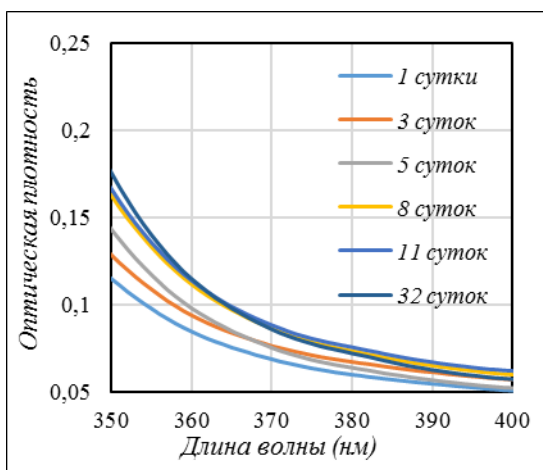
Для решения проблемы цветостабильности стирола при хранении в товарный стирол, содержащий фенольный ингибитор полимеризации, был использован натуральный краситель 3',3'',5',5''-тетрабромфенолсульфонфталеин (бромфеноловый синий (Б)). При добавлении $5 \cdot 10^{-5}\%$ Б к стиролу, содержащему ингибиторы гидрохинон или ОМт (рисунок 2а, 2б), начальная оптическая плотность при 350 нм составила 0,1026 и 0,0963 соответственно, что ниже исходной оптической плотности образцов, содержащих только соответствующий ингибитор. Оптическая плотность через 28 суток наблюдения составила 0,1617 и 0,2261, соответственно (рисунок 2а, 2б), что меньше, чем оптическая плотность в заключительный день наблюдения образцов, содержащих только ингибитор гидрохинон (0,2357) или ОМт (0,2392), соответственно.



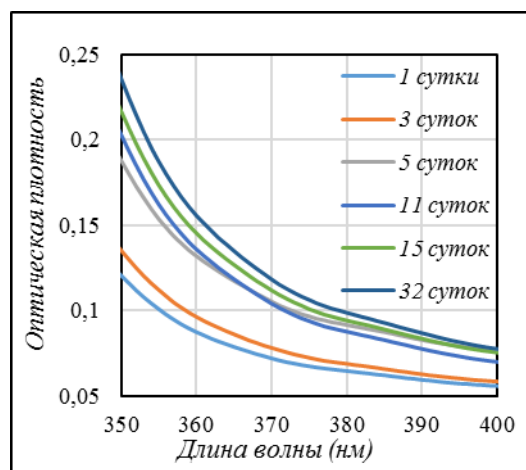
а)



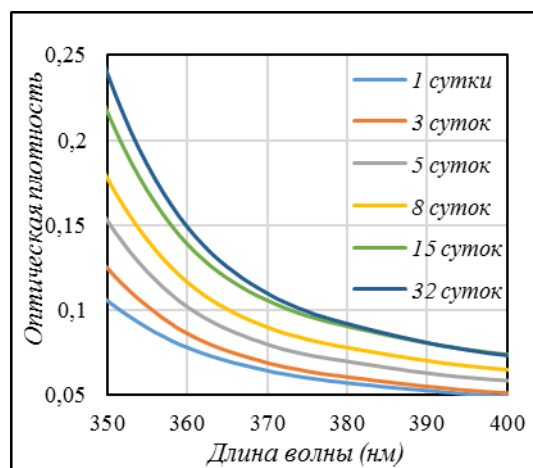
б)



в)



з)



д)

Рисунок 1 – УФ-спектры стирола, содержащего ингибитор в количестве 0,1% мас.:

а) без ингибитора; б) А-1; в) А-2; з) Г; д) ОМг

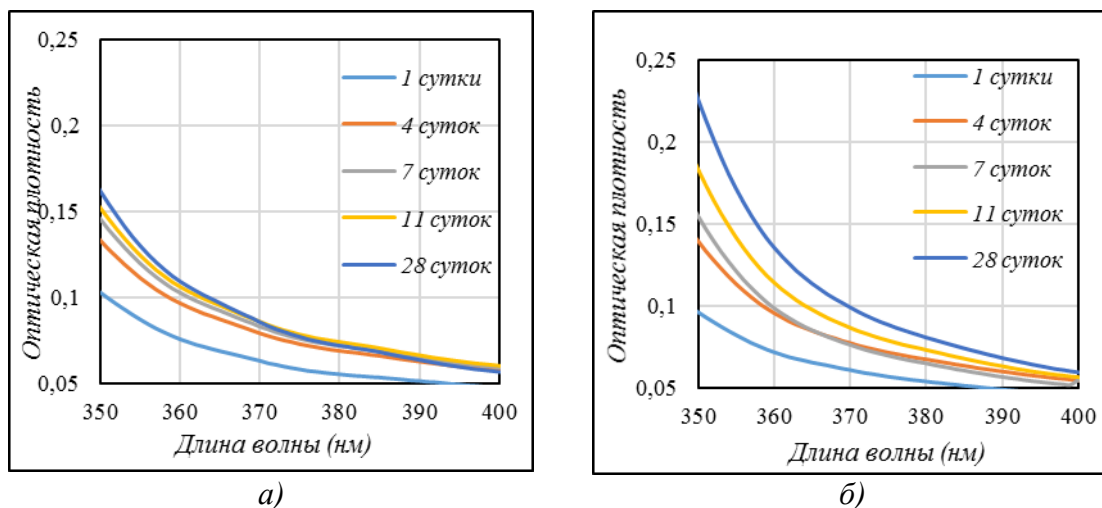


Рисунок 2 – УФ-спектры стирола, включающие $5 \cdot 10^{-5}\%$ красителя Б и ингибитор полимеризации в количестве 0,1% мас.:
а) Г; б) ОМт

Таким образом, добавление индикатора Б к товарному стирулу, содержащему ингибитор гидрохинон и ОМт, снижает окраску стирола при хранении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е. Т., Ковалев Г. И. Окисление и стабилизация реактивных топлив. М.: Химия, 1983. 272 с.
2. Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 248 с.
3. Кирпичников П.А. Химия и технология мономеров для синтетических каучуков, 1981. 264 с.
4. Пат. 2290394 РФ, МПК С07С 7/20, С08F 2/24. Ингибирующая композиция термополимеризации стирола и способ ее получения / Гоготов А. Ф., Щербаков Б. В., Гусаров С. В., Заказов А. Н., Черепанов В. И., Лубинский М. И.– № 2005120358/04; заявл. 29.06.2005; опубл. 27.12.2006. 7 с.
5. Жигачева И. В., Бурлакова Е. Б., Голощапов А. Н. Фенозан калия изменяет функциональные характеристики митохондрий проростков гороха / Сборник материалов IX международного симпозиума «Фенольные соединения: фундаментальные и прикладные аспекты». Москва, 2015. С 54-59.
6. ГОСТ 10003-90 Стирол. Технические условия.
7. Analytik Jena AG, SPECORD®PC 200 / 205 / 210 / 250 UV VIS Spectrophotometer, 2005. 43 с.

Н.Г. Валько, канд. физ.-мат. наук, доц.;
 Н.С. Рагожкин, магистрант
 (ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно);
 А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой
 (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ (0,07 НМ) НА КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Представлены результаты влияния рентгеновского излучения (0,07 нм) с мощностью экспозиционной дозы 33,3 кР/ч на коэффициенты динамического и статического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенями вулканизации t_{70} , t_{80} и t_{90} .

Коэффициенты трения измерялись на приборе для определения коэффициента трения MXD-02, в соответствии со стандартом ISO 8295 [1].

В таблице представлены результаты исследования влияния рентгеновского излучения с мощностью экспозиционной дозы 33,3 кР/ч на коэффициент статического и динамического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенями вулканизации t_{70} , t_{80} и t_{90} [2–5].

Таблица – Коэффициент статического и динамического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука

Степень вулканизации	Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения, кР/ч			
	0		33,3	
	Коэффициент трения			
	статический	динамический	статический	динамический
t_{70}	0,129	0,980	0,198	0,722
t_{80}	0,153	0,871	0,264	0,741
t_{90}	0,223	0,865	0,273	0,743

Из таблицы видно, что коэффициент статического трения увеличивается, а коэффициент динамического трения уменьшается при облучении эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука. Так, в частности, коэффициент статического трения необлученного эластомера на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенью вулканизации t_{70} равен 0,129, а облученного рентгеновским излучением с мощностью экспозиционной дозы 33,3 кР/ч равен 0,198. Коэффициент динамического трения у необлученного эластомера на основе бутади-

ен-нитрильного каучука со степенью вулканизации t_{70} равен 0,980, а облученного рентгеновским излучением с мощностью экспозиционной дозы 33,3 кР/ч равен 0,722. Полученные закономерности объясняется изменением числа межмолекулярных связей при облучении ионизирующим излучением, придающих эластомерным материалам большую эластичность. Анализ таблицы также показывает, что с увеличением степени вулканизации коэффициент статического трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука увеличивается, а коэффициент динамического трения о сталь уменьшается, что может быть связано с ослаблением особого свойства резины прилипать к металлической поверхности в процессе движения в механизме для определения коэффициента трения с увеличением степени вулканизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 8295-1986. International standard. Plastics – film and sheeting – Determination of the coefficients of friction. – Swedish standards institution, 1996. – 6 p.

2. Валько Н. Г. Исследование влияния рентгеновского излучения на степень кристалличности эластомеров / Н. Г. Валько, Д. Д. Ван дер Вел, В. А. Книга, А. В. Касперович // НЕФТЕХИМИЯ – 2020: МАТЕРИАЛЫ III Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. Минск, 2-3 декабря 2020 Минск: БГТУ, 2020. – С. 162–164.

3. Рагожкин Н. С. Влияние длительности облучения ионизирующим излучением на коэффициент трения эластомеров общего назначения / Н. С. Рагожкин // Физика конденсированного состояния: материалы XXX международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 7-8 апреля 2022 г. / ГрГУ им. Янки Купалы; редкол.: Г. А. Гачко (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2022. – С. 78–79.

4. Рагожкин Н. С. Влияние рентгеновского излучения на структуру и плотность резин / Н. С. Рагожкин, Н. Г. Валько, А. В. Касперович, В. В. Боброва // Нефтегазохимия – 2022: материалы V Междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–4 ноября 2022 г. – Минск: БГТУ, 2022. – С. 94–95.

5. Рагожкин Н. С. Влияние длительности облучения УФ-излучением на коэффициент трения эластомеров общего назначения / Н. С. Рагожкин, Н. Г. Валько, А. В. Касперович // Материалы LX отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2021 год. Воронеж. 2022. – С. 163.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКРИЛОВЫХ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Представлены результаты исследования влияния ультрафиолетового излучения с длиной волны 207 нм на твердость и адгезию акриловых защитно-декоративных лакокрасочных покрытий.

Лакокрасочные материалы от производителя Condor наносились ровным слоем на подложки из стали 08 кп и облучались ультрафиолетовым излучением в процессе отверждения в течение 5, 15, 30 и 40 мин. Источником излучения служила эксимерная лампа на основе газовой смеси криптон-бром (KrBr), барьерного разряда, с максимумом спектра излучения 207 нм. Плотность мощности излучения – не менее 5 мВт/см². Твердость измерялась на цифровом твердомере KASON 59-HV, оснащенным индентором по Кнупу предназначенным для измерения твердости полимерных материалов. Адгезия измерялась методом нанесения сетки царапин по четырехбальной шкале согласно ГОСТ 9.302 [1–4].

В таблице представлены результаты исследования влияния УФ-излучения на твердость и адгезию акриловых защитно-декоративных лакокрасочных покрытий.

Таблица – Характеристики акриловых защитно-декоративных лакокрасочных покрытий, отвержденных при воздействии УФ-излучения

Характеристики	Время отверждения УФ-излучением, мин			
	5	15	30	40
Твердость, МПа	25,2	28,16	32,02	33,5
Адгезия	4	4	3	2

Исследования твердости акриловых защитно-декоративных лакокрасочных покрытий показали, что облучение ультрафиолетовым излучением в процессе отверждения приводит к увеличению их твердости по Кнупу. Так в частности, у акриловых защитно-декоративных лакокрасочных покрытий, отвержденных при воздействии УФ-излучения в течение 5 мин твердость равна 25,2 МПа, а у покрытий, отвержденных при воздействии УФ-излучения в течение 40 мин твер-

дость равна 33,5 МПа.

Таким образом, при облучении акриловых защитно-декоративных лакокрасочных покрытий в процессе отверждения, твердость возрастает с увеличением времени УФ-излучением.

При исследовании прочности сцепления покрытия с основой было обнаружено, что отверждение УФ-излучением акриловых защитно-декоративных покрытий приводит к улучшению адгезии с подложкой. Например, для покрытий, отвержденных при естественных условиях, адгезия со стальной основой очень низкая и равна 4. Однако при облучении данных ЛКП УФ-излучением в процессе отверждения в течение 40 мин приводит к значительному улучшению адгезии. Прочность сцепления с основой в данном случае равна 2.

Таким образом, результаты исследования твердости и адгезии акриловых защитно-декоративных лакокрасочных покрытий на стали 08 кп показали, что облучение УФ-излучением лакокрасочных материалов от производителя Condor в процессе отверждения приводит к значительным изменениям их механических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М.: Стандартинформ, 2001. – 37 с.

2. Богдевич Д. И. Влияние ультрафиолетового излучения на тонкую структуру алкидных лакокрасочных покрытий / Д. И. Богдевич // Физика конденсированного состояния: материалы XXX международной научно-практической конференции аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 7-8 апреля 2022 г. / ГрГУ им. Янки Купалы; редкол.: Г. А. Гачко (гл. ред.) [и др.]. – Гродно, 2022. – С. 15–16.

3. Валько, Н.Г. Влияние ультрафиолетового излучения на коррозионную стойкость покрытий на основе алкидных лакокрасочных материалов / Н. Г. Валько, Д.И. Богдевич, А. В. Касперович // Технология органических веществ: материалы докладов 86-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января - 12 февраля 2022 г. / Белорус. Гос. техн. ун-т; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2022. – С. 233–235.

4. Богдевич Д. И. Влияние рентгеновского излучения на механические свойства акриловых защитно-декоративных покрытий / Д. И. Богдевич, Н. Г. Валько // Нефтегазохимия – 2022: материалы V Междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–4 ноября 2022 г. – Минск: БГТУ, 2022. – С. 96–97.

Р.М. Исмаилова, канд. техн. наук, доц.
(НИХД им. К. Бехзода, г. Ташкент, Республика Узбекистан);

У.М. Эшмухамедов, курсант
(Академия МЧС РУз, г. Ташкент, Республика Узбекистан);

Р.И. Исмаилов, д-р хим. наук, проф.
(ТГТУ г. Ташкент, Республика Узбекистан)

СОЗДАНИЕ ОЛИГОМЕРНОГО АНТИПИРЕНА НА ОСНОВЕ 3-ХЛОР-1,2-ОКСИПРОПАНА С 2, 4, 6-ТРИАМИНО-1,3,5-ТРИАЗИНОМ

Разработка технологии процесса огнестойкой отделки различных текстильных материалов олигомерными и полимерными антипиренами с целью повышения огнезащитных, термических и других прикладных свойств является весьма актуальной проблемой и затрагивает многие области современной химии и технологии производства текстильных волокон, а также экологии окружающей среды [1, 2].

Учитывая вышеизложенное, данное исследование направлено на создание практических рекомендаций по совмещению огнестойкой отделки на текстильных волокнах. На основании результатов исследований намечается создание эффективных способов обработки и рецептов обрабатываемых составов, способствующих не только совмещению стадий специальных видов отделки, но и снижению расхода материальных и топливно-энергетических ресурсов.

С этой целью в данной работе была исследована кинетика и механизм образования олигомерного антипирена при взаимодействии 3-хлор-2- оксипропана (ХОП) с 2,4,6-триамино-1,3,5- триазином (ТАТА) при комнатной температуре с привлечением современных спектроскопических методов исследования, а результаты кинетических исследований самопроизвольной полимеризации опубликованы в работе [3].

Изучение кинетических закономерностей самопроизвольной полимеризации ХОП с ТАТА в начальной стадии конверсии при различных молярных соотношениях исходных компонентов показало, что наибольший выход олигомера достигается при эквимольном соотношении исходных мономеров. Следует отметить, что при эквимольном соотношении реагирующих компонентов синтезируются водорастворимые олигомеры линейной структуры, а в случае соотношении ХОП с ТАТА соответственно 2:1 и 3:1 синтезируются олигомеры трехмерной структуры.

Скорость реакции в стационарном периоде пропорционально концентрации ХОП в степени 1,10, а меламинам - в степени 0,9. Со-

гласно результатам кинетических исследований, общая скорость самопроизвольной полимеризации ХОП с ТАТА описывается уравнением:

$$V = k \cdot [\text{ХОП}]^{1,10} [\text{ТАТА}]^{0,9}$$

В реакцию самопроизвольной полимеризации, по-видимому, вступают в основном участвующие в кватернизации аминсоединений молекулы ХОП. Для нахождения оптимальных условий получения олигомера на основе ХОП с ТАТА полимеризацию проводили в среде органических растворителей с различной диэлектрической проницаемостью (бензол, этиловый спирт, ацетон, диметилформамид).

Экспериментально установлено, что скорость самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии ХОП с ТАТА зависит от полярности среды, и реакция легко протекает в более полярной среде. Следует отметить, что повышение полярности среды способствует ускорению процесса самопроизвольной полимеризации ХОП с ТАТА, причем в среде диметилформамида наблюдается наибольшая скорость процесса. Увеличение скорости самопроизвольной полимеризации с возрастанием полярности среды при взаимодействии ХОП с ТАТА, по-видимому, можно объяснить ускорением реакции Меншуткина, являющейся лимитирующей стадией самопроизвольной полимеризации.

При взаимодействии ХОП с ТАТА с высокой реакционной способностью атома хлора ХОП и нуклеофильности ТАТА происходит кватернизация аминсоединений в промежуточном продукте, которая способствует усилению активности функциональных групп, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии ХОП с ТАТА.

С целью выяснения зависимости скорости самопроизвольной полимеризации от температуры реакции была проведена серия опытов в диметилформамиде при 303-323К.

Скорость превращения исходных мономеров как ХОП, так и ТАТА в олигомер растет с повышением температуры и ее зависимость от обратного значения температур в интервале 303-323К подчиняется уравнению Аррениуса.

Суммарная энергия активации, определенная по тангенсу угла наклона касательной кривой в аррениусовых координатах, в среде диметилформамида составляет 72,3 кДж/моль, что близко к значению энергии активации в реакциях Меншуткина.

ИК-спектры образцов снимали на спектрометре UR-20 в областях 400-4000 см⁻¹. Спектры образцов ТАТА и порошкообразного олигомера снимались прессованием порошков с бромистым калием при соотношении 1:75. Спектры образца ХОП и вязких олигомеров снимали на пластинке бромистого калия (рисунок 1).

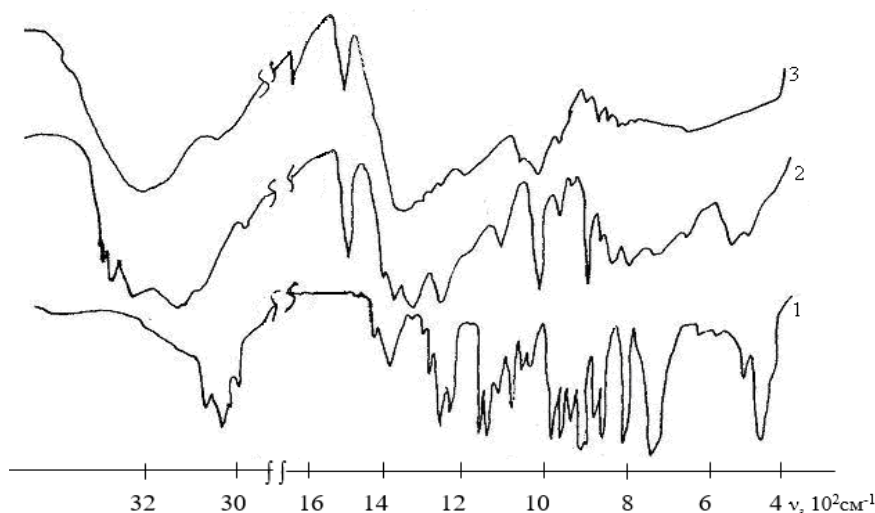


Рисунок 1 – ИК-спектры ХОП (1) и ТАТА (2) и их олигомера (3)

Для качественной характеристики реакций был использован метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектре полученного продукта имеется полоса поглощения 1665 см^{-1} за счет деформационных колебаний ОН группы, 1630 см^{-1} относятся к валентным колебаниям С=N связи, $1600\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ за счет валентных колебаний ароматического кольца. Валентное колебание С-Cl связи ($720\text{-}750\text{ см}^{-1}$) относящееся к CH_2Cl группы ХОП, а также деформационные колебание NH-группы (1545 см^{-1}) полностью исчезают за счет образования новых аммониевых четвертичных групп в области $2200\text{-}2500\text{ см}^{-1}$. При этом также образуются новые интенсивные полосы поглощения в области $1050\text{-}1100\text{ см}^{-1}$, относящиеся к ассиметричным валентным колебаниям простой эфирной (-C-O-C-) связи за счет раскрытия эпоксигруппы ($1260, 930\text{-}855\text{ см}^{-1}$) ХОП в процессе самопроизвольной полимеризации ХОП с ТАТА.

Спектры ЯМР снимались на спектрофотометре Varian XL-100. В качестве растворителя применяли четыреххлористый углерод (рисунок 2). Данные ЯМР-спектров ХОП характеризуется двумя мультиплетными сигналами при 2,5 и 2,75 м.д. с центром при 2,65 м.д., присущими протонами метиленовой группы эпоксидного кольца, а также мультиплетный сигнал сравнительно слабой интенсивности при 3,1 м.д. относится к протоку метиленовой группы. Такое отношение подтверждается тем, что форма этих сигналов идентична соответствующим сигналам в спектре окси пропилена. Мультиплетный сигнал, расположенный в более слабых полях при 3,45 м.д. относится к двум протонам метиленовой группы, связанный с атомом хлора. В ЯМР-спектре синтезированного олигомера появляются характерные сигналы протонов метиленовой группы, связанной с атомом азота

при 2,9 м.д. Сигналы протонов вторичной группы ХОП смещаются от 6,3 м.д. на более сильную область и появляются при 5,7 м.д. в виде сплоченной линии, а протоны метиленовой $^+NCH_2$ проявляются в виде мультиплета в области 5,2 м.д. Слабопольное смещение сигнала $^+NCH_2$ обусловлено очевидно образованием четвертичной аммониевой группы, при этом также образуются мультиплетные сигналы протонов метиленовой группы цикла в области 3,76 м.д., что свидетельствует о раскрытии эпокси группы ХОП в процессе самопроизвольной полимеризации.

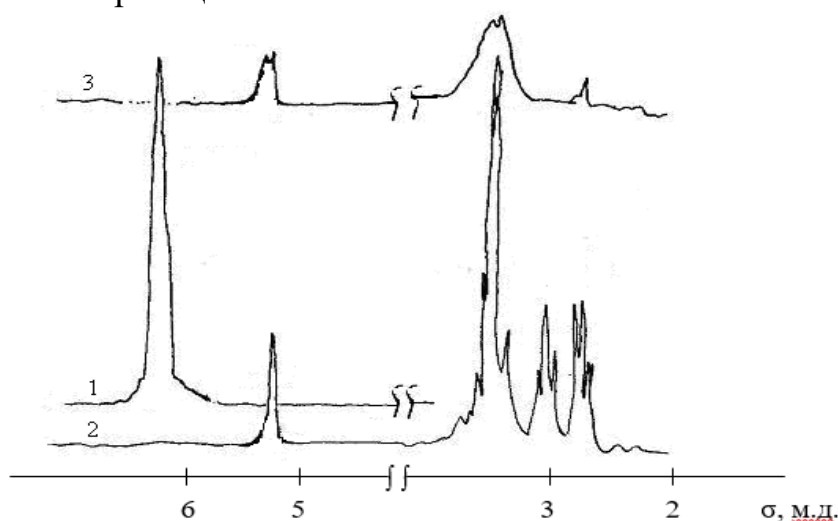


Рисунок 2 – ЯМР-спектры ХОП (1), ТАТА (2) и их олигомера (3) в метаноле

Таким образом, показано, что в результате самопроизвольной полимеризации ХОП с ТАТА в среде полярных растворителей образуются олигомеры, содержащие активные функциональные группы, обладающие антипиреновыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исмаилов И. И., Джалилов А. Т., Аскарлов М. А. Химически активные полимеры и олигомеры // Ташкент.: Фан, 1993, 232 с.
2. Баратов А. Н., Константинова Н. И., Молчадский И. С. Пожарная опасность текстильных материалов. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2006. –273 с.
3. Исмаилов Р. И., Азизов Т. А., Хасанов Б. Б., Усманов М. Х. Изучение механизма синтеза олигомерного антипирена на основе 3-хлор-2-оксипропана с 2,4,6-триамино-1,3,5-триазином // Проблемы текстиля, 2010, №1, с.45-49.

С.М. Кодиров, базовый докторант;
Х.М. Вапоев, д-р техн. наук, проф.;
А.Т. Умрзоков, канд. техн. наук, доц.
(НГГТУ, г. Навои, Республика Узбекистан)

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ С МОНО- И ДИАКТИВНЫМИ СОСТАВАМИ НА ВЫХОД ПИРИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

В статье приводятся результаты пиридиновых производных полученных на основе катализатора различного состава и при этом исследовать эффективности новых каталитических систем для синтеза пиридиновых производных. Для разработки каталитических систем был использован Ангренский каолин (Узбекистан). Разработка и внедрение новых каталитических систем приводит к снижению проблем связанных с покупкой катализаторов и вовлечет для республики за собой экономическую выгоду [1–3]. В состав катализата, полученного реакцией ацетиленом с аммиком при высокой температуре, входит смесь соединений: 2- и 4-метилпиридин, ацетонитрил, винилпиридин, высшие представители производных пиридина – такие как лутидины, коллидины, различные смолы и другие азотсодержащие вещества [4–6]. Были приготовлены разные марки катализаторов с моно- и диактивными составами и исследованы каталитические свойства в интервалах температур от 340–460°C (таблица).

При проведении синтеза в интервале температур 340–420°C с использованием катализатора марки КХК-13 (CdO-13,0%+Cr₂O₃-5,0%+каолин-82,0%) с повышением температуры увеличивается выход 2-метилпиридина с 35,7 до 45,4%, 4-метилпиридина с 15,4 до 24,8% (в сумме 2- и 4-метилпиридинов 70,2%) соответственно.

С повышением температуры от 440°C наблюдается увеличение выхода азотсодержащих соединений (винилпиридина, высших представителей производных пиридина, лутидинов, нитрилов, различных смол). А это приводит к отравлению окиси кадмия, считающаяся основным действующим веществом катализатора.

В результате дегидроциклизации при реакции ацетиленом с аммиком увеличивается выход пиридиновых производных. При высокой температуре – 360–420°C увеличивается конверсия и адсорбция ацетиленом. Также было показано, что альтернативная температура образования метилпиридинов (2-МП и 4-МП) при использовании моно- и диактивных катализаторов составляет 420°C. Выше этой температуры ускоряется переход активного компонента CdO восстановлением в состояние металлического кадмия, что приводит к снижению каталитической активности катализатора.

Таблица – Зависимость выход метилпиридинов от температуры

№	Название катализатора	Температура, °С	Синтезированные продукты, в %		
			2-МП	4-МП	Другие соединения
1	КК-13. (CdO-13,0%, каолин-87,0%)	340	28,6	9,4	5,1
		360	30,7	12,3	6,4
		380	35,3	16,7	8,6
		400	38,6	19,5	10,2
		420	41,2	22,4	13,7
		440	36,3	17,6	18,4
		460	30,4	11,3	23,6
2	ХК-13. (Cr ₂ O ₃ -13,0%, каолин-87,0%)	340	24,6	7,3	6,4
		360	26,7	8,8	9,1
		380	27,4	12,3	10,5
		400	29,4	14,6	13,8
		420	32,5	16,7	15,8
		440	27,5	14,4	19,9
		460	23,3	8,8	25,5
3	ЦК-13. (ZnO-13,0%, каолин-87,0%)	340	19,4	6,6	10,1
		360	22,3	7,5	13,4
		380	23,3	9,4	15,8
		400	25,7	11,5	19,8
		420	27,5	13,3	22,3
		440	25,4	11,5	28,1
		460	20,1	4,4	33,6
4	КХК-13. (CdO-13,0%, Cr ₂ O ₃ -5,0%, каолин-82,0%)	340	35,7	15,4	3,6
		360	37,2	17,4	5,3
		380	39,5	19,8	6,4
		400	43,2	22,6	8,8
		420	45,4	24,8	10,2
		440	43,5	22,2	12,3
		460	41,8	20,8	14,7
5	КЦК-13. (CdO-13,0%, ZnO -5,0%, каолин-82,0%)	340	29,6	8,4	5,2
		360	32,0	11,5	7,6
		380	35,5	13,0	9,7
		400	38,4	16,6	11,5
		420	41,8	19,2	13,2
		440	39,2	16,2	16,5
		460	36,5	14,5	19,7
6	ХЦК-13. (Cr ₂ O ₃ -13,0%, ZnO-5,0%, каолин-87,0%)	340	21,4	3,1	3,4
		360	25,0	5,3	6,0
		380	30,7	7,6	9,8
		400	34,9	9,6	13,3
		420	38,7	12,3	16,4
		440	34,3	10,5	19,3
		460	30,8	7,6	21,6

В работе были разработаны и изучены катализаторы с разным составом на выход пиридиновых производных. Установлено, что среди монокомпонентных катализаторов был более эффективным катализатор марки КК-13 ((CdO-13,0%, каолин-87,0%)(2-метилпиридин-41,2%,4-метилпиридин-22,4%)) с выходом 63,6%, а среди двухкомпонентных катализаторов марки КХК-13 (CdO-13%,Cr₂O₃-5, каолин-82%)(2-метилпиридин-45,4%, 4-метилпиридин-24,8%)) с выходом 70,2%.

С повышением температуры от 440°C наблюдается увеличение выхода азотсодержащих соединений и установлено, что это приводит отравлению окиси кадмия, считающаяся основным действующим веществом.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Qodirov, B. F. Muxiddinov, H. M. Vapoyev, A. T. Umrzoqov, X. X. Karamatova. Geterogen-katalitik usulda metilpiridinlar sinteziga katalizatorlar tabiati va haroratning ta'siri / Fan va ishlab chiqarish integratsiyalashuvi sharoitida kimyo texnologiya, kimyo va oziq ovqat sanoatidagi muammolar va ularni bartaraf etish yullari/ Respublika ilmiy- amaliy konferensiyasi. Namangan 2022 y. 166 b.

2. Kh. Vapoyev, A. Umrzokov, S. Kodirov. The impact of the nature of catalysts and peptizers on the synthesis of methyl pyridines. Universum:технические науки 2022. P. 33–36.

3. Кодиров С. М., Вапоев Х. М., Умрзоков А. Т., Шарипов С. Ш., Бектуров Р. Р. Синтез пиридиновых производных на основании гетерогенных катализаторов. Universum:технические науки. Выпуск 12(105). 2022. С. 37–44.

4. Kuvandik S., Bakhodir M., Sanat S. Investigation Of Changes In The Concentration Of Metals In The Process Of Bacterial Oxidation Of Flotation Concentrate //Journal of Contemporary Issues in Business and Government Vol. – 2021. – Т. 27. – №. 1.

5. Санакулов К. С. и др. Исследование изменения концентрации ионов металлов в бактериальном окислении флотоконцентрата в жидкой фазе //Горный вестник Узбекистана.- Навои. – 2020. – №. 4. – С. 24–28.

6. Шарипов С.Ш.У., Мухиддинов Б.Ф. Бактериальное выщелачивание сульфидных флотоконцентратов // Universum: технические науки. – 2020. – №. 12-4 (81). – С. 97–100.

В.А. Струк, д-р техн. наук, проф.;
А.С. Антонов, канд. техн. наук, доц.;
А.Н. Лесун, асп. (ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно);
Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.;
К.В. Вишневецкий, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Слоистые металлополимерные изделия, содержащие полимерный наружный слой и металлическую подложку, находят широкое применение в практике производства металлополимерных изделий широкого функционального назначения. В процессе изготовления металлополимерных изделий одним из важнейших вопросов является обеспечение необходимого уровня прочностных характеристик между полимерным слоем и металлической подложкой [1]. Для увеличения прочности связи между полимерным слоем и металлическим субстратом используют различные технологии и методы: нанесение специальных промежуточных слоев на поверхность металлического субстрата для обеспечения необходимых параметров деформационно-прочностных характеристик на границе раздела «полиамидный слой – металлический субстрат».

Известны решения по повышению прочности адгезионного взаимодействия на границе раздела «полиамидное покрытие – субстрат», состоящие в нанесении на поверхностный слой металлического субстрата адгезионного слоя с повышенной способностью к взаимодействию с полимерным слоем с образованием различных связей – физических, физико-химических и химических [1–5].

Наиболее широко в качестве адгезионного слоя для повышения значений параметров адгезионной прочности покрытий из полиамидов к металлическим подложкам применяют адгезионный слой, формируемый из полиамидсодержащего соединения (60 мас. %), этилцеллюлозольва (10 мас. %) и воды дистиллированной (30 мас. %) [6]. Этот адгезионный слой, известный как «Primgreen», используют для нанесения покрытий на основе полиамида 11 на поверхность изделия из стали X18H10T или ее аналога при формировании многофункциональных слоев на рабочих поверхностях карданных валов, в частности, на поверхностях шлицевого соединения карданного вала грузового автомобиля [1, 7].

К числу недостатков данного элемента следует отнести возможность его применения к получению покрытий на основе относительно

легкоплавких полиамидов – полиамида 11 («Rilsan»), обладающих повышенными ценовыми характеристиками. Кроме того, наличие в составе полиамидной смолы («Primgreen») не обеспечивает необходимой величины адгезионной прочности покрытий на основе высокоплавких полиамидов, например, полиамида 6 (ПА6), полиамида 6.6 (ПА6.6), нашедших применение в практике. Вследствие этого отсутствует возможность обеспечения высокой адгезионной прочности полиамидных покрытий на основе полуфабрикатов отечественного производства.

Была поставлена задача разработки адгезионного элемента, выполняющего роль промежуточного слоя для адгезионных покрытий на основе отечественных полиамидов, на базе продуктов, производимых в республике.

Решение задачи достигается тем, что в адгезионном слое в качестве функциональной смолы используют полиамидную смолу на основе аминокислот смоляных кислот канифоли в количестве 30–60 мас. % и дополнительно в состав адгезионного слоя вводят наноразмерные частицы, выбранные из группы: ультрадисперсный углерод, ультрадисперсный алмаз, ультрадисперсный алмазографит, ультрадисперсная целлюлоза, диэтиламиноцеллюлоза, карбоксилметилцеллюлоза при содержании 0,01–1,0 мас. %.

Использование в качестве основы адгезионного слоя полиамидной смолы на основе аминокислот смоляных кислот позволяет в условиях проводимой термообработки получить слой с повышенным содержанием оксидных соединений, являющихся результатом термоокислительной деструкции и обеспечивающих активное взаимодействие полярных групп полиамидов (ПА6, ПА6.6, ПА11) с образованием прочного адгезионного соединения на границе раздела «полиамидное покрытие – адгезионный слой». Наличие в составе полиамидной смолы аминокислот смоляных кислот, диэтилентриамин и адипиновой кислоты обеспечивают не только достаточно высокие параметры деформационно-прочностных характеристик, но и способность к образованию оксидных соединений, активных во взаимодействии с полимерными группами полиамидов – NHCO, обеспечивающими высокие показатели деформационно-прочностных и адгезионных характеристик покрытий.

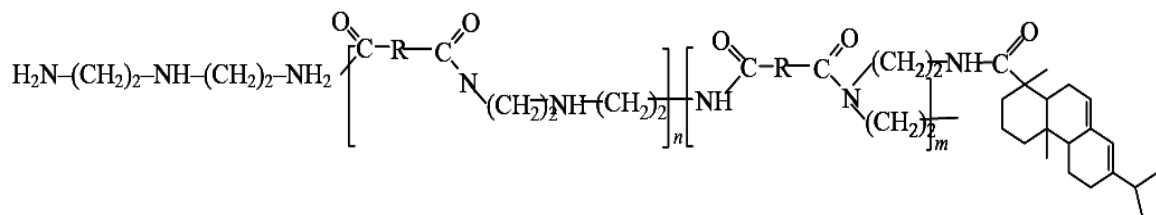
При введении в состав смолы наноразмерных продуктов: ультрадисперсного углерода, продуктов детонационного синтеза углеродсодержащих продуктов УДА, УДАГ, ультрадисперсной целлюлозы, диэтиламиноцеллюлозы, карбоксилметилцеллюлозы в количестве 0,01–1,0 мас. % обеспечивается гомогенность получаемого состава,

возможность его применения в качестве адгезионного слоя путем нанесения на поверхность металлического субстрата. При температурах термической обработки в диапазоне температур 280–320 °С обеспечивается процесс окисления полиамидной смолы и образование активных фрагментов оксидных соединений, обеспечивающих адгезионное взаимодействие на границе раздела «полиамидное покрытие – адгезионный слой».

Наноразмерные модификаторы под действием температуры формируют структуру с выраженным нанорельефом, благодаря чему, увеличивается сила адгезионного взаимодействия на границе раздела. При этом в зависимости от состава наноразмерные частицы активируются и приобретают повышенную адгезионную активность.

Для реализации предложенного технологического решения использовали следующие компоненты. В качестве полиамидной смолы использовали продукт светло-коричневого цвета, выпускаемый ООО «ПромХимТехнологии» по ТУ ВУ 1526670.005-2018.

Продукт имеет долю сухих веществ в количестве 10–12 %, динамическую вязкость при 25 °С не менее 10 сР, кислотное число абсолютно сухого вещества – не более 40 мг·КОН/г. Данный продукт представляет собой полиамидную смолу с формулой:



Применение полиамидной смолы в виде водного раствора позволяет наносить адгезионные слои нужной толщины на поверхность металлического субстрата. В состав водного раствора полиамидной смолы вводили необходимые количества наноразмерных частиц (0,01–0,1 мас. %) путем перемешивания до образования однородной суспензии. Полученный состав наносили на подготовленную поверхность металлического субстрата (очищенную от загрязнений и различных органических и неорганических соединений с применением, например, обработки гибкими металлическими элементами металлической фрезы). После нанесения адгезионный слой подсушивали на воздухе для удаления растворителя (воды) при температуре 30–80 °С в течение 10–20 мин. После этого металлическую подложку с нанесенным адгезионным слоем подвергали термоактивационной обработке при температуре 280–320 °С в течение 10–15 мин и извлекали для нанесения покрытия методом псевдооживленного слоя, используя

порошкообразную субстанцию полиамидов. Порошкообразная субстанция полиамидов представляет собой частицы с размером 80–120 мкм, полученные по технологии фирмы «ELF АТОСНЕМ» («Rilsan», ПА11), или дисперсную фракцию, с размером 80–180 мкм, полученную криогенным диспергированием гранулированных полуфабрикатов промышленных полиамидов (ПА6, ПА6.6), полученных на филиале «Завод Химволокно» ОАО «ГродноАзот».

Апробирование разработанных составов адгезивного слоя и прототипа осуществлено на производстве конструкций карданных валов со шлицевыми соединениями, покрытыми многофункциональным слоем на ОАО «Белкард», являющимся крупнейшим производителем карданных валов для автотранспортной и специальной техники.

Испытания показали высокую эффективность предложенного адгезивного слоя при нанесении многофункциональных покрытий на шлицевые соединения карданных валов. Запланировано расширенное использование разработки при изготовлении карданных валов грузовых автомобилей на ОАО «Белкард» с целью импортозамещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко, В. И. Карданные передачи: конструкции, материалы, применение / В. И. Кравченко, Г. А. Костюкович, В. А. Струк ; под ред. В. А. Струка. – Минск : Тэхналогія, 2006. – 410 с.
2. Modified polyolefin resin composition : pat. JP 2643388 / Y. Toyoshima, M. Okada, T. Fujii, K. Yamaguchi, M. Tsuji. – Publ. date 20.08.1997.
3. Modified polypropylenes - grafted with cis-unsatd alicyclic carboxylic acids for improved adhesion to inorganic fibres : pat. FR 2130278 / M. Komatsu, I. Baba, T. Mikami, K. Narukawa, T. Kanai. – Publ. date 03.11.1972.
4. Process for grafting diacid anhydrides : pat. US 4857600 / L. H. Gross, Th. M. Bartlett. – Publ. date 15.08.1989.
5. Об адгезионном взаимодействии со сталью полиэтилена с привитыми функциональными группами / С. С. Песецкий [и др.] // Доклады АН Беларуси. – 1995. – Т. 39, № 2. – С. 56–59.
6. Rilsan® Fine Powders. Surface Preparation & Primers [Electronic resource] // Arkema Global Website. – Mode of access: <https://hpp.arkema.com/en/product-families/rilsan-pa11/surface-preparation-and-primers/>. – Date of access: 07.07.2022.
7. Металлические поверхности с покрытием из полиамида : пат. RU 2258006 / А. Николя. – Оpubл. 10.08.2005.

УДК 665.775:625.85

Б.Ж. Хаппи Вако, инж.-хим. (ООО «Койда Нова», г. Дзержинск);
М.В. Дуброва, студ.; А.О. Шрубок, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

УЛУЧШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИТУМОВ ВВЕДЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ПЭТ-ПОРОШКОВ

Низкие производственные затраты, высокие пластичные и прочностные свойства полимеров обуславливают повсеместное использование пластмассы для упаковки пищевых продуктов, напитков и производства различных пластиковых изделий. Высокая прочность, прозрачность и водонепроницаемость полиэтилентерефталата (ПЭТ) предопределили рост потребления данного полимера для производства упаковки (ПЭТ-бутылок) [1].

С учетом ужесточения экологического законодательства, возрастающего спроса на ПЭТ необходимо разрабатывать мероприятия по рациональному использованию ресурсов за счет вовлечения полимерных отходов в переработку и увеличения доли вторичных полимеров в структуре потребления. Основным способом переработки ПЭТ-отходов является механический, на долю которого приходится около 20% всех образующихся в Республике Беларусь ПЭТ-отходов. Часто полимерные отходы загрязнены примесями других полимеров, красителей, продуктов термодеструкции и гидролиза и т.п., что значительно ограничивает сферы их повторного применения. Благодаря своим химическим и физико-механическим свойствам ПЭТ-отходы являются перспективным сырьем для получения полимерных модификаторов нефтяных битумов, при этом не требуется высокая степень очистки ПЭТ-отходов, т.к. наличие примесей, загрязнений и других полимеров не будет оказывать значительного влияния на конечные свойства асфальтобетонных покрытий. Использование ПЭТ-отходов в качестве компонентов полимерно-битумных вяжущих позволит повысить их физико-механические показатели, снизить себестоимость и улучшить экологическую ситуацию за счет вовлечения в процесс переработки отходов, образующихся в больших количествах.

Исследования [2] показывают, что непосредственное введение измельченных до 1–3 мм ПЭТ-отходов в асфальтобетонную смесь приводит к увеличению сроков службы, уменьшению колейности, влагопоглощения и жесткости дорожного полотна. Для повышения водо- и морозостойкости в асфальтобетонные смеси предлагается вводить предварительно обработанные термически при 260–280°C и измельченные до порошка с размером частиц до 0,07 мм отходы поли-

этилентерефталата в количестве 0,15 мас. % [3]. Введение мелкодисперсного порошка в асфальтобетон оказывает армирующее действие, увеличивает предел прочности при сжатии и сдвигуустойчивость материала.

Ранее выполненные исследования показали, что для создания эффективных модификаторов нефтяных битумов на основе ПЭТ-отходов необходима их предварительная подготовка. В связи с этим, исследования выполнялись в два этапа: на первом этапе были получены мелкодисперсные полимерные порошки из ПЭТ-отходов и изучены их свойства, а на втором – получены полимерно-битумные вяжущие с использованием ПЭТ-порошков. Для получения полимерных ПЭТ-порошков использовали сольвентный способ, заключающийся в предварительном растворении ПЭТ-флекс (механически измельченные ПЭТ-бутылки) в подходящем растворителе с последующим осаждением его из раствора при охлаждении или введении осадителей (рисунок). Разработанный способ получения полимерных ПЭТ-порошков не требует использования токсичных растворителей, а получаемые порошки характеризуются высокой степенью чистоты и дисперсности.



Рисунок – Схема получения полимерных порошков из ПЭТ-отходов

Полученные сольвентным способом полимерные ПЭТ-порошки со средним размером частиц 20–50 мкм вводили непосредственно в битум марки БНД 70/100 при температуре $180\pm 5^\circ\text{C}$ и механическом перемешивании со скоростью 800–1000 об/мин в течение 60 мин. Полученные модифицированные битумы испытывали в соответствии с требованиями СТБ 1220. Основными показателями, определяемые в данной работе, являлись глубина проникновения иглы при 25°C (пенетрация), температура размягчения по кольцу и шару, температура хрупкости по Фраасу. Влияния концентрации полимерных ПЭТ-порошков на эксплуатационные показатели модифицированных битумов представлены в таблице.

Таблица – Влияние ПЭТ-порошков на эксплуатационные характеристики полимерно-битумных вяжущих

Показатель	Полимерно-битумные вяжущие				
	0	1,0	2,0	3,5	4,0
Содержание ПЭТ-порошка, мас. %	0	1,0	2,0	3,5	4,0
Температура размягчения, °С	50	48	47	51	54
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	95	50	52	58	64
Температура хрупкости, °С	-16	-18,5	-17,2	-21,1	-25,2
Интервал пластичности, °С	66	66,5	64,2	72,1	79,2
Однородность	однороден				

Модификация нефтяного битума полимерными ПЭТ-порошками способствует повышению эксплуатационных характеристик полимерно-битумных вяжущих: увеличивается их температура размягчения, интервал пластичности, уменьшается пенетрация и температура хрупкости, что, обусловлено изменением структурной организации битумного вяжущего.

*Работа выполнена в рамках государственного задания 6.6
«Разработка научно обоснованных технологических приемов регулирования
структурно-механических свойств и стабильности битумных вяжущих
для дорожного и коммунального строительства»
ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии»,
подпрограмма 8.6 «Строительные материалы, конструкции, технологии»
(2021–2025 гг.).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Пакустина А.П., Платонова Т.П. Стратегия обращения с отходами полимеров // Естественные и технические науки. – 2022. – №2. – С. 50–55.
2. Rahman W.M.N.W.A., Wahab A.F.A. Green Pavement using Recycled Polyethylene Terephthalate (PET) as Partial Fine Aggregate Replacement in Modified Asphalt // Procedia Engineering. – 2013. – No.53 – P. 124–128.
3. Almeida e Silva J., de Figueirêdo Lopes Lucena L.C., Guedes Rodrigues J.K., Carvalho M.K., Costa D.B. Use of micronized polyethylene terephthalate (PET) waste in asphalt binder. – Petroleum Science and Technology. – 2015. – No. 33. – P. 1508–1515.

УДК: 665.541.48-143:542.61

С.А. Сеидова, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.;
М.Д. Ибрагимова, д-р хим. наук, зав. лаб.;
Г.Д. Гусейнов, канд. техн. наук, диссертант
(ИНХП, г. Баку, Азербайджан)

ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ КАК СЕЛЕКТИВНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ АРОМАТИЧЕСКИХ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

Одним из активно развиваемых в последнее время направлений является многофункциональное использование ионных жидкостей в различных областях науки. Растущий интерес к ионным жидкостям как экологически чистой альтернативе органическим растворителям связан с их своеобразным комплексом физико-химических свойств. Сформированные благодаря различным катионно-анионным комбинациям свойства ионных жидкостей открывают широкие перспективы использования их в процессах синтеза, катализа, электролиза, а также экстракции [1, 2].

В связи со сложившейся экологической обстановкой к растворителям, применяемым в процессах экстракционной очистки различных нефтяных фракций наряду с хорошей растворяющей способностью, селективностью, вязкостью, полярностью предъявляются и требования «зеленой» химии – негорючесть, низкая взрывоопасность и воспламеняемость, нелетучесть, нетоксичность. Этим и объясняется интерес к ионным жидкостям, как эффективным и экологически приемлемым растворителям в процессах получения качественных нефтепродуктов методом экстракционной очистки [3].

В этом направлении в ИНХП Азербайджана проведена серия исследований по экстракционной очистке различных по назначению нефтяных фракций. В частности, установлена перспективность применения ионных жидкостей, отличающихся катионно-анионной комбинацией в процессе экстракционной очистки дизельных фракций с различным содержанием нежелательных ароматических и сернистых соединений.

Показано, что в процессе экстракционной очистки смесового дизельного дистиллята, полученного введением в состав прямогонной дизельной фракции продукта вторичного происхождения нефти – легкого газойля коксования ионная жидкость, синтезированная на основе N-метилпирролидона и уксусной кислоты – N-метилпирролидоний ацетат проявляет наиболее высокую экстрагирующую способность по отношению к извлекаемым компонентам сырья [4].

В настоящем материале представлены результаты ионно-жидкостной экстракционной очистки смесового дизельного дистиллята, полученного компаундированием прямогонной дизельной фракции (70% об.) и легкого газойля каталитического крекинга (30% об.) в условиях двухкратного избытка экстрагента, при температуре $30\pm 2^\circ\text{C}$ и времени контакта компонентов 1 час.

Установлено, что после трехстадийной экстракционной очистки смесового дизельного дистиллята двукратным избытком селективного растворителя – дибутиламмоний ацетатной ионной жидкости, содержание ароматических углеводородов в топливе снижается с 32% масс до 4% масс (степень деароматизации 87,5%), а сернистых соединений с 1769 ppm до 583 ppm (степень десульфуризации 67,04%) при выходе рафината 63,2% масс. Необходимо также отметить, что при ионно-жидкостной экстракционной очистке наблюдается удаление из состава сырья и смолистых соединений.

По результатам проведенных исследований следует констатировать, что ионная жидкость наряду с проявлением высокой селективности по отношению к извлекаемым компонентам сырья может регенироваться и повторно использоваться без существенного снижения эффективности.

Работа выполнена при поддержке Научного Фонда SOCAR (ГНКАР) в рамках проекта «Избирательная очистка дизельного дистиллята методом ионно-жидкостной экстракции»

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмедова С. З., Аббасов В. М., Талыбов А. Г., Сеидова С. А. Этерификация гептановой кислоты первичными спиртами, катализируемая N-метилпирролидон гидросульфатом // Chemical Problems. 2016. № 1. С. 86-93.
2. Fan Y., Cai D., Zhang S. Effective removal of nitrogen compounds from model diesel fuel by easy-to-prepare ionic liquids // Separation and Purification Technology. 2019. 222. P. 92–98.
3. İbrahimova M. J., Mamedova T. A., G. J. Guseinov, Seidova S. A. Investigation of dearomatization process of the kerosene fraction by a method of ion-liquid fraction // Chemical Problems. 2019. № 4 (17). P. 576–586.
4. Ибрагимова М. Д., Сеидова С. А., Алиева С. Г., Джафарова Р. А., Йолчуева У. Дж. Исследование остаточного содержания ароматических углеводородов в составе дизельного топлива после экстракционной очистки // SOCAR Proceedings. 2022. № 3. P. 101–105.

УДК 661.185.223.163

А. В. Абдуллазаде, докторант (АГУНП, г. Баку, Азербайджан);

М. Д. Ибрагимова, д-р хим. наук, зав. лаб.;

Д. Б. Агамалиева, канд. хим. наук, зав. лаб.;

С. А. Сеидова, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.
(ИНХП, г. Баку, Азербайджан)

АМИННЫЕ И ЩЕЛОЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ОЛИГОАЛКИЛАРИЛСУЛЬФОКИСЛОТ КАК СУЛЬФАТРЕДУЦИРУЮЩИЕ БАКТЕРИЦИДЫ

Микробиологическая коррозия – это тип коррозии, вызванный жизнедеятельностью микроорганизмов. Эта метаболическая активность прямо или косвенно приводит к разложению металла, так как микроорганизмы создают коррозионную среду, электролитические элементы на поверхности металла, меняют сопротивление поверхности металла и состав окружающей среды, влияют на скорость реакций анодных и катодных включений [1–4].

Среди групп бактерий, играющих ключевую роль в возникновении микробиологической коррозии, выделяют сульфатредуцирующие бактерии. Так, в результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий образуется сероводород, который, в свою очередь повышает агрессивность коррозии. В целях борьбы с этими группами бактерий в промышленности применяются бактерицидно-ингибиторы АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10. На основании проведенных нами исследований установлено, что ряд аминных и щелочных комплексов олигоалкиларилсульфокислот (Na, K, NH₄, этиламин, бутиламин), синтезируемых на основе ароматических углеводов, содержащихся в составе газойлевой фракции от процесса каталитического крекинга, обладают относительно высоким бактерицидным действием по сравнению с бактерицидами-ингибиторами АМДОР-ИК-7 и амдор-ИК-10, применяемых в промышленности. Исследования проводились без ингибиторной среды при количестве бактерий 10⁸. Полученные результаты приведены ниже в таблице.

Циклом проведенных исследований было установлено, что водные растворы исследуемых комплексов олигоалкиларилсульфокислот, синтезированные на основе ароматических углеводов газойлевой фракции при концентрации 150 мг/л проявляют бактерицидный эффект 90–98%, тогда как бактерицидное действие стандартных бактерицидных-ингибиторов в одной и той же консистенции составляет 75–80%. При увеличении концентрации до 200 мг/л синтезируемые образцы проявили 100% бактерицидный эффект и полностью останавливают жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий. В анало-

гичных условиях АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10 проявили бактерицидный эффект всего на 90 и 93%, соответственно.

Таблица – Бактерицидное действие водных растворов аминных и щелочных комплексов олигоалкиларилсульфокислот

Образцы	Твердость вещества, с- мг/л	Количество бактерий (количество клеток / мл)	H ₂ S количество мг/л	Бактерицидный эффект, Z-%
Водный раствор натриевой соли олигоалкиларил-сульфокислот	75	10 ⁴	170	62
	150	10 ¹	33	93
	200	-	-	100
Водный раствор калиевой соли олигоалкиларил-сульфокислот	75	10 ⁵	231	48
	150	10 ¹	43	90.2
	200	-	-	100
Водный раствор аммониевой соли олигоалкиларил-сульфокислот	75	10 ³	128	71
	150	10 ¹	17	96.1
	200	-	-	100
Водный раствор этиламмониевой соли олигоалкиларил-сульфокислот	75	10 ¹	42.5	88.6
	150	10 ¹	25.5	93.2
Водный раствор бутиламмониевой соли олигоалкиларил-сульфокислот	75	10 ¹	41.3	90
	150	10 ¹	8	98
АМДОР-ИК-7	75	10 ⁴	84.8	60
	150	10 ³	53.2	75
	200	10 ¹	43	90
АМДОР-ИК-10	75	10 ⁴	84.8	60
	150	10 ³	44.8	80
	200	10 ¹	33	93

ЛИТЕРАТУРА

1. Ambrish S. Corrosion Inhibitors, 2019. 206 p.
2. Abbasov V. M., Mammedbeyli E. H., Agamaliyeva D. B., et al. Synthesis of the derivatives of imidazolins based on synthetic oil acids and their influence on the microbiological corrosion // Theory and Practice of Corrosion Protection. 2018. V 1. № 87. P. 17–23.
3. Johnson L. Biocorrosion control: Current strategies and promising alternatives // African Journal of Biotechnology. 2012. V 11. № 96. P. 15736–15747.
4. Javaherdashti R. Behaviour of stainless steel 316L in a marine mixed culture containing sulphate-reducing and iron-reducing bacteria. Corrosion&Materials. 2011. V 36. № 2. P. 52–57.

Н.А. Коваленко, доц., канд. хим. наук;
Г.Н. Супиченко, ст. преп., канд. хим. наук;
Т.И. Ахрамович, доц., канд. биол. наук; Ю.А. Нечай, студ.
(БГТУ, Минск)

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВТОРИЧНЫХ МЕТАБОЛИТОВ *THUJA OCCIDENTALIS*

Препараты *Thuja occidentalis* проявляют разнообразную биологическую активность, включающую противовоспалительное, фунгицидное, антибактериальное, противовирусное, глистогонное, противоаллергическое действие. Эфирное масло туи западной применяется в дерматологии и косметике.

Анализ литературных данных показывает, что качественный и количественный состав эфирных масел *Thuja occidentalis* существенно зависит от географических и климатических условий произрастания, а также сорта деревьев.

Цель настоящей работы – изучение компонентного состава и биологической активности вторичных метаболитов двух сортов *Thuja occidentalis*, выращиваемых в условиях Республики Беларусь.

Для выделения эфирного масла использовали охвоенные концы ветвей длиной 10–15 см следующих культиваров *Thuja occidentalis*: ‘GlobosaNana’ и ‘GlobosaAlba’. Образцы растительного сырья были собраны в осенний период 2021 г. Эфирные масла получали из измельченного сырья методом гидродистилляции.

Для получения спиртовых экстрактов навеску измельченных побегов туи (~1 г) помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником, добавляли 30 мл 70%-ного этанола и содержимое нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Экстракцию проводили дважды. После отделения нерастворимого остатка фильтрованием полученный экстракт помещали в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, охлаждали и доводили объем до метки 70%-ным этанолом.

Разделение компонентов эфирного масла выполняли на хроматографе «Хроматэк-Кристалл», оснащенном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Cyclosil B (30 м×0,32 мм×0,25 мкм). Разделение осуществляли в следующем температурном режиме: изотерма при 50 °С в течение 5 мин, подъем температуры со скоростью 2°/мин до 170 °С, изотерма в течение 40 мин в токе газа-носителя. Газ-носитель – азот (линейная скорость 13,6 см/с). Объем вводимой пробы цельного эфирного масла состав-

лял 0,1 мкл. Временем удерживания несорбирующегося газа считали время выхода пика метана.

Для идентификации основных компонентов эфирного масла проводили сравнение относительных индексов удерживания компонентов эфирного масла со значениями относительных индексов удерживания стандартных образцов терпеновых соединений.

Для количественного определения идентифицированных компонентов эфирного масла применяли метод внутренней нормализации без учета относительных поправочных коэффициентов.

Антимикробную активность определяли методом диффузии растворов эфирного масла в агар (метод бумажных дисков). В качестве тест-культур использовали следующие санитарно-показательные микроорганизмы: *Staphylococcus aureus*, *Salmonella abony*, *Bacillus subtilis*, *Clostridium* sp., *Escherichia coli* HfrH, *Pseudomonas aeruginosa*.

Антиоксидантную активность спиртовых экстрактов оценивали по содержанию полифенольных соединений. Для количественного определения полифенольных соединений в качестве фотометрического реагента использовали 18-молибдендифосфатный гетерокомплекс структуры Доусона (18-МФК). Сумму полифенольных соединений определяли методом градуировочного графика в расчете на стандартное вещество – рутин.

Выход эфирного масла из растительного сырья обоих культиваров практически одинаков и составлял 2,28% ('GlobosaAlba') и 2,29% ('GlobosaNana') в расчете на сухое сырье.

Главными компонентами в образцах эфирного масла являлись туйоны (≈ 66 – 67%), причем преобладающим соединением являлся α -туйон. Его вклад в суммарную концентрацию изомеров туйона составлял более 80% и был выше в масле 'GlobosaAlba' ($\approx 88\%$).

В обоих образцах в достаточно больших количествах присутствовал фенхон ($\approx 15\%$), камфора (≈ 3 – 4%) и терпинен-4-ол ($\approx 2\%$).

Монотерпеновые соединения представлены преимущественно сабиненом (1,3–2,5%), причем его концентрация в масле 'GlobosaAlba' почти в 2 раза выше, чем в 'GlobosaNana'.

В целом, исследованные образцы отличались повышенным биосинтезом кислородсодержащих терпеновых соединений, суммарное количество которых достигало 89–91%.

Установлено, что в интервале концентраций эфирного масла 0,05 % – 5,0% изученные образцы подавляли рост всех тест-бактерий.

В табл. 1 приведены диаметры зон ингибирования тест-культур микроорганизмов 5%-ными этанольными растворами эфирных масел.

Таблица 1 – Диаметры зон ингибирования роста тест-культур растворами эфирного масла *Thujaoccidentalis*

Тест-культуры бактерий	Образец	
	‘GlobosaNana’	‘GlobosaAlba’
	Диаметр зоны ингибирования роста, мм	
<i>Staphylococcus aureus</i>	21	24
<i>Salmonella abony</i>	23	26
<i>Bacillus subtilis</i>	24	26
<i>Clostridium</i> sp.	23	27
<i>Escherichia coli</i> Hfr H.	23	26
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	24	25

Анализ полученных данных показывает, что рост грамположительных бактерий подавлялся эфирными маслами сильнее, чем рост грамотрицательных микроорганизмов, что связано с особенностями строения их клеточной стенки. Антимикробные свойства выражены сильнее в случае образца ‘GlobosaAlba’, что объясняется более высокими концентрациями кислородсодержащих терпенов в составе этого эфирного масла.

Антимикробные свойства спиртовых экстрактов *Thujaoccidentalis* представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Диаметры зон ингибирования роста тест-культур спиртовыми экстрактами *Thujaoccidentalis*

Тест-культуры бактерий	Образец	
	‘GlobosaNana’	‘GlobosaAlba’
	Диаметр зоны ингибирования роста, мм	
<i>Staphylococcus aureus</i>	Отсутствие роста суточной культуры	
<i>Salmonella abony</i>	16	18
<i>Bacillus subtilis</i>	17	17
<i>Clostridium</i> sp.	17	17
<i>Escherichia coli</i> Hfr H.	15	18
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	15	17

Показатели антиоксидантной активности изученных спиртовых экстрактов близки и составляют 27,51 мг для ‘GlobosaNana’ и 29,22 мг для ‘GlobosaAlba’ рутина в расчете на 1 г растительного сырья.

Таким образом, антимикробные и антиоксидантные свойства эфирных масла и спиртовых экстрактов туи ‘GlobosaAlba’ выражены несколько сильнее по сравнению с культиваром ‘GlobosaNana’.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ГИГИЕНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ДЛЯ КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА

На сегодняшний день дезинфекция является важнейшим звеном в профилактике распространения инфекционных, паразитарных заболеваний человека и животных, предотвращении микробиологического поражения кормов, а также сырья и продуктов животного происхождения, обеспечении надлежащих зоогигиенических параметров в животноводческих помещениях и санитарных норм на предприятиях перерабатывающей промышленности.

Соблюдение мероприятий по дезинфекции позволит сохранить поголовье скота, обезопасить работающий персонал, а также выпустить здоровую и экологичную продукцию [1].

Одна из важнейших проблем современного молочного скотоводства – массовое распространение воспалительных заболеваний молочной железы.

Основная болезнь крупного рогатого скота (КРС) является мастит. Это заболевание приводит к снижению продуктивности животных, увеличивает количество бесплодных особей, ухудшает качество молока [2]. В свою очередь эти патологии являются источником загрязнённости молока бактериальной микробиотой, соматическими клетками, что создает опасность для здоровья человека при потреблении таких продуктов [3].

Вторая важная проблема современного скотоводства – широкое распространение резистентности микроорганизмов к имеющимся гигиеническим средствам.

Основным направлением развития ветеринарных препаратов является создание новых эффективных средств защиты и лечения животных от возникающей инфекций, а также усовершенствование имеющихся средств гигиены крупного рогатого скота. Таким образом, целью исследовательской работы стала изучение антимикробных свойств активных компонентов средств для гигиены сельскохозяйственных (с/х) животных и разработка новых гигиенических средств для КРС.

В качестве объектов исследования использовали активные компоненты гигиенических средств «Panamil», предоставленные организацией ООО «Ландгалия экспо». В качестве тест-культур выступили штаммы санитарно-показательных микроорганизмов: *E.coli* АТСС

8739, *St. aureus* ATCC 6538.

На первом этапе оценивали антимикробную активность действующих веществ гигиенических средств диффузионным методом. Проводили анализ компонентов, взятых в концентрациях, которые содержатся в готовых средствах: прополис (0,2%), живица (0,2%), соединение йода и ПВП (0,1%), молочная кислота (1%), перекись водорода (0,75%), хлоргексидин биглюконат (0,4%).

Исходя из полученных данных видно, что прополис, живица, соединение йода и ПВП, молочная кислота не проявляют антимикробной активности по отношению к исследуемым тест-культурам.

Перекись водорода (H_2O_2) оказывает антимикробное действие на исследуемые культуры в значительной мере ($D > 30$). Хлоргексидин биглюконат (ХГ) проявляет биоцидную активность по отношению ко всем тест-культурам.

На основании результатов диффузионного метода можно сделать вывод, что в качестве активных компонентов в гигиенических средствах для с/х животных лучше использовать перекись водорода и хлоргексидин биглюконат.

Ещё одним, наряду с хлоргексидином биглюконатом, часто используемым в производстве антимикробных препаратов производным гуанидина является ПГМГ.

Оба производных обладают одинаковым механизмом действия на клетки микроорганизмов и являются высокоэффективными биоцидами. ПГМГ является более дешевым компонентом, чем хлоргексидин, а биоцидная активность у них одинаковая.

На следующем этапе исследования проводили оценку антимикробной активности ПГМГ, хлоргексидина и перекиси водорода суспензионным методом.

Таблица 1 – Антимикробные свойства H_2O_2

Образец	Концентрация веществ	Концентрация <i>E. coli</i> ATCC 8739, КОЕ/мл	<i>R.с.</i>	Концентрация <i>S. aureus</i> ATCC 6538, КОЕ/мл	<i>R.S.a.</i>
Положительный контроль (К+)		$1,7 \cdot 10^8$	–	$2,9 \cdot 10^8$	–
H_2O_2	0,01%	–*	подсчёт невозможен	–	подсчёт невозможен
	0,005%	$1,0 \cdot 10^1$	7,2	–	
	0,0025%	$1,7 \cdot 10^2$	6,0	–*	
	0,001%	+	не провер.	$3 \cdot 10^1$	6,9

Таблица 2 – Антимикробные свойства ХГ

Образец	Концентрация веществ	Концентрация <i>E.coli</i> ATCC 8739, КОЕ/мл	<i>R_{E.c.}</i>	Концентрация <i>St. aureus</i> ATCC 6538, КОЕ/мл	<i>R_{S.a.}</i>
Положительный контроль (К+)		$2,3 \cdot 10^8$	–	$4,2 \cdot 10^8$	–
ХГ	0,0025%	–*	подсчёт невозможен	–*	подсчёт невозможен
	0,001%	$1,8 \cdot 10^2$	6,1	$1,8 \cdot 10^2$	6,4
	0,0005%	$1,3 \cdot 10^4$	4,2	+	не провер.

Таблица 3 – Антимикробные свойства ПГМГ

Образец	Концентрация веществ	Концентрация <i>E.coli</i> ATCC 8739, КОЕ/мл	<i>R_{E.c.}</i>	Концентрация <i>St. aureus</i> ATCC 6538, КОЕ/мл	<i>R_{S.a.}</i>
Положительный контроль (К+)		$2,9 \cdot 10^8$	–	$4,0 \cdot 10^8$	–
ПГМГ	0,0025%	–*	подсчёт невозможен	–*	подсчёт невозможен
	0,001%	$1,1 \cdot 10^4$	4,2	$1,6 \cdot 10^4$	4,4
	0,0005%	+	не провер.	$9,4 \cdot 10^5$	2,6

На основании проведенного эксперимента установлено, что образец H_2O_2 в концентрации 0,005% и выше, а хлоргексидин и ПГМГ в концентрации 0,001% и выше, обладают антибактериальной активностью по отношению к *E.coli* ATCC 8739 и *St. aureus* ATCC 6538 ($R > 2$).

Так как МИК (концентрации, помеченные звездочкой) ПГМГ и ХГ для *E.coli* ATCC 8739 и *St. aureus* ATCC 6538 сопоставимы и значительно ниже применяемых в гигиенических средствах концентраций, то это даёт возможность снизить концентрацию ПГМГ и ХГ в готовом гигиеническом средстве до 0,2% и 0,1%.

Для того чтобы сравнить биоцидную активность ХГ и ПГМГ в сниженных концентрациях был проведён дополнительный эксперимент (дифф. метод).

Таблица 4 – Биоцидная активность ХГ и ПГМГ по отношению к тест-культурам

Активный компонент	Концентрация, %	Ширина зон ингибирования, D (мм)	
		<i>E.coli</i> ATCC 8739	<i>St. aureus</i> ATCC 6538
ХГ	0,4	26	30
	0,2	24	27
	0,1	21	25
ПГМГ	0,4	23	29
	0,2	22	27
	0,1	19	24

На основании проведённого исследования установлено, что хлоргексидин проявляет значительную антимикробную активность во всех исследуемых концентрациях (0,4%, 0,2%, 0,1%); ПГМГ оказывает сопоставимую антимикробную активность по отношению к культурам *E.coli* ATCC 8739, *St. aureus* ATCC 6538. Полученные результаты дают возможность заменить ХГ на ПГМГ и использовать его как активный компонент гигиенических средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дезинфекция на ферме [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://agro-ferm.ru/news/dezinfektsiya_na_ferme/. – Дата доступа: 09.10.2022.
2. Обработка вымени [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ulicom.by/>. – Дата доступа: 09.10.2022.
3. Лучко, И. Т. Подбор и характеристика компонентов для конструирования комплексного противомаститного препарата и изучение его антимикробной активности / И. Т. Лучко // Эпизоотология, иммунобиология, фармакология, санитария. : журнал освещает новейшие достижения в области ветеринарной медицины, зоотехнии, биологии, иммунологии, генной инженерии, биотехнологий и др. – Минск, 2013. - N 3. - С. 65-68

СОЗДАНИЕ КОЛЛЕКЦИИ ФИТОПАТОГЕННЫХ МИЦЕЛИАЛЬНЫХ ГРИБОВ И ПОИСК БАКТЕРИЙ-АНТАГОНИСТОВ К НИМ

На сегодняшний день грибковые заболевания растений являются самыми распространенными среди болезнетворных растительных инфекций.


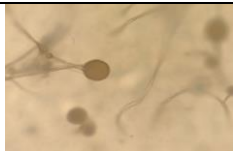
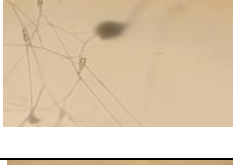
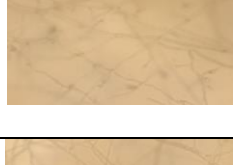
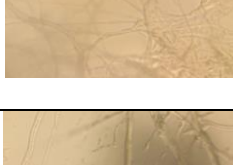
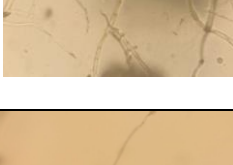
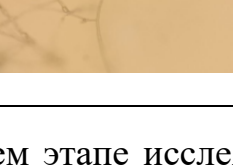
Широкое разнообразие фитопатогенных заболеваний определено изначально огромным количеством их возбудителей. Понимание природы возникновения и развития фитопатогенных заболеваний может сыграть огромную роль в разработке эффективных способов не только защиты и лечения культурных и дикорастущих растений, но и в разработке действенных профилактических мероприятий по недопущению их заражения и распространения [1].

Именно грибковые заболевания растений считаются основным фактором потери урожая, а потому на борьбу с ними направлены основные усилия как производителей сельскохозяйственной продукции, так и обычных огородников и садоводов [2]. Одним из эффективных и экологическим методом борьбы с фитопатогенными грибами является создание биопрепаратов. Главной особенностью таких биологических средств защиты, в отличие от средств "химических", является их безвредность для человека и окружающей среды. К тому же такие препараты не вызывают привыкания у вредителей и устойчивости у патогенных микроорганизмов – это позволяет эффективно использовать средства в течение многих лет, не увеличивая нормы расхода действующего вещества [3]. К нюансам использования данных препаратов можно отнести: длительность действия; периодическое использование; эффективность борьбы с болезнями только на ранних стадиях.

Исходя из вышесказанного, основной целью исследовательской работы стало выделение и изучение мицелиальных грибов, поражающих сельскохозяйственные растения, а также поиск и отбор бактерий, проявляющих антагонистическую активность по отношению к фитопатогенным мицелиальным грибам, которые могут стать основой фунгицидного препарата.

Первым этапом исследовательской работы стало выделение мицелиальных грибов из собранных пораженных листьев томата, которые и стали объектами исследования. В результате выделили 7 изолятов потенциальных фитопатогенных грибов. Характеристика мицелиальных грибов представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика мицелиальных грибов

Мицелиальные грибы	Характеристика		
	Вид	Цвет колоний	Характер спороношения
Ф1		белый	зооспоры
M1		серо– зеленый	спорангиоспоры
M2		серый	конидии
Ф6		белый	конидии
Ф8		белый	-
T7		светло– зеленый	конидии
Ф12		белый	конидии

На следующем этапе исследования оценивали фитопатогенный потенциал мицелиальных грибов.

Так как выделяли грибы с листьев томата, то для оценки фитопатогенности штаммов используем метод, основанный на заражении томатов грибами. Для этого на томате сорта «Оранжевые пальчики» и «Черри вериге» делали два надреза, один из которых контрольный. В опытный разрез при помощи автоматической пипетки вносили 100

мкл суспензии гриба. Инкубировали в течение 7 суток в условиях асептики. Наличие роста наблюдалось уже на 3 сутки после заражения.

Установлено, что все выделенные мицелиальные грибы развиваются на плодах томата и могут являться фитопатогенами. Хорошие результаты показали грибы Ф1, М2, Ф6, Т7, Ф12.

Следующий этап исследования заключался в поиске бактерий, проявляющих антагонистическую активность к выделенным мицелиальным грибам.

Выделение проводили из трех образцов почв. В результате отобраны 3 изолята. Выделенные штаммы бактерий необходимо было проверить на антагонистическую активность в отношении выделенных ранее мицелиальных грибов.

Исследование проводили модифицированным диффузионным методом: засекали газон тестового мицелиального гриба, далее стерильной бактериологической петлей чистую культуру бактерий помещали на поверхность засеянной пит. среды.

Культивировали в течение 3-5 суток в термостате при температуре 30 ± 2 °С.

Результаты данного эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Антагонистическая активность выделенных бактерий

Мицелиальные грибы	Выделенные штаммы бактерий		
	В6	В6.1	X1
Ф1	+++	++	++++
М1	++	+	+++
М2	+	++	+
Ф6	+++	++	++++
Ф8	+++	++++	++
Т7	+++	++	++++
Ф12	++++	+++	++++

По результатам эксперимента установлено, что выделенные штаммы бактерий проявляют антагонистические свойства по отношению ко всем штаммам фитопатогенных мицелиальных грибов.

Наибольшее воздействие выявлено для штаммов Ф1, Ф12, Ф6, Ф8, Т7. Дальнейшие исследования будем проводить на этих штаммах.

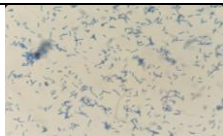


Бактерии, проявившие антагонистические свойства, предварительно идентифицировали на основании основных морфологических признаков (окраска по Граму, спороношение, характер скоплений, подвижность, каталазная и оксидазная активности).

Все данные свели в таблицу 3.

Исходя из полученных данных, выделенные бактерии могут быть отнесены к роду *Pseudomonas* и ввиду проявленной антагони-

стической активности к потенциальным фитопатогенным мицелиальным грибами, могут стать основой для разработки фунгицидного препарата.

Таблица 3 – Идентификация выделенных штаммов бактерий

Морфологические признаки	Штамм бактерий		
	В6	В6.1	X1
Вид			
Описание клеток	Палочковидные клетки с закругленными концами.		
Окраска по Граму	-	-	-
Спороношение	-	-	-
Характер скоплений	цепочки от 2 до 4 клеток	одиночные	цепочки до 3 клеток
Подвижность	подвижны	подвижны	подвижны
Каталазная активность	+	+	±
Оксидазная активность	+	+	+
Род, к которому относится изолят	<i>Pseudomonas sp</i>	<i>Pseudomonas sp</i>	<i>Pseudomonas sp</i>

ЛИТЕРАТУРА

1 Защита растений. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://studfile.net/preview/1155539/page:11/> Дата доступа: 12.12.2022.

2 Способ получения биофунгицида. [Электронный ресурс] – Режим доступа <https://findpatent.ru/patent/264/2647569.html> Дата доступа: 12.12.2022.

3 Биологические препараты [Электронный ресурс] /. – Режим доступа: https://studbooks.net/2002067/tovarovedenie/printsipy_podbora_metody_optimizatsii_sostava_pitatelnyh_sred. Дата доступа: 12.12.2022.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ СИНЕРГИЗМА ХАЛКОНОВ И МОДЕЛЬНЫХ БИОЦИДОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К МИЦЕЛИАЛЬНЫМ ГРИБАМ

Древесина, как возобновляемый и природный органический материал, играет важную роль в различных отраслях промышленности, в основном в строительстве и производстве мебели.

Однако одной из наиболее серьезных проблем, ограничивающих использование древесины и изделий из нее, особенно на открытом воздухе, является их подверженность деградации, вызываемой многими организмами, включая плесневые грибы, бактерии и термитов [1].

В зависимости от их способности вызывать разложение основных структурных компонентов древесины, таких как целлюлоза, лигнин и гемицеллюлозы, грибы можно разделить на три основные группы: возбудители белой, бурой и мягкой гнили [2].

Для продления срока службы древесины и изделий из нее применяются различные методы и технологии, включая химическую обработку, термическую модификацию или пропитку многочисленными веществами и химикатами [3]. Однако большинство традиционных деревозащитных средств из-за своей токсичности наносят серьезный вред окружающей среде.

В связи с этим в научно-исследовательских центрах по всему миру ведутся работы по созданию новых деревозащитных средств с низким уровнем воздействия на окружающую среду. Многочисленные природные вещества, в основном растительного происхождения, включая эфирные масла и их компоненты, растительные экстракты, халконы и их производные были исследованы как потенциальные противогрибковые агенты для защиты древесины.

Для борьбы с поражением грибами древесины большой интерес вызывает использование комбинированных препаратов, действие которых основано на явлении синергизма.

Синергетическое действие двух и более веществ проявляется в их способности воздействовать на различные мишени в клетке микроорганизма, что позволяет при применении меньшей концентрации каждого из веществ получить улучшенный противомикробный эффект. На сегодняшний день было проведено множество исследований по поиску веществ, проявляющих синергетические свойства, среди

которых высокий потенциал продемонстрировали халконы. Таким образом, целью работы стало изучение явления синергизма халконов и биоцидов. Выполнение исследований финансировалось в рамках НИР “Молекулярный дизайн, синтез и биотестирование циклических производных халконов” ГПНИ “Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия”.

В качестве объектов исследования использовали модельный фунгицид WF-1, а также образцы производных халконов D-82, D-91 и D-85, предоставленные ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси».

На первом этапе определяли антимикробную активность трех образцов модификаций халконов и модельного биоцида по отношению к стандартным тест-культурам мицелиальных грибов *Aspergillus niger*, *Penicillium sp.*

Исследование проводили стандартным диффузионным методом. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Антимикробная активность халконов и модельного биоцида

Образец	Концентрация вещества, масс. %	Ширина зон, мм	
		<i>Penicillium sp.</i>	<i>Aspergillusniger</i>
WF-1	1%	54	48
	0,5%	46	42
	0,25%	43	31
	0,1%	(36)	(23)
	0,05%	(32)	(20)
	0,025%	(27)	(16)
D-85	0,1%	0	(24)
	0,05%	0	0
	0,025%	0	0
D-91	0,1%	14	0
	0,05%	0	0
	0,025%	0	0
D-82	0,1%	0	(18)
	0,05%	0	0
	0,025%	0	0

На основании проведенного эксперимента установлены минимальные ингибирующие концентрации производных халконов и модельного биоцида, на основании которых будут подбираться концентрации для выявления синергического эффекта совместного применения этих веществ.

На следующем этапе оценивали влияние совместного приме-

ния халконов и биоцидов на фунгицидный потенциал модельного биоцида. Исследование проводили стандартным диффузионным методом. Результаты представлены в таблице 2 и на рисунке 1.

Таблица 2 – Фунгицидная активность антимикробных препаратов

Образец	Концентрация вещества, масс. %	Ширина зон, мм	
		<i>Penicillium sp.</i>	<i>Aspergillusniger</i>
WF-1	0,01	12	13
D-82	0,025	0	15
D-85	0,025	0	0
D-91	0,025	0	0
WF-1 + D-82	0,01+0,025	0	0
WF-1 + D-85	0,01+0,025	0	18
WF-1 + D-91	0,01+0,025	14	0
Контроль	100%	0	0

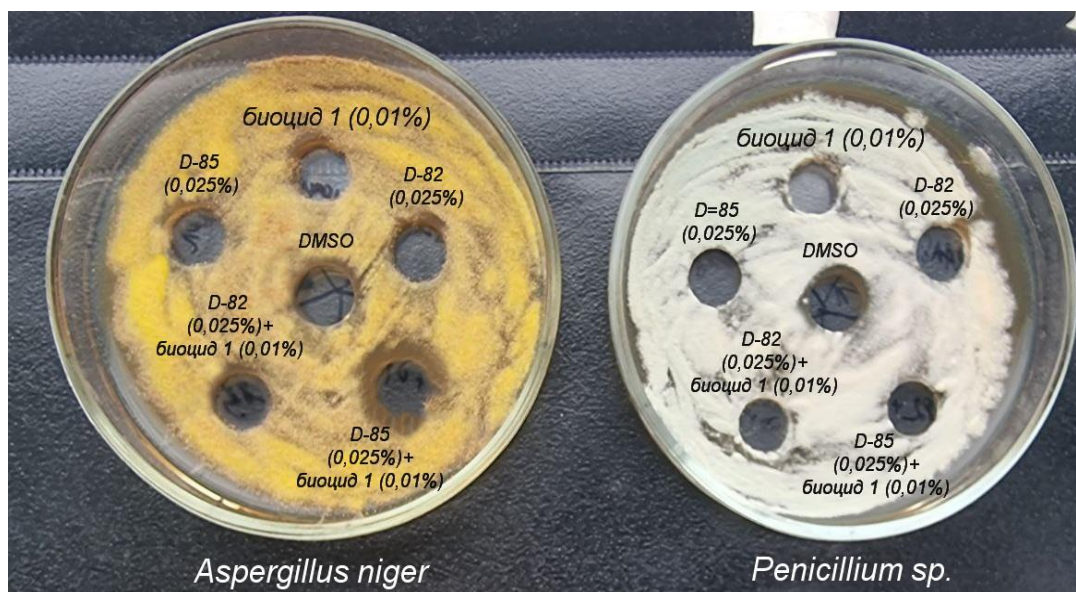


Рисунок 1 – Синергический эффект совместного использования модельного биоцида и производных халконов

На основании проведенного исследования установлено, что производные м-терфенилов D-85 и D-91 способны увеличивать фунгицидный потенциал модельного биоцида, что может быть использовано при разработке новых комплексных биоцидных препаратов.

На следующем этапе исследований результаты, полученные диффузионным, подтверждали гравиметрическим методом.

В качестве тест-культуры использовали *Aspergillus niger*. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Синергический эффект совместного применения модельного биоцида и образца D-85

Биоцид	Абсолютно сухая биомасса, г				FR _m
	1	2	3	Среднее значение	
WF-1 (0,005%)	0,23	0,24	0,23	0,23±0,01	0,34
D-85 (0,025%)	0,49	0,48	0,51	0,49±0,04	0
WF-1 (0,005%) +D-85 (0,025%)	0,18	0,18	0,20	0,19±0,03	0,42
Контроль положительный (K+)	0,51	0,50	0,50	0,50±0,01	-

На основании проведенного исследования установлено, что совместное использование образца D-85 и модельного биоцида WF-1 позволяет повысить эффективность его использования (FR_m повысилось с 0,34 до 0,42), что подтверждает результаты, полученные стандартным диффузионным методом.

Повышение фунгицидной активности вероятно связано с повышением проницаемости клеточных структур мицелия под действием халкона.

Исходя из полученных данных, использование образцов халконов (D-85 и D-91) совместно с модельным биоцидом, позволяет повысить его фунгицидный потенциал, что может использоваться при разработке новых комбинированных биоцидных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goodell, B. Fungal Degradation of Wood: Emerging Data, New Insights and Changing Perceptions / B. Goodell, J.E. Winandy, J.J. Morrell // Coatings. – 2020. – №10. – P. 1210.
2. Tomak, E.D. Changes in Chemical Composition of Decayed Scots Pine and Beech Wood / E.D. Tomak // Sci. Eng. Compos. Mater. – 2014. – №21. – p. 589–595.
3. Wood Protection for Carbon Sequestration – A Review of Existing Approaches and Future Directions / P.D. Evans [et al.] // Curr. For. Rep. – 2022. – №8. – p. 181–198.

УДК579.22:579.69:577.152.1

Л.А. Жуковская, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.

(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск);

Е.С. Судакова, студ. биологического факультета
(Белорусский государственный университет, Минск);

Т.В. Семашко, доц., канд. биол. наук, вед. науч. сотр.
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ *PAENARTHROBACTER AUREUS*, СИНТЕЗИРУЮЩЕГО ВНЕКЛЕТОЧНУЮ ХОЛЕСТЕРОЛОКСИДАЗУ

Синтез микробных ферментов в значительной степени зависит как от химических факторов (количества источника углерода и азота, ионов металлов, поверхностно-активных веществ в питательной среде), так и физических (температура, рН, время культивирования).

Холестеролоксидаза (ХО)(КФ 1.1.3.6.) – мономерный бифункциональный флавинадениндинуклеотид (ФАД) зависимый фермент, принадлежащий к классу оксидоредуктаз, которые специфично воздействуют на СН-ОН группы доноров с кислородом в качестве акцептора [1].

Известно, что для большинства бактериальных штаммов, продуцирующих ХО, оптимальная кислотность среды, при которой происходит максимальная продукция фермента, находится в промежутке 6,5-8,0, а оптимальная температура культивирования находится в диапазоне 28-39°C [2].

Ранее нами был проведен скрининг бактериальных штаммов, продуцирующих внеклеточные ХО, и отобраны наиболее активные по данному признаку культуры [3].

Цель работы – изучить влияние условий культивирования (начального рН питательной среды, температуры и времени культивирования) на рост и образование внеклеточной ХО *P.aureus*.

Глубинное культивирование *P.aureus* осуществляли с использованием мясо-пептонной питательной среды, содержащей 0,1% холестерина, начальными значениями рН 5,0-10,0, диапазоне температур 26-30°C в течение 48-96 ч. Активность внеклеточной ХО определяли спектрофотометрически [4]. Белок анализировали по методу Bradford [5], рН – потенциометрически.

Анализ полученных данных позволил установить, что активная кислотность питательной среды в процессе культивирования увеличивалась на 0,55-2,40 (таблица). Что касается количества биомассы, то наибольшее значение наблюдали при начальном рН питательной сре-

ды равном 9,0 (28,20 мг/мл), а наименьшее (16,71 мг/мл) при начальном рН 5,0. Максимальное количество накопленного белка по окончании культивирования было зафиксировано при рН 9,0 (11,03 мг/мл), а минимальное составило 5,57 мг/мл (рН 5,0).

Таблица 1 – Характеристика глубинного культивирования *Paenarthrobacter aureus*

Начальный рН	Конечный рН	Белок, мг/мл	Биомасса, мг/мл
5.0	7,40±0,22	5,57±0,17	16,71±0,50
6.0	8,05±0,24	5,62±0,17	22,25±0,68
7.0	8,90±0,27	5,72±0,17	23,89±0,72
8.0	9,20±0,28	7,76±0,23	24,47±0,73
9.0	9,55±0,29	11,03±0,33	28,20±0,85
10.0	9,70±0,29	7,02±0,21	25,34±0,76

Показано постепенное снижение количества внеклеточной ХО с увеличением значения начальной активной кислотности питательной среды (рис. 1).

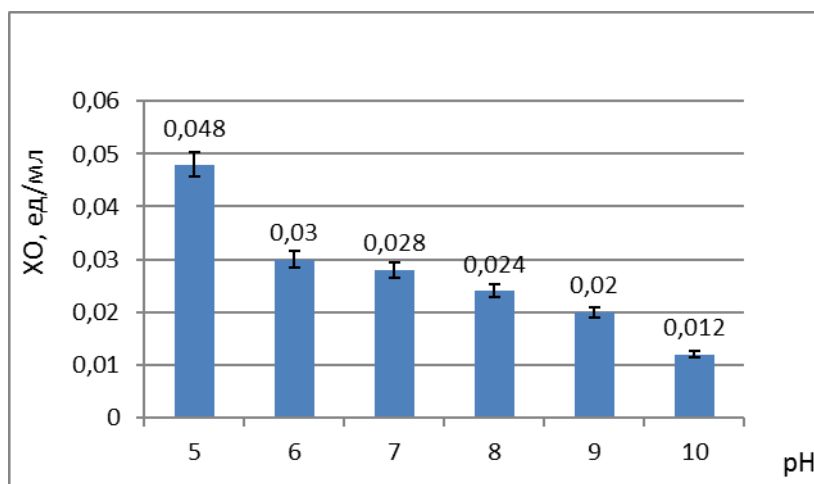


Рисунок 1 – Зависимость количества продуцируемой внеклеточной ХО от начального рН питательной среды у *Paenarthrobacter aureus*

Так, наибольшее значение ХО отмечено при рН 5,0 (0,048 ед/мл), минимальное – рН 10,0 (0,012 ед/мл).

При исследовании влияния температуры культивирования на образование ХО *P.aureus* установлено, что наибольшее количество внеклеточного фермента было при температуре 28°C (0,088 ед/мл), а наименьшее – 0,044 ед/мл при 26°C, что в 2 раза меньше относительно значения, зафиксированного при 28°C (рис. 2). На диаграмме, отражающей зависимость количества фермента от времени культивирования (рис. 2б), видно, что значения при 72 ч и 96 ч одинаковы (0,088 ед/мл), а при культивировании в течение 48 ч количество ХО ниже в 6,3 раза (0,014 е/мл).

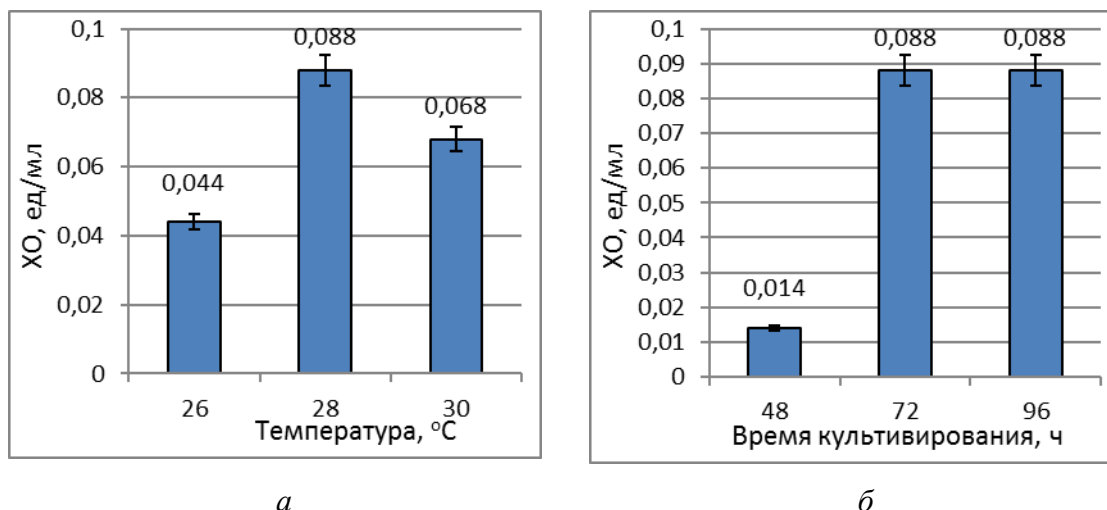


Рисунок 2 – Продуцирование внеклеточной ХО у *Paenarthrobacter aureus* в зависимости от температуры (а) и времени культивирования (в)

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что оптимальными условиями для роста и синтеза ХО *P.aureus* являются культивирование штамма в течение 72 ч при 28°C и начальном рН питательной среды 5,0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Noriyuki, D. Characteristics and biotechnological applications of microbial cholesterol oxidases / D. Noriyuki // *Appl Microbiol Biotechnol.* –2009. –Vol. 83. –P. 825-837.
2. Moradpour, Z. Isolation, molecular identification and statistical optimization of culture condition for a new extracellular cholesterol oxidase-producing strain using response surface methodology / Z. Moradpour, A. Ghasemian, A. Safari, M. Mohkam, Y. Ghasemi // *Ann Microbiol.* – 2013. –Vol. 63. –P. 941-950.
3. Жуковская Л.А., Семашко Т.В., Мунтянова М.В. Поиск новых штаммов бактерий, синтезирующих внеклеточные холестеролоксидазы веществ // *Микробные биотехнологии: фонд. и прикл. аспекты: матер. XII межд. конф., посвящ. 55-летию Ин-та микр-ии НАН Беларуси, Минск, 7–11 июня 2021 г.* – Минск, 2021 – С. 78–79.
4. *Enzymatic Assay of Cholesterol Oxidase* [электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/protocols/biology/enzymatic-assay-of-cholesterol-oxidase>. – Дата доступа: 01.04.2022.
5. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantification of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // *Annal. Biochem.*, 1976. –Vol. 72. –P. 24-25.

ОПТИМИЗАЦИЯ ДОЗЫ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Сточные воды предприятий по переработке молока характеризуются высоким уровнем загрязненности, непостоянством расхода и состава. Количество сточных вод зависит от профиля производства, наличия оборотных систем водоснабжения и составляет от 1,0 до 6,0 дм³ на 1 дм³ переработанного молока. Концентрация примесей также зависит от вида выпускаемой продукции.

Высокая суточная неравномерность качественного состава, расхода и значений рН сточных вод молочных производств связаны с режимом работы конкретного предприятия и видом используемых моющих реагентов. Значительные колебания уровня загрязненности и количества сточных вод в течение суток вызваны залповыми сбросами отходов производства, моющих веществ и цикличностью технологических процессов. При использовании моющих средств на основе органических кислот показатель рН сточных вод может снижаться до 2,0–3,0, если применяются щелочные моющие средства, этот показатель может повышаться до 9,0–11,0. Резкие изменения рН, расхода сточных вод, поступление с ними большого количества органических загрязнений нарушают нормальный режим работы очистных сооружений, значительно ухудшают эффективность биологической очистки. Это обуславливает необходимость усреднения состава и расхода сточных вод, а также применение их предварительной физико-химической обработки с высокими затратами на реагенты [1].

Основная цель – выбрать технологию, достаточно гибкую, чтобы справляться с колебаниями нагрузок по органическому веществу и другим характеристикам сточных вод, поддерживая при этом как можно более низкие капитальные и эксплуатационные затраты.

В этой связи важное значение имеет систематический контроль показателей сточных вод, поступающих на очистные сооружения, выбор реагентов с учетом их эффективности и стоимости, правильная их дозировка, оценка влияния различных факторов на полноту очистки сточных вод [2,3].

Целью работы являлось изучение влияния реагентной обработки на эффективность как физико-химической, так и последующей биологической стадий очистки сточных вод.

Объектом исследования служили данные мониторинга всех стадий очистки по основным показателям: расход сточных вод, ХПК, содержание взвешенных веществ, концентрации кислорода в аэротенке, содержание соединений азота и фосфора, доза ила, доза коагулянта и флокулянта.

Задачи исследования:

- обработка данных мониторинга всех стадий очистки по основным показателям и выявление тенденций изменения этих показателей;
- анализ влияния дозы коагулянта и флокулянта на удаление взвешенных веществ и ХПК на стадии физико-химической и биологической очистки;
- выявление возможных причин снижения качества очистки сточных вод и путей их устранения.

Проведен мониторинг удаления взвешенных веществ и загрязнений по показателю ХПК на стадии физико-химической очистки в зависимости от подачи реагентов: коагулянта БОПАК-А и флокулянта марки FloramAN 934 SH анионный полиакриламид, со степенью гидролиза 30-40% и молекулярной массой 14–16 млн. Да (в виде 0,15%-ного раствора).

В среднем за рассмотренный период снижение ХПК составляло 30–40% на физико-химической стадии, 96–98% – на биологической стадии, удаление взвешенных веществ находилось на уровне 85–95%.

Проведенный мониторинг свидетельствует о комплексном действии реагентов на удаление как взвешенных веществ, так и загрязнений по ХПК на обеих стадиях очистки сточных вод.

Чем глубже удаление ХПК на флотационной машине, тем ниже нагрузка на биологическую стадию и выше ее эффективность. Это требует правильной настройки работы флотационной машины, качественно подобранных реагентов, коагулянта и анионного флокулянта, а также их дозировки, в начале в лабораторных условиях, а затем в производственных.

Наиболее четкие зависимости от дозы реагентов прослеживаются для показателя снятия ХПК, в особенности на биологической стадии, поэтому для более полного представления об их взаимосвязи необходимо сделать центральное композиционное планирование.

С учетом полученных значений основных показателей в зависимости от различных параметров процесса очистки сточных вод и с целью определения оптимальных применяли статистический метод планирования эксперимента с использованием ортогонального композиционного плана второго порядка.

Для статистической обработки полученных результатов исполь-

зовали программу Microsoft Office Excel 2010.

На основании полученных результатов мониторинга в качестве управляемых независимых переменных выбраны расход коагулянта (X_1) и расход флокулянта (X_2). Влияние параметров процесса на эффективность очистки оценивали по степени снятия ХПК ($Y, \%$).

Полученные в результате эксперимента данные подвергали статистической обработке, с помощью которой осуществляли проверку значимости коэффициентов уравнения регрессии, оценку его адекватности и воспроизводимости опытов с использованием критериев Кохрена, Стьюдента и Фишера. При этом доверительная вероятность составляла 0,95.

Исходя из уравнения регрессии получили оптимальные параметры $X_1 = 9,4$ л/ч и $X_2 = 900$ л/ч, которые обеспечивают очистку вод с максимальной степенью снятия ХПК ($Y = 98,67 \%$).

Графическая интерпретация полученной зависимости представлена на рисунке 1. При найденных из уравнения дозах поверхность отклика проходит через максимум, соответствующий наибольшей степени снятия ХПК ($>98 \%$). Дальнейшее увеличение дозы реагентов нецелесообразно вследствие негативного воздействия на очистку.

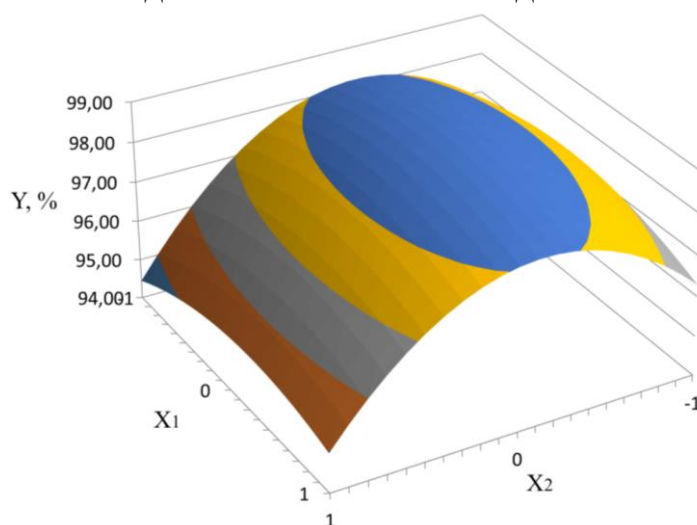


Рисунок 1 – Поверхность отклика зависимости степени снятия ХПК от расхода коагулянта (X_1) и расхода флокулянта (X_2)

Аналогичным образом обработали данные по взвешенным веществам (рисунок 2).

В результате проведения эксперимента изучено влияние параметров процесса (дозы коагулянта и флокулянта) на степень удаления взвешенных веществ и степень снятия ХПК и проведена оптимизация данного процесса.

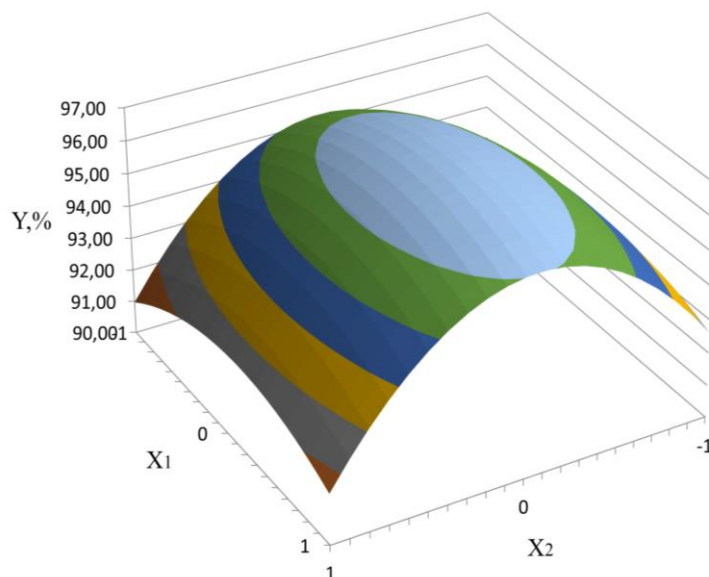


Рисунок 2 – Поверхность отклика зависимости степени удаления взвешенных веществ от расхода коагулянта (X_1) и расхода флокулянта (X_2)

С помощью ортогонального центрально-композиционного планирования получена зависимость, которая описывает влияние дозы реагентов на эффективность очистки. Установлено, что максимальная степень удаления взвешенных веществ на физико-химической стадии, которая составляет более 96 %, а также максимальная степень снятия ХПК на биологической стадии, которая составляет более 98 %, достигается при следующих дозах: коагулянт – 9,4 л/ч, флокулянт – 900 л/ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ануфриев, В.Н. Состав производственных сточных вод предприятий молочной промышленности // Экология на предприятии. – 2014. – № 5(35). – С. 83–86.
2. Данилович, Д. А. Современные решения по локальной очистке сточных вод предприятий молочной промышленности // Наилучшие доступные технологии водоснабжения и водоотведения. – 2014. – № 3. – С. 55–63.
3. Панченко, С. Л. Пути решения проблемы загрязнения сточных вод на примере переработки отходов молочной промышленности / С. Л. Панченко, А. Г. Горшков, А. И. Бочаров // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций: V Всерос. науч. практ. конф. с междунар. уч. 15–16 дек. 2016 г.: в 2-х ч. Ч. 1 / ФГБОУ ВО Воронежский институт ГПС МЧС России. – Воронеж, 2017. – С. 226–227.

УДК 615.322:581.19:547.972.2

О.С. Игнатовец, канд. биол. наук, доц.;
Е.В. Феськова, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.;
Н.Ю. Адамцевич, ассист.;
Ю.Г. Чернецкая, канд. фарм. наук, доц.;
В.Н. Леонтьев, канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой биотехнологии
(БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ФИТОПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ ФЛАВОНОИДОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ

Фармацевтическая промышленность Республики Беларусь осуществляет выпуск небольшого ассортимента ранозаживляющих средств в виде мягких лекарственных форм на основе растительного сырья. Большинство лекарственных препаратов с подобными свойствами являются синтетическими и импортируются из других стран. В связи с этим, актуальным является разработка новых препаратов с ранозаживляющей активностью на основе лекарственных растений.

Разработка рецептуры нового лекарственного препарата является комплексной многоуровневой задачей, на первом этапе которой необходим подбор компонентного состава и изучение стабильности препарата по показателям качества, соответствующим нормативной документации.

Мягкие лекарственные средства для наружного применения состоят из простой или сложной основы, в которой растворены или диспергированы действующие вещества. В зависимости от состава основа может влиять на активность лекарственного средства, она может состоять из природных или синтетических веществ и представлять собой однофазную или многофазную систему. В зависимости от природы основы лекарственный препарат может обладать как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами. В состав мягких лекарственных средств могут входить подходящие вспомогательные вещества, такие как консерванты, антиоксиданты, стабилизаторы, эмульгаторы, загустители и агенты, усиливающие проникновение действующего вещества.

Мягкие лекарственные средства для наружного применения можно классифицировать как: мази, кремы, гели, пасты, припарки, пластыри медицинские, пластыри кожные, линименты, гидрогелевые пластины. Наиболее практичной с точки зрения применения растительного сырья и стабильности являются гели и гидрофильные мази. Гидрофильные мази представляют собой лекарственные препараты, имеющие основу, которая смешивается с водой. В качестве основы чаще всего используют смеси жидких и твердых макроголов (поли-

этиленгликолей). Эти мази могут содержать некоторое количество воды. Гели представляют собой коллоидную дисперсию, полученную путем гелеобразования с использованием специальных веществ. Различают липофильные и гидрофильные гели. Гидрофильные гели (гидрогели) представляют собой лекарственные препараты, приготовленные на основах, состоящих из воды, глицерина или пропиленгликоля и гелеобразователей, таких как крахмал, производные целлюлозы, карбомеры и магний-алюминиевые силикаты [1].

Гели являются крайне перспективной лекарственной формой, так как отличаются быстротой изготовления, не закупоривают поры кожи, быстро и равномерно распределяются, а также обладают наибольшей биодоступностью среди мягких лекарственных форм [2].

При производстве мягких лекарственных средств важны следующие факторы: степень дисперсности лекарственных веществ; способ введения лекарственных веществ в основу; продолжительность, скорость и порядок смешивания компонентов; температурный режим. Эти, а также некоторые другие факторы влияют на консистенцию, реологические свойства, однородность, стабильность при хранении и фармакотерапевтическую эффективность гелей и мазей.

В таблице представлены примеры составов (действующие и вспомогательные вещества) наиболее широко применяемых мазей и гелей.

Таблица – Составы гелей и мазей

№	Название	Состав	
		Действующее вещество	Вспомогательные вещества
1	Ибупрофен-мазь	ибупрофен	Диметилсульфоксид (ДМСО); полиэтиленоксид-400 (макрогол-400); полиэтиленоксид-1500 (макрогол-1500)
2	Септомирин-гель	бензилдиметиламмония хлорид	карбопол 980 NF; гидроксид Na; изопропилмиристат; левоментол; пропиленгликоль; макроголглицерина гидрокистеарат; вода очищенная
3	Димексид-гель	диметилсульфоксид	карбопол 980 NF; ментол; триэтаноламин; вода очищенная
4	Левомеколь-гель	хлорамфеникол; метилурацил	макрогол-400; макрогол-1500
5	Гепарин-гель	гепарин	карбопол 980 NF; левоментол; нипагин; нипазол; спирт этиловый; триэтаноламин; вода очищенная
6	Метронидазол-гель	метронидазол	карбопол 980 NF – 1 г; метилпарабен; пропилпарабен; фосфатный буфер; пропиленгликоль

Для приготовления фитопрепарата в форме мази на основе комплекса флавоноидов растений использовали компоненты, перечисленные в рецептуре № 1. Рецептуру экспериментального геля разрабатывали на основе литературных данных с учетом требований Государственной Фармакопеи Республики Беларусь.

Рецептура 1 – гидрофильная мазь на основе флавоноидов.

Для приготовления основы мази расчетные количества макрогола 400 и макрогола 1500 сплавляли при температуре 60 °С на водяной бане. В качестве действующего вещества использовали экстракты лекарственных растений (экстракт зверобоя продырявленного и экстракт бессмертника песчаного в соотношении 1 : 1). Для приготовления концентрата действующего вещества расчетное количество сухих растительных экстрактов растворяли в диметилсульфоксиде при постоянном перемешивании и температуре 60 °С на водяной бане. Затем сплавляли приготовленную основу гидрофильной мази с раствором экстрактов.

Рецептура 2 – гель на основе флавоноидов.

Для получения основы геля к расчетному количеству воды очищенной добавляли карбопол (1,0–1,5 %), хорошо перемешивали и оставляли на 2–3 ч для набухания. Затем добавляли диэтаноламин до рН 7,0–7,5. В отдельной емкости смешивали пропиленгликоль (10 %) и спиртовой экстракт зверобоя продырявленного и бессмертника песчаного. Полученную смесь добавляли к загустевшей основе и тщательно перемешивали. Спиртовые экстракты зверобоя продырявленного и бессмертника песчаного получали с использованием 70 %-ного этилового спирта при отношении массы сырья к объему экстрагента как 1 : 5 (с учетом коэффициента поглощения экстрагента сырьем) и температуре 65–70 °С в течение 30 мин. Полученные извлечения отжимали и фильтровали. Данные исследования проведены при поддержке БРФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственная фармакопея Республики Беларусь (ГФ. РБ II): разработана на основе Европейской фармакопеи. В 2 т. Т. 1. Общие методы контроля лекарственных средств / М-во здравоохран. Респ. Беларусь, УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении» ; под общ. ред. А. А. Шерякова – Молодечно: Тип. «Победа», 2012. – 1220 с.
2. Куценко С.А., Рубан Е.А., Ковалевская И.В. Обоснование вида гелеобразователя мягкой лекарственной формы для лечения варикозного расширения вен // НАУЧНЫЕ ВЕДОМОСТИ. Серия Медицина. Фармация. 2013. – № 25 (168). Выпуск 24/1. – С. 75–79.

АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ АКТИВНОГО ИЛА МЕТОДОМ ОПТИКО-РЕДУКТАЗНОЙ ПРОБЫ

Антропогенное загрязнение водной среды ксенобиотиками, приводит к нарушению работы городских очистных сооружений в результате способности ила накапливать большое количество загрязнителей, приводящих к его инактивации [1–3].

Биотестирование на основе редуктазной пробы рассматривается как простой, быстрый и эффективный способ визуального контроля биологической активности ила, клетки которого способны восстанавливать редокс-краситель метиленовый синий (МС) [2–4]. Чем больше живых микроорганизмов находится в среде и выше их активность, тем быстрее восстанавливается краситель МС (рис. 1).

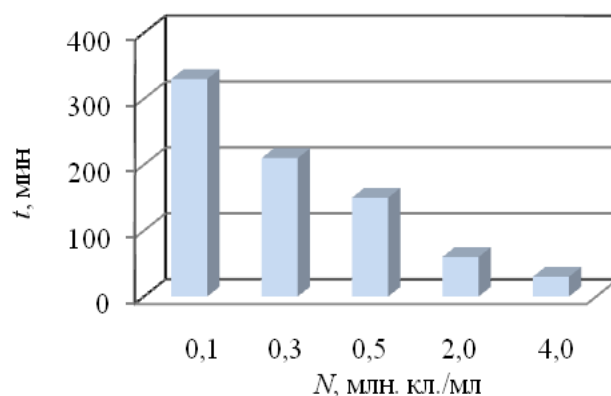


Рисунок 1 – Время обесцвечивания красителя метиленового синего от концентрации микроорганизмов в водной среде

Недостатками визуальной редуктазной пробы (ВРП) является субъективность контроля конечной точки обесцвечивания красителя, а также увеличивающаяся длительность анализа с ростом содержания токсичных и ингибирующих веществ, снижающих концентрацию жизнеспособных клеток и их активность.

Для ликвидации недостатков ВРП был предложен метод оптико-редуктазной пробы (ОРП) [5], устраняющий субъективность контроля и сокращающий длительность биотестирования.

В его основе лежит высокая чувствительность ферментов-дегидрогеназ клеток, к присутствию ингибирующих и токсичных веществ в водных средах. Метод ОРП основан на спектрофотометрической регистрации максимальной скорости обесцвечивания редокс-красителя МС, наблюдаемой при 660 нм.

Величина скорости обесцвечивания МС линейно изменяется от содержания клеток N (рис. 2) в диапазоне 10^6 – 10^8 кл/мл.

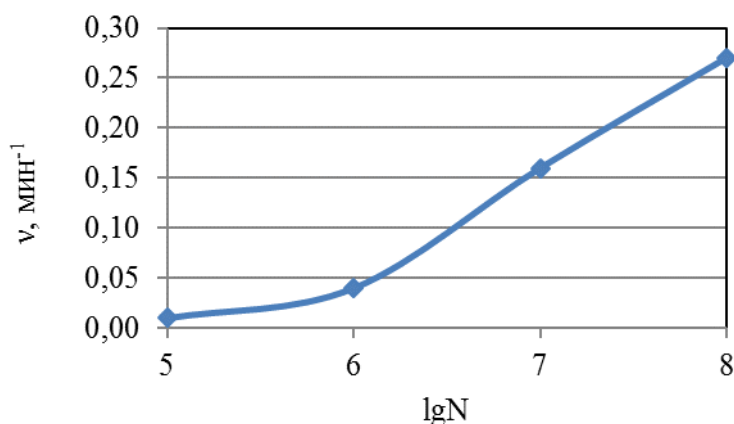


Рисунок 2 – Зависимость показателя скорости обесцвечивания метиленового синего от концентрации микроорганизмов в водной среде

Кинетическая зависимость обесцвечивания МС в анаэробных условиях (рис. 3) описывается выражением (1)

$$C = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t), \quad (1)$$

где C_0 , C – начальная и текущая концентрации окисленной формы редокс-красителя; k – эффективная константа скорости обесцвечивания МС, которая может быть найдена после преобразования (1) в полулогарифмических координатах $\ln(C/C_0)$ от t .

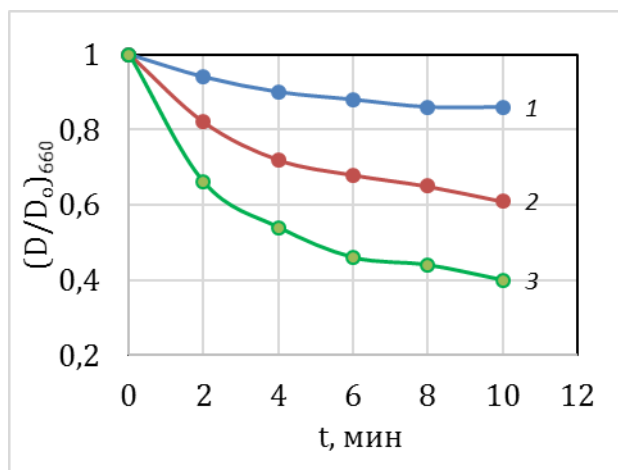


Рисунок 3 – Кинетика изменения показателя $(D/D_0)_{660}$ водной среды с МС: 1 – надосадочная жидкость без ила; 2, 3 – с активным илом 0,2 г и 0,4 г

Активный ил является сложной гетерогенной системой, поэтому на показания ОРП может оказывать влияние целый ряд факторов: светорассеивание среды, седиментация частиц и сорбция на них красите-

ля. Для правильного применения метода ОРП при анализе состояния ила необходимо оценить влияние указанных факторов на восстановление красителя МС.

Цель работы – оценка влияния воздействующих факторов среды на оптико-редуктазный метод определения активности ила. В работе использовали избыточный активный ил Минской очистной станции (МОС-1), отобранный из илоприемника. За седиментацией частиц следили методом фотоседиментации по изменению оптической плотности светорассеивания ила на длинах волн 600 – 800 нм. Измерение оптической плотности D образцов проводили с помощью спектрофотометра Sperecord M-40 (Германия).

Процессы сорбции МС изучали при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Для этого в бюксы, содержащие по 10 мл растворов МС с $C = 10^{-5} - 10^{-3}$ М помещали по 0,1–0,5 г АИ. В процессе сорбции красителя периодически отбирали образцы, центрифугировали их при 10 000 об./мин, 5 мин и измеряли, содержание МС в надосадочной жидкости на длине волны 660 нм. Строили изотермы сорбции МС клетками АИ в соответствии с уравнением мономолекулярной сорбции Ленгмюра [2]. Для учета влияния светорассеивания неосаждаемых частиц на показания ОРП использовали метод 2-х волн наблюдения в области 750–800 нм. Экстраполировав зависимость k к $\lambda = 660$ нм, находили истинное значение оптической плотности красителя без влияния светорассеивания среды. Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

В таблицах 1 и 2 приведены значения констант скоростей процесса обесцвечивания МС и влияющих на него факторов.

Таблица 1 – Константы скорости седиментации частиц активного ила, сорбции и восстановления МС и влияние светорассеивания среды

№	Факторы	Значение констант скорости, мин ⁻¹	
		t = 0	t = 10 мин
1.	Седиментация	0,231±0,015	0,003±0,001
2.	Сорбция	0,252±0,017	0,002±0,001
3.	Светорассеивание	0,170±0,011	0,005±0,002
4	Восстановление МС	-	0,213 ±0,009

Как видно из таблицы 1, начальные значения скоростей седиментации частиц ила, сорбции МС и влияние светорассеивания среды сопоставимы с константами скоростей обесцвечивания МС активным илом (таблица 2), поэтому оказывают сильное возмущающее воздействие на показания оптико-редуктазной пробы и не позволяют их точно измерить в начальный момент времени.

Таблица 2 – Константы скорости обесцвечивания красителя МС активным илом ($m = 0,5$ г), полученные методом ОРП. $T = 20^{\circ}\text{C}$

Образцы ила	Состояния активного ила	Значение константы скорости обесцвечивания МС в анаэробных условиях, мин^{-1}
1	слабоактивный ил	$0,019 \pm 0,002$
2	среднеактивный ил	$0,155 \pm 0,007$
3	активный ил	$0,265 \pm 0,009$

После 10 мин отстаивания ила значения констант скоростей мешающих факторов значительно снижаются (таблица 1) и они не влияют существенно на показания редуктазной пробы (таблица 2). Из таблицы 2 видно, что метод ОРП реагирует на состояния активного ила и позволяет различать слабо-, средне- и высокоактивный ил.

Таким образом, в результате проведенной работы показано, что для оценки состояния активного ила и влияния на него ингибирующих и токсичных веществ в сточных водах может применяться оптический вариант редуктазной пробы. Установлено, что наибольшее влияние на скорость изменения показателя D_{660} в системе ил-краситель оказывают процессы седиментации крупных частиц и сорбции красителя. Для устранения их влияния на показания ОРП необходимо проводить измерение редуктазной активности клеток после завершения основных стадий осаждения частиц и процессов сорбции красителя в течение 10 мин. Показано, что остаточное влияние указанных факторов и светорассеивания на скорость обесцвечивания МС в анаэробных условиях становится незначительным и им можно пренебречь. Метод ОРП устраняет субъективность контроля редуктазной активности ила и снижает длительность анализа до 10–15 мин.

Использование метода ОРП для оценки состояния активного ила имеет ряд преимуществ перед другими методами анализа. К их числу относятся: экспрессность, низкая трудоемкость измерений, достаточно высокая чувствительность и производительность анализа. Это позволяет применять данный метод для контроля биологической активности ила, влияния на него токсичных веществ и оценки эффективности детоксикации сточных вод на очистных сооружениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михейчик Н. И, Игнатенко А. В. Анализ влияния ксенобиотиков на ростовую и биохимическую активность клеток бактерий // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология органических веществ, 2007. Вып. XV. С. 216–220.
2. Разработка нового метода оценки ферментативной окислительной способности активного ила / П. А. Тупин [и др.] // Известия вузов. Лесной журнал. 2010. № 3. С. 119–124.

3. Определение окислительной способности микроорганизмов биоплёнки активного ила очистных сооружений / Д. Г. Чухчин [и др.] // Биотехнологии в химико-лесном комплексе. 2014. С. 329–333.

4. Nandy S. K., Venkatesh K. V. Application of methylene blue dye reduction test (MBRT) to determine growth and death rates of microorganisms // African j. of Microbiol. Research. 2010. Vol. 4, no 1. P. 61–70.

5. Игнатенко А.В. Биотестирование токсичности водных сред методом редуктазной пробы / Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – Минск: БГТУ, 2018. – № 2 (211). – С. 155–160.

УДК 582.998.16:615.322

А.А. Климович, асп.; Я.Л. Страх, ассист.;
О.С. Игнатовец, канд. биол. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПУПАВКИ БЛАГОРОДНОЙ (*CHAMAEMELUM NOBILE* (L.) ALL) В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В настоящее время без лекарственных растений невозможно представить современную профилактику и терапию большинства заболеваний. В мире почти 40 % фармацевтической продукции изготавливается из лекарственных растений. Природные средства применяются как в развитых, так и в развивающихся странах.

Лекарственные средства на основе растительного сырья характеризуются высокой эффективностью, незначительным проявлением побочных эффектов, в том числе опасности, связанной с развитием явлений привыкания, психической и физической зависимости, удобным способом применения и приемлемой ценой. В настоящее время актуально создание новых лекарственных средств на основе тонко измельченного отечественного лекарственного растительного сырья. В связи с чем появляется необходимость расширить область исследований, так как многие потенциально важные лекарственные растения малоизучены.

Пулавка благородная (*Chamaemelum nobile*) – многолетнее травянистое растение, семейство Астровые. Относится к лекарственным растениям, обладает схожей биологической активностью с ромашкой аптечной. Однако, согласно литературным данным, данный вид обладает более выраженными лекарственными свойствами по сравнению с аптечной ромашкой [1], поэтому имеет большой производственный потенциал. Например, может использоваться в фармацевтической промышленности в качестве основного компонента биологически ак-

тивных добавок и фитопрепаратов. Терапевтическая ценность лекарственных растений определяется входящими в них биологически активными веществами. В ромашке присутствуют различные классы биологически активных компонентов. Один из них – флавоноиды, крупнейший класс растительных полифенолов. Они оказывают антиоксидантное, спазмолитическое, бактерицидное и противоопухолевые действия, а также усиливают действие других лекарственных веществ. Одним из важнейших свойств флавоноидов является способность повышать прочность стенок капилляров за счет антиоксидантного действия [2]. Согласно литературным данным цветочная масса пупавки благородной содержит флавоноиды в основном в гликозидной форме, такие как: антемозид, космозин, апигенин и хамамелозид, лютеолин 7-О-β-D-глюкоза, кверцетин 3-О-α-L-рамнозид и кемпферол [3].

Экспериментально, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, в образце водно-спиртового экстракта пупавки благородной были идентифицированы: кверцетин 3-D-гликозид, кверцетин 3-О-рамнозид, космозин (апигенин 7-О-глюкозид).

Из литературных данных известно, что кверцетин помогает снизить риск развития хронических заболеваний сосудов, нормализует их проницаемость, также кверцетин является мощным антиоксидантом.

Производные кверцетина - кверцетин 3-О-рамнозид сводит к минимуму повреждение толстой кишки, предотвращает диарею и стабилизирует транспорт жидкости в толстой кишке крыс [4]. Кверцетин-3-О-глюкозид проявляет высокий антиоксидантный эффект, обладает низкой цитотоксичностью и не имеет антибактериального действия, также проявляет высокий фитотоксический эффект.

Апигенин – природный антиоксидант, обладающий противовоспалительными и антиканцерогенными свойствами. Известно, что большинство агликонов флавоноидов и их гликозиды обладают мощным антиоксидантным эффектом. Биоактивный потенциал космозина (апигенин 7-О-глюкозида) связан с его противогрибковой активностью на *Candida spp.*, при этом космозин обладает более мощной активностью по сравнению с апигенином. Одним из механизмов противогрибкового действия является снижение внутриклеточных и внеклеточных активных форм кислорода [5].

Антиоксидантная активность экстрактов растений обусловлена химическим составом сырья и в основном определяется качественным и количественным составом фенольных веществ. Вариативность содержания такого состава биологически активных веществ обеспечивает адаптивность растений к неблагоприятным условиям окружающей среды и другим стрессовым факторам. Анализ экстрактов пупавки благородной и ромашки аптечной показал, что оба растения проявляют высокую антиоксидантную активность. Различия в полученных

данных по данному показателю, которые представлены в таблице, для пупавки благородной и ромашки аптечной незначительно.

Таблица – Антиоксидантная активность экстрактов

Образец	Общая антиоксидантная активность, %	
	Пупавка благородная	Ромашка аптечная
	19,19±1,49	21,35±1,46

Антиоксидантные свойства экстрактов пупавки благородной обусловлены наличием в их составе гликозидов кверцетина и апигенина. В настоящее время на отечественном рынке представлены в основном фитопрепараты с антимикробными свойствами зарубежных производителей, например: Фарингоспрей (Латвия), Мастер-нос (Россия), Мастер-горло (Россия), Аквалор горло (Швеция). Фитопрепараты, включающие в состав в качестве основного компонента пупавку благородную, на отечественном рынке отсутствуют. На основании проведенных исследований можно рекомендовать к использованию пупавку благородную для разработки рецептуры фитопрепаратов направленного действия, в частности обладающих антисептическими свойствами, таких как: спрей для горла, назальный спрей и назальные капли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Землинский, С.Е. Лекарственные растения СССР / С.Е. Землинский // Государственное издательство медицинской литературы МЕДГИЗ – Москва, 1958. – 524 с.
2. Анисимова, М.М. Качественный и количественный анализ флавоноидов травы гречихи посевной / М.М. Анисимова, В.А. Куркин, В.Н. Ежков // Коррекция экологического неблагополучия. Продукты питания. Самарский государственный медицинский университет. – 2010. – Т. 12 №. 1 (8). – 2011–2014 с.
3. Assessment report on *Chamaemelum nobile* (L.) All., flos / Dezső Csúpor // European Medicines Agency, HMPC, 2010.
4. Di Carlo G., Mascolo N., Izzo A.A., Capasso F., Flavonoids: old and new aspects of a class of natural therapeutic drugs. // Life Sci., 1999. – №. 65. – p. 337–353.
5. Smiljkovic M., Stanisavljevic D., Stojkovic D., Petrovic I., Marjanovic Vicentic J., Popovic J., Golic Grdadolnik S., Markovic D., Sankovic-Babice S., Glamoclija J., Stevanovic M., Sokovic M. Experimental and Clinical Sciences. – 2017 – Vol. 16. – p. 795–807.

УДК: 547.372

М. Бекташева, PhD докторант (ТГТУ, г.Ташкент);
Ш. Мурадова, студ. (КИУТ, г. Ташкент),
Д.Т. Мирзарахметова, проф., д-р тех. наук (ТГТУ, КИУТ, г.Ташкент)

ФЛАВОНОИДЫ ГИНГКО БИЛОБА, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ УЗБЕКИСТАНА

Высокий уровень ультрафиолетового облучения в Узбекистане дает возможность растениям накапливать высокое содержание флавоноидов и определяет их высокий потенциал для фармацевтической промышленности. Поэтому, с точки зрения сырьевой базы для разработки фитопрепаратов, наиболее предпочтительными являются лекарственные растения, выращенные в странах с сухим и жарким климатом.

В растениях фенольные соединения, представляющие собой один из наиболее распространенных и многочисленных классов БАВ, содержатся в свободном состоянии или в виде гликозидов. Их количество варьируется от десятых долей до 30 % и выше (дубильные вещества). Именно эта группа биологически активных веществ или отдельные ее представители обладают разнообразными фармакологическими свойствами, что используется на практике при разработке лекарственных средств[1].

Выявлено, что спектр БАВ в лекарственных растениях может включать десятки и сотни компонентов. Качественный состав и количество этих соединений зависят от условий произрастания растений, фазы развития, времени сбора, способа сушки, времени и способа хранения и других факторов [2, 3]. Накопление вторичных метаболитов растениями зависит от таких факторов, как температура, освещенность, продолжительность дня и ночи, период вегетации, влажность, количество питательных веществ и микроэлементов и т. д.

Целью настоящей работы явилось изучение общего содержания флавоноидов в Гинкго билоба (*Ginkgo Biloba*).

Для выделения флавоноидов из растений навеску сухого растительного сырья массой 0,1 г измельчали с добавлением 10 мл 70%-ного этилового спирта в фарфоровой ступке. Экстракцию проводили в течение 1 часа. Затем спиртовое извлечение количественно переносили в центрифужную пробирку и центрифугировали 5000 об/мин в течение 10 мин.

Определение суммарного содержания флавоноидов проводили методом Фолина-Чокальтеу в модификации Синглетона и Росси, который основан на реакции фенолов с реактивом Фолина-Чокальтеу [4-

5]. Анализ флавоноидов проводился с помощью ВЭЖХ Agilent Technologies 1260 с колонкой – Eclipse XDB – C18. 5,0 мкм, 4,6x250мм и использованием режима изократического элюирования и диодно-матричного детектора (ДАД), длины волн 254, 320, 381нм.

В качестве подвижной фазы использовали ацетонитрил и буферный раствор (35:75) рН=2.92 15-20 мин. Спектральные данные исследованы в спектральном диапазоне от 200 до 400 нм. Объем инъекции – 5 мкл. Скорость подвижной фазы – 0,75 мл/мин.

По результатам ВЭЖХ анализа спиртового экстракта Гинкго билоба представлены на рисунке 1.

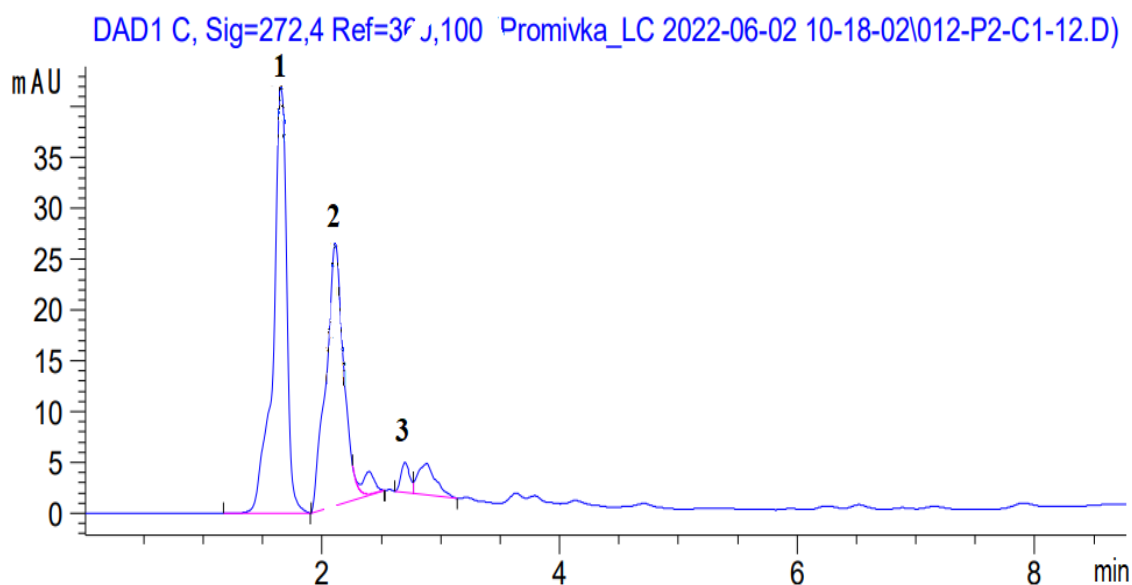


Рисунок 1 – Хроматограмма спиртового экстракта Гинкго билоба: 1-галловая кислота, 2-рутин, 3-гиперазид

По результатам ВЭЖХ анализа спиртового экстракта Гинкго билоба установлено (рисунок 1), что там содержится галловая кислота в количестве 2,98 мг/100 г, рутин-1,28 мг/100г, гиперазид -0,37 мг/100 г.

Такое большое количество флавоноидов в репешке аптечном указывает на перспективность их применения для фармацевтической промышленности с целью производства фитопрепаратов с разной биологической активностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леонтьев В.Н., Игнатовец О.С., Феськова Е.В., Страх Я.Л., Мирзарахметова Д.Т. Сравнительный анализ флавоноидов лекарственных растений, произрастающих в различных геоклиматических зонах // Материалы Международ. науч. конф., посвящ. 86-летию Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Минск, -2022. -С. 268–271.

2. Биологически активные вещества пряно-ароматических и лекарственных растений коллекции Никитского ботанического сада / А.Е. Палий [и др.] // Сб. науч. тр. / Гос. Никит. ботан. сад. – Ялта, 2014. – Т. 139. – С. 107–115.

3. Evaluation of antimicrobial activities of commercial herb and spice extracts against selected food-borne bacteria / A. M. Witkowska [et al.] // J. of Food Research. – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 37–54.

4. Matei A.O. Analysis of Phenolic Compounds in Some Medicinal Herbs by LC–MS / A.O. Matei, F. Gatea, G.L. Radu // Journal of Chromatographic Science. – 2015. – Vol. 53, - Issue 7. – P. 1147–1154.

5. Singleton V.L. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin–ciocalteu reagent / V.L. Singleton, R. Orthofer, L.R. Rosa M. // Methods in Enzymology – 1999. –Vol. 299. – P. 152-178.

Авторы благодарят Министерство инновационного развития РУз за предоставление финансовой поддержки для выполнения научного проекта ИЛ-432105800 «Разработка ранозаживляющего средства на основе комплекса флавоноидов растений, произрастающих в Республике Узбекистан».

УДК 541.64: 661.725.844

А.Б. Абилкасимов, ст. преп.
(ТМУК, г. Ташкент, Республика Узбекистан);
Н.М. Кутлимуродов, PhD, ст. преп.
(ГПУЧ, г. Чирчик, Республика Узбекистан)

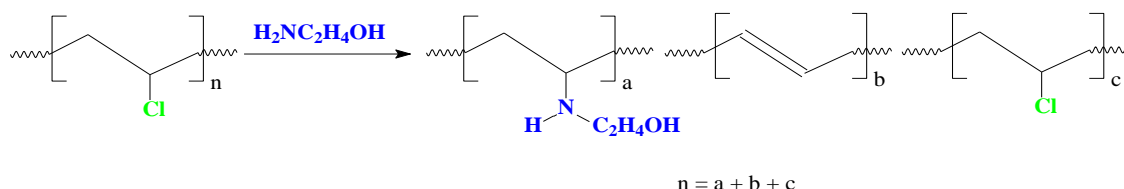
УРОВЕНЬ ПОРИСТОСТИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ

Современные сорбенты, используемые в различных областях, должны обладать рядом свойств. В частности сорбент должен обладать высокой сорбционной емкостью по различным ионам, не растворимостью в воде, механической устойчивостью к резким изменением температур, химически устойчивостью к окислителям, кислотам и основаниям. Сорбент должен быть технологически и экологически безвредным в процессе очистки воды и соответствовать экономическим требованиям. Синтез новых ионообменных ионитов с вышеперечисленными свойствами, устойчивых к агрессивным физико-химическим воздействиям, является одной из актуальных задач. В связи с этим необходимо изучение состава и строения полученного ионита современными методами. К ионитам, применяемыми в промышленности, предъявляются различные требования, одним из важнейших из кото-

рых является степень пористости и сорбционные свойства по ионам. Поскольку степень воздействия в твердых телах происходит на поверхности. Чем больше площадь поверхности, тем выше сорбционная и химическая активность данных материалов. Большая площадь поверхности твердых тел обусловлена в основном высокой пористости таких материалов, т. е. высокой степенью мезо- и микропор.

По мере уменьшения размера микропор низкомолекулярным частицам становится трудно диффундировать вглубь данных пор. Следовательно, реакционная активность у мезопористых твердых материалов высока. В частности, если стенки пор в материале расположены близко друг к другу, то в этом случае снижается вероятность диффузии и поглощения ионов в поры, поскольку происходит взаимодействие между функциональными группами в порах. В таких случаях воздействие наблюдается только на верхней поверхности твердых частиц. Таким образом, удельная поверхность и степень пористости, определяющие способность поглощать ионы из растворов, считаются важными свойствами для гранулированных сорбентов в твердом состоянии. Исходя из этого, модифицированием местного сырья – поливинилхлорида (ПВХ) и алканоламинов, содержащихся в отходах, был получен анионит нового типа (ПВХ-А-Н-1). Статическая обменная емкость полученного анионита составила 3,8 мг·экв/г.

Результаты ИК-спектроскопического анализа образца показали, что наиболее интенсивное поглощение в области 3336 см⁻¹ появилось за счёт модификации ПВХ моноэтаноламином и соответствует группам NH и OH в полимере, поглощение в области 1643 см⁻¹ относится к группе –NH, 1122-1255 см⁻¹ показывает наличие поглощения в области ν (C-N)_{ас}, 1072-1122 см⁻¹ соответствует ν (C-OH)_с, а поглощение в области ν 1000-1350 см⁻¹ - ν (C-H)_{ас}. Суммируя анализ ИК-спектра поглощения в области 2958-2929 см⁻¹, реакцию получения анионита можно выразить следующим уравнением химической реакции :



Полученную пористость ПВХ-А-Н-1 исследовали методом взвешивания Мак-Бенна. Степень пористости сорбента количественно оценивают по ряду параметров: $S_{\text{удел}}$, суммарному объему пор- W_0 , радиусу пор- r и дифференциальной кривой распределения размера пор по радиусу. При размерах пор 10⁻⁷-10⁻⁵ см наиболее распространен сорбционный метод. Сорбционный метод основан на определении количе-

ства паров низкомолекулярной жидкости, поглощенных сорбентом при различных давлениях, построении изотерм сорбции и десорбции и расчете по ним $S_{удел}$, W_0 , r и дифференциальных кривых распределения (ДКР). Количество сорбированного пара измеряют с помощью спиральных чувствительных весов – метод взвешивания Мак-Бенна. Пористость промышленных ионизирующих материалов количественно измеряется рядом параметров: емкостью монослоя (a_m), удельной поверхностью (S), величиной микропор (W_0 , $см^3/г$), насыщения объемом (V_H), величиной мезопор (W_{me}) и значения радиуса пор полимеров (описаны с помощью r_k , A_0). В диссертационной работе был использован метод расчета показателей сорбции паров бензола к синтезированным сорбентам при различных давлениях. Количество сорбированного пара измерялась с помощью высокочувствительных спиральных весов (метод взвешивания Мак-Бенна) и восстановления паров в заранее известном титруемом объеме (волюметрический метод). Полученные результаты представлены в таблице 1. На изотерме сорбции паров бензола ПВХ и полученным анионитом была рассчитана поровые параметры полимерных материалов по уравнению, предложенному Брунауэром, Эмметом, Теллером (метод БЭТ).

Таблица – Характеристика пористых материалов

Испытанные вещества	Емкость монослоя (a_m) моль/кг	Площадь поверхности (S) $м^2/г$	Микропоры (W_0) $см^3/г$	Насыщенный объем (V_H) $см^3$	Мезопоры (W_{me})	Радиус пор (A_0) $Å$
ПВХ	0,094	22,54	0,03	0,028	0,00	24,9
ПВХ-А-Н-1	0,107	25,85	0,05	0,099	0,05	77,1

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что степень пористости (мезопористости), удельная поверхность, радиус пор, объем насыщения и микропористость ПВХ-А-Н-1 во всех образцах высокие. Поскольку связанный алканолламин больше по размеру и содержит аминогруппы и гидроксильные группы, присоединенные к молекулам ПВХ, он открывает больше промежутков между макромолекулами ПВХ и вызывает появление мезопористости. Помимо макро- и микропор образование мезопор вызывает увеличение удельной поверхности анионита и сужение радиуса пор. Это дополнительно улучшает сорбционные свойства ионита. Для оценки сорбционных свойств полученного анионита ПВХ-А-Н-1 также исследовано сорбция ряд ионов, таких как Cr(VI), Mn(VII), Cu(II), Ni(II), Co(II) был изучен. Установлено, что ионы Cr(VI), Mn(VII) и Cu(II) обладают высокой сорбцией, основной причиной которого является слабоосновность анионита и наличие в анионите групп –NH и –OH. Среди сорб-

ционных свойств показатель сорбции вышеуказанных ионов был следующим.



Таким образом была изучена кинетика абсорбции ионов меди (II), хрома (VI) и Mn(VII) анионитами и рассчитана энергия активации сорбционного процесса. Полученные результаты свидетельствуют о том, что исследуемый процесс подчиняется законам реакций псевдovторого порядка, наряду с ионами в системе происходят реакции ионного обмена за счет ионогенных групп в ионите. При изучении изотермического равновесия процесса сорбции с использованием современных моделей изотерм было установлено, что этот процесс подчиняется мономолекулярной теории Ленгмюра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Muxamediyev M., Bekchanov D., Djurayev M., Khushvaqtov S. Synthesis of a new granulated polyampholyte and its sorption properties // International Journal of Technology.–2020, № 4 –pp.794-803.
2. Peter Lieberzeit, Davron Bekchanov, Mukhtar Mukhamediev “Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications” Polym Adv Technol. wileyonlinelibrary.com/journal/pat. –2022. – 1–12 p.
3. Кутлимуратов Н.М., Бекчанов Д.Ж., Мухамедиев М.Г. Изотерма и кинетика сорбции ионов Cu (II) анионитами, на основе поливинилхлорида пластика и отходов аминов используемых в газоочистке // Universum: Химия и биология. – 2021, Вып.: 8(86), – С. 34-41.
4. Кутлимуратов Н.М. Химическая стабильность и сорбционные свойства анионита, полученного на основе местного сырья и отходов // Науч. вестник Ферганского гос. унив.. – 2022, №3. – 127-133 с.

УДК 628.355.2

М.В. Рымовская, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
И.С. Ильюкевич, инженер по качеству (РУП «Белмедпрепараты», г. Минск);
А.Р. Свердлова, технолог
(ООО «Научно-производственный центр БелАгроГен», г. Горки)

ОЦЕНКА БИОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ИЛА В ТЕХНОЛОГИИ АНАЭРОБНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОКОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

Традиционно используемая технология аэробной очистки сточных вод в сооружениях с флокулированным илом совершенствуется

параллельно с группой анаэробных технологий очистки. Недостатками этой группы методов являются неприятный запах биогаза и сброженного осадка из-за присутствия в них органических производных аммиака и сероводорода, неполная деструкция биоразлагаемых веществ, а также медленный рост и высокая требовательность к условиям жизнедеятельности метаногенных бактерий. В отличие от аэробных для анаэробных процессов характерны более низкие скорости биохимических реакций, повышенная чувствительность к наличию токсикантов, длительность запуска биореактора [1]. Удержание в объеме биореактора больших объемов биомассы деструкторов путем иммобилизации на носителе либо самоиммобилизации (агрегирования) позволяет нивелировать большую часть обозначенных недостатков. В Республике Беларусь уже эксплуатируется несколько локальных очистных сооружений анаэробной очистки сточных вод в системах с гранулированным илом, однако приемлемых эксплуатационных данных и системы инструкций для управления этим процессом пока нет.

Целью работы являлось изучение влияния условий анаэробной очистки сточной воды на биохимическую активность гранулированного ила. Объектом исследования были гранулированный активный ил, подаваемая на очистку сточная вода и надилловая жидкость из лабораторных биореакторов.

В ходе исследования использовали 18 биореакторов, эксплуатировавшихся в полунепрерывном режиме при температуре 30°C. В основе конструкции лежала вертикальная цилиндрическая емкость рабочим объемом 200 см³, из которых 50 см³ занимает анаэробный гранулированный ил, 150 см³ очищаемая вода. Гранулированный активный ил для инокуляции был отобран из анаэробного биореактора с псевдооживленным слоем ила, применяемого на локальной очистной станции ОАО «Туровский молочный комбинат» (г. Туров, РБ). Подпитку биореакторов сточной водой, отбор проб жидкости из биореакторов и удаление биологически очищенной воды вели без нарушения анаэробнозиса с использованием шприца с длинной иглой для прокола резиновой крышки емкости. Регулирование реакции среды вели 1 раз – на первые сутки эксперимента при достижении значения рН 6,5 и ниже до скорректированного значения рН 7,0. Перемешивание содержимого биореактора осуществляли 1 раз в сутки, обычно – во время подпитки или отбора проб.

Для подпитки микроорганизмов ила органическими веществами использовали модельную сточную воду молокоперерабатывающего производства, приготовленную на основе сухой сыворотки с внесением нитрата натрия, поскольку мойка оборудования на предприятиях отрасли происходит с использованием растворов гидроксида натрия и азотной кислоты.

В результате анализа источников информации выявили наиболее значимые условия анаэробной очистки сточной воды – нагрузку по органическим загрязнителям, оцениваемую по изменению химического потребления кислорода (ХПК), мг О/дм³, и способ регулирования рН (в первую очередь – реагент для этого). На основании анализа опытно-эксплуатационных данных за рабочую, характерную для нормальных условий работы таких установок (4 кг О/(м³·сут)) и с учетом полупериодического режима (подпитка 1 раз в 2 сут), приняли нагрузку на уровне 8 кг О/м³, условия низкой и высокой нагрузки моделировали при 4 и 16 кг О/м³ соответственно. Стабильность рН в биореакторах обеспечивается щелочностью, обусловленной в первую очередь присутствием ионов аммония, находящихся в равновесии с газообразным аммиаком, и карбонат- и гидрокарбонат-ионов, находящихся в равновесии с газообразным диоксидом углерода. При небольших расходах стоков в качестве реагента часто применяют растворы гидроксида натрия благодаря простоте его дозирования, быстроте растворения, высокой скорости реакции и отсутствию шлама. Поэтому в качестве реагентов для коррекции рН использовали 10% растворы гидроксида аммония, гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия.

Биохимическую активность ила оценивали путем расчета скорости утилизации органических загрязнителей по ХПК на единицу сухой массы ила, г О/(кг·сут), накопления аммонийного азота на единицу сухой массы ила, г NH₄⁺/(кг·сут), а также высева жидкости из биореакторов в объем плотных питательных сред. Для высева использовали четыре варианта питательных сред: с двумя источниками углерода (лактозой и уксусной кислотой) при двух вариантах значений рН (6,0 и 7,0 соответственно). В качестве источника биогенных элементов использовали концентрат М9, концентрация агар-агара в средах 1,5% масс., температура культивирования 30°С. Учет результатов проводили через 8 и 24 ч для высева на среды с лактозой и через 3–5 сут для высева на среды с уксусной кислотой. Газообразование на средах с лактозой оценивали как свидетельство протекания стадий гидролиза и кислотогенеза, на средах с уксусной кислотой – как свидетельство протекания стадии метаногенеза.

Максимальная скорость утилизации органических загрязнителей по ХПК достигается в первый день после внесения подпитки, далее во все последующие дни скорость падает. В условиях эксперимента при низкой нагрузке скорость составляет от 10 до 20 г О/(кг·сут), при средней – от 120 до 140 г О/(кг·сут), при высокой – от 350 до 370 г О/(кг·сут). При использовании разных реагентов для коррекции рН не было замечено существенных отличий в результатах. Скорость утилизации загрязнений при коррекции рН гидрокарбонатом натрия прямо пропорционально зависит от нагрузки по органическим веще-

ствам, рН на 5 сутки во всех биореакторах близок к 7,0. Аммиачную воду можно использовать для коррекции рН в области высоких нагрузок по органическим загрязнителям. При использовании гидроксида натрия повышение нагрузки по органическим веществам привело к снижению удельной скорости деструкции и сдвигу рН в кислую область из-за запаздывания фазы кислотогенеза.

Скорость накопления аммонийного азота в биореакторах, в которых в качестве реагента для коррекции рН использовали гидрокарбонат натрия, была максимальной и составляла от 0,7 до 1,1 г NH_4^+ /(кг·сут) на первый день после внесения подпитки, далее концентрация аммонийного азота резко снижалась. Это свидетельствует об активном процессе разложения белков в первые сутки, потреблении органических кислот, увеличении рН и поэтому – переходе ионов аммония из растворенного состояния в газообразное. Менее выражено те же процессы протекали и в остальных биореакторах.

При эксплуатации биореакторов при низкой нагрузке (менее 0,5 кг ХПК/(м³)) и без вмешательства в рН жидкости наблюдали очень активное газообразование во всех пробирках с лактозой как источником углерода, а на средах с уксусной кислотой газообразование практически не наблюдалось (менее 10% случаев). Это свидетельствует об активном протекании стадия кислотогенеза, тогда как метаногенез подавлен.

В результате высева содержимого биореакторов через 1 сут после внесения подпитки в трех вариантах нагрузки и с тремя разными вариантами коррекции рН на средах с лактозой наблюдалось более активное газообразование, чем на средах с уксусной кислотой (таблица). Активность метаногенов больше при избыточной нагрузке, а активность утилизации лактозы до газа максимальна при рН 7,0 и при недостаточной нагрузке. Стадия метаногенеза стала протекать более бурно по сравнению с вариантом с низкой нагрузкой, выбор реагента для регулирования рН оказывал незначительное влияние.

В результате высева на 7 и на 14 сутки после внесения подпитки на средах с лактозой наблюдалось активное газообразование, на средах с уксусной кислотой газообразование отсутствовало, что оценили как подавление стадии метаногенеза.

Показано, что увеличение нагрузки по органическим веществам приводит к пропорциональному увеличению скорости утилизации их микроорганизмами в составе гранул активного ила. Режим подачи реагента для регулирования рН должен быть согласован с режимом подачи сточной воды и ее загрязненностью.

**Таблица – Результаты высева надилловой жидкости из биореакторов
в объем плотных сред**

Условия		Газообразование на среде с лактозой		Газообразование на среде с уксусной кислотой	
		pH 6,0±0,1	pH 7,0±0,1	pH 6,0±0,1	pH 7,0±0,1
Реагент для коррекции pH	Нагрузка, кг О/м ³				
NaHCO ₃	4	+	+	–	–
	8	–	+	–	+/-
	16	–	+	–	+
NH ₄ OH	4	+	+	–	–
	8	–	+	–	+/-
	16	–	+	+	+
NaOH	4	+	+	–	+
	8	–	+	–	–
	16	+/-	+/-	+	+

Для протекания стадии метаногенеза, обеспечивающей выведение органических загрязнителей из очищаемой воды, предпочтительно поддержание средних и высоких нагрузок по органическим веществам. Предложенный метод оценки биохимической активности, основанный на глубинном посеве надилловой жидкости из биореактора в объем плотных питательных сред, может быть использован для оценки протекания ключевых стадий утилизации органических загрязнителей в анаэробных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1 Маркевич, Р. М. Биотехнологическая переработка промышленных отходов. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 02 01 «Биотехнология» спец. 1-48 02 01 02 «Технология ферментов, витаминов и продуктов брожения» / Р. М. Маркевич, И. А. Гребенчикова, М. В. Рымовская. – Минск: БГТУ, 2019. – 153 с.

С.С. Смирнова, магистрант;
Т.М. Шачек, канд. техн. наук, доц.;
Л. Ю. Осмоловская, инж.
(БГТУ, г. Минск)

ВЫБОР КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ГЛУТАМАТА НАТРИЯ ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для определения глутамата натрия существуют множество разнообразных методов. Наиболее простым и доступным является фотометрический метод, который основан на измерении поглощения излучения в видимой области спектра хелатным комплексом глутамата с ионами меди.

В иностранных источниках литературы имеется информация о возможности применения фотометрического метода для определения глутамата натрия с использованием в качестве комплексообразователя – нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) [1]. Однако, применение данного реактива невозможно в следствие его отсутствия в ассортиментном перечне товаров большинства специализированных торговых организаций Республики Беларусь. В качестве альтернативы нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) возможно применение сульфата меди (CuSO_4), который использовали учёные Y.A. Gawargious, AmirBesada, M.E.M. Hassouna (Национальный научно-исследовательский центр, Египет) для комплексонометрического определения глутаминовой кислоты (в смеси аминокислот) титриметрическим методом [2].

Учитывая вышесказанное целью данной работы является оценка возможности применения сульфата меди в качестве комплексообразователя при определении глутамата натрия оптическим методом с выбором оптимальной концентрации в заданном диапазоне градуировочной шкалы. Объектами исследования в данной работе являлись: пищевая добавка глутамат натрия Е621; растворы сульфата меди с концентрацией 0,01, 0,015, 0,02 М. Учитывая пределы регламентирования глутамата натрия в пищевых продуктах – не более 10 г/кг продукта [3], а также предварительные вычисления ориентировочного содержания аналитов рабочих растворах (с учётом предполагаемой схемы подготовки проб продукции – экстракция, фильтрование, добавление буферного раствора) была выбрана градуировочная шкала растворов глутамата натрия – 0,0005, 0,005, 0,01, 0,02, 0,025 М.

Приготовление градуировочных растворов осуществлялось путём последовательного разбавления исходного основного раствора с концентрацией равной 0,1 М, приготовленного из пищевой добавки

глутамата натрия (содержание основного вещества не менее 99,9 %).

Алгоритм приготовления растворов для анализа включал:

- отбор аликвоты – 4 см³;
- добавление буферного раствора – 10 см³;
- добавление раствора комплексообразователя – 4 см³;
- выдержка растворов – 30 минут.

Для обеспечения полноты протекания реакции комплексообразования глутамата натрия с ионами меди (рН = 10[1]) применяли боратный буфер, приготовленный согласно спецификации[4]. Измерения оптической плотности анализируемых растворов осуществляли на фотометре КФК-3 при максимальной абсорбции излучения образующим комплексным соединением – 621 нм[1].

Результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований, представлены в таблице.

Таблица – Результаты измерения оптической плотности в градуировочных растворах

Концентрация аналита, моль/дм ³	Концентрация р-ра CuSO ₄ , моль/дм ³		
	0,01	0,015	0,02
	Оптическая плотность, Б		
0,0005	0,059	0,159	0,163
0,005	0,075	0,125	0,178
0,01	0,088	0,145	0,196
0,02	0,118	0,171	0,217
0,025	0,127	0,174	0,228
Коэффициент корреляции, R ²	0,994	0,458	0,986

Из данных таблицы следует, что линейность полученных градуировочных зависимостей была доказана только для двух концентраций изучаемого комплексообразователя – 0,01 и 0,02 М. Однако визуальный контроль анализируемых градуировочных растворов свидетельствовал о их полной прозрачности только в случае использования в качестве комплексообразователя раствора CuSO₄ с концентрацией 0,01 М. В растворах же приготовленных с добавлением CuSO₄ 0,015 и 0,02 М наблюдалось выпадение осадков различной интенсивности, что свидетельствует о невозможности их применения для получения достоверных результатов количественного анализа.

Таким образом, для дальнейших исследований при определении глутамата натрия в различных пробах пищевых продуктов целесообразно использовать градуировочную шкалу, полученную с использованием 0,01 М раствора-комплексообразователя CuSO₄ (рисунок 1)

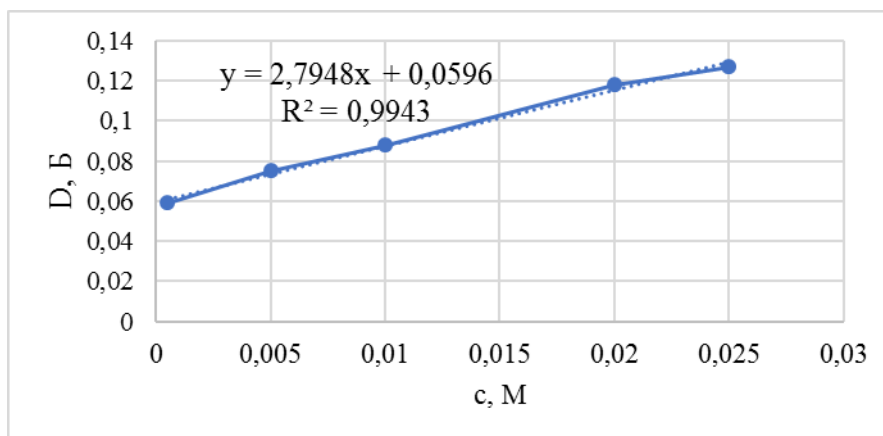


Рисунок 1 – График градуировочной зависимости

На основании проведенных экспериментальных исследований было подтверждено следующее: CuSO_4 является альтернативой $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в качестве комплексообразователя при определении глутамата натрия оптическим методом; для обеспечения протекания реакции-комплексообразования и прозрачности растворов выбранной градуировочной шкалы оптимальной концентрацией CuSO_4 является 0,01 М.

ЛИТЕРАТУРА

1. Marlina, D. Monosodium Glutamate Analysis in Meatballs Soup / D. Marlina, A. Amran, A. Ulianas // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: The 2nd International Conference on Mathematics, Science, Education and Technology 5–6 October 2017. – Vol. 335. – Padang, West Sumatera, Indonesia, 2017. – P. 50–57.
2. Gawargious, Y.A. Microdetermination of α -Amino-acids by Direct Titration with Copper(II) Sulphate Solution / Y.A Gawargious, Amir Besada, M. E. M. Hassouna. – Dokki, Cairo, A.R.E: Microanalytical Chemistry Unit, National Research Centre, 1974. – 6 p.
3. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств: ТР ТС 029/2012. – Введ. 01.07.2013. – Комиссия Таможенного союза, 2013. – 428 с.
4. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов: ГОСТ 4919.2–77. – Введ. 01.01.1978. – Минск: Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 1992. – 16 с.

И.А. Гребенчикова, канд. техн. наук, доц.;
Р.М. Маркевич, канд. хим. наук, доц.;
М.В. Рымовская, канд. техн. наук, доц.;
О.В. Нестер, инж.; А.А. Масехнович, асп. (БГТУ, г. Минск);
Л.Д. Русак, нач. участка ЛОС
(ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин»)

АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ ПРИКРЕПЛЕННОГО И СВОБОДНОПЛАВАЮЩЕГО АКТИВНОГО ИЛА В ПРОЦЕССЕ ЗАПУСКА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

На ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» предусмотрена двухступенчатая биологическая очистка производственных сточных вод с применением биопленочных реакторов с подвижным слоем носителя (Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR)), в качестве которого используют структурированные полимерные кольца. Согласно принятой технологии первая ступень очистки (MBBR-1) должна обеспечивать устойчивость биосистемы к высоким нагрузкам, колебаниям входных параметров и другим неблагоприятным факторам, и здесь функционирует главным образом биомасса, удерживаемая носителем. На второй ступени (MBBR-2) реализуется технология IFAS-MBBR, когда в биореакторе развивается как прикрепленная, сглаживающая залповые поступления сточных вод, так и свободноплавающая биомасса, активно осуществляющая биологическую очистку. На стадии запуска очистных сооружений должны быть созданы условия для наращивания на носителе оптимального для данной нагрузки количества биомассы, а также формирования свободноплавающего активного ила (АИ).

Целью исследования являлся анализ формирования прикрепленного и свободноплавающего активного ила в процессе запуска сооружений биологической очистки сточных вод.

Объектом исследования являлись иловые смеси, отобранные на разных стадиях очистки, а также элементы носителей биомассы из биореакторов первой и второй ступеней.

Пробы предоставлялись с января по май 2022 г. В пробах определяли концентрации АИ по объему и по массе (доза ила), иловый индекс [1]. Гидробиологический анализ АИ включал визуальное исследование ила и оценку состояния хлопка, определение видового состава биоценоза, классификацию организмов АИ по индикаторным группам, выявление характерных особенностей биоценоза [1, 2].

На протяжении всего периода исследований отмечалось негативное влияние перегрузки АИ по органическим веществам, свиде-

тельством чего являлся неприятный, часто гнилостный запах иловых смесей как из МВВР-1, так и из МВВР-2. В то же время перенаправление всего потока циркуляционного ила только в МВВР-2 и, как следствие, снижение нагрузки на ил привело к тому, что в данном биореакторе гнилостный запах сменился на землистый, характерный для здорового АИ очистных сооружений.

Показано, что наличие в иловых суспензиях обоих биореакторов большого количества не связанных с хлопками ила мелких включений, зооглейных образований, нитчатых бактерий с чрезвычайно тонкими нитями приводило к значительным проблемам при их фильтрации.

Из-за худшей структуры хлопков и более высокого содержания взвешенной бактериальной массы отмечена более высокая мутность иловой воды из МВВР-1 в сравнении с таковой из МВВР-2. В структуре хлопков ила, а также в суспензии постоянно присутствовали кристаллы неорганических веществ, в связи с чем выявлена высокая зольность иловой массы.

Биоценоз АИ, находящегося в свободном состоянии, отличался небольшим видовым разнообразием простейших и многоклеточных организмов (за период исследований всего встречено около 15–17 видов). В пробах иловой суспензии в разное время выявлены мелкие жгутиконосцы и амёбы (род не определен), свободноплавающие инфузории (*Trochilia minuta*, *Dexiotricha* sp., *Paramecium* sp., *Trachelophyllum pusillum* и др.), сосущие инфузории (*Tokophrya* sp.), кругоресничные инфузории (*Opercularia* sp., *Opercularia microdiscum*, *Vorticella* sp. (предположительно *V. microstoma*), *Carchesium* sp., *Zoothamnium* sp. и др.), а также многоклеточные организмы – коловратки *Rotaria* sp., нематоды. Практически все виды, присутствовавшие в биоценозе, устойчивы к высокой загрязненности среды, недостатку кислорода. В ряде проб отмечены низкое видовое разнообразие и невысокая численность организмов-фильтраторов (кругоресничных инфузорий, коловраток, свободноплавающих инфузорий), что способствовало массовому развитию бактерий, не связанных с хлопками ила.

В иле постоянно встречались 3–4 вида нитчатых бактерий, отмечено хроническое нитчатое вспухание, вызываемое двумя из них. Периодически фиксировалось зооглейное вспухание ила, вызываемое бактериями, образующими сильно разветвленные структуры (рис. 1).

Установлено, что существенные колебания значений показателей БПК₅, ХПК поступающих на очистку сточных вод, изменение количества вносимых биогенных элементов в виде мочевины и диаммонийфосфата, степени рециркуляции иловой смеси, перенаправление потоков циркулирующего ила и т. п. приводили к нестабильности

биоценоза АИ и пребыванию его в состоянии хронического стресса, что негативно сказывалось на его количественном и качественном составе, вплоть до временного исчезновения большинства видов.

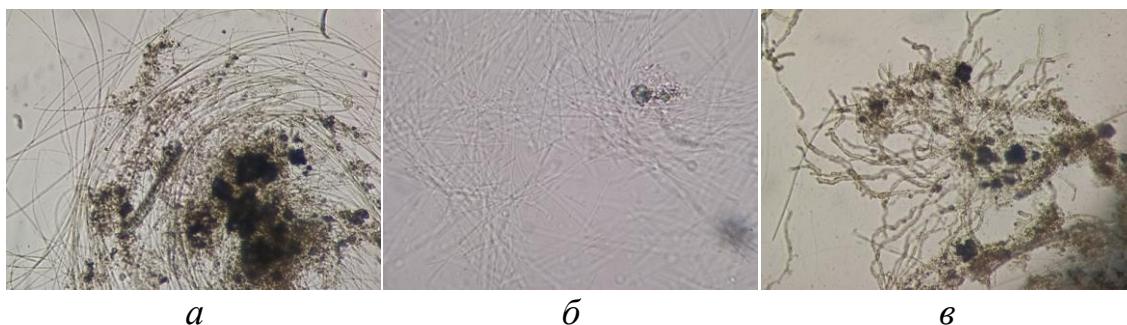


Рисунок 1 – Нитчатые бактерии (*а, б*) и зооглеи (*в*) в АИ (*а, в* – $\times 100$, *б* – $\times 400$)

Доза свободноплавающего ила по массе за весь период наблюдений имела стойкую тенденцию к уменьшению (с 4,8 до 2,0 г/дм³) в МВВР-1 и оставалась более стабильной в МВВР-2 (в среднем около 4,0 г/дм³). Значения илового индекса для обоих биореакторов возрастали в период с января по март и достигли величин 380–415 см³/г. Однако к апрелю–маю иловый индекс значительно снизился (до 60–125 см³/г), что для МВВР-1 можно связать со снижением дозы ила, а для МВВР-2 – с ростом минерализации биомассы при достаточно высокой дозе ила (4,0–5,1 г/дм³).

Биомасса, извлеченная из носителя (рис. 2, *а*), имела достаточно рыхлую структуру, больше сходную с хлопками ила высокого возраста, чем с биопленкой (как правило, значительно более плотной и сложно диспергируемой).

Биоценоз, формирующийся на носителе, по составу организмов был идентичен таковому в объеме иловой смеси. Образованию агломератов прикрепленной биомассы в большой степени способствовали нитчатые бактерии за счет формирования «каркаса» для бактериальных скоплений (рис. 2, *б*). Подобная роль отмечена также для стеблей кругоресничных инфузорий (рис. 2, *в*).

Биомасса на носителе в основном находилась в пустотах его элементов и достаточно легко извлекалась оттуда при механическом воздействии. В то же время на внешней стороне элементов носителя биомасса практически отсутствовала, что связано с ее удалением при контакте элементов носителя друг с другом (ударами и трением) под воздействием потоков жидкости и воздуха (рис. 3).

На носителе отмечено значительное количество минеральных отложений, прочно связанных с его поверхностью. Неорганические соединения входили также в структуру агломератов биомассы, что приводило к росту ее зольности. Всего на носителе, включая биомассу и неорганические вещества, в МВВР-1 удерживалось в среднем

0,65 г/г, что в 2,6 раза больше, чем в МВВР-2 (среднее значение 0,25 г/г). Однако носитель в МВВР-1 удерживал гораздо больше неорганических веществ и меньше биомассы, что снижало его вклад в биохимические процессы очистки сточных вод.

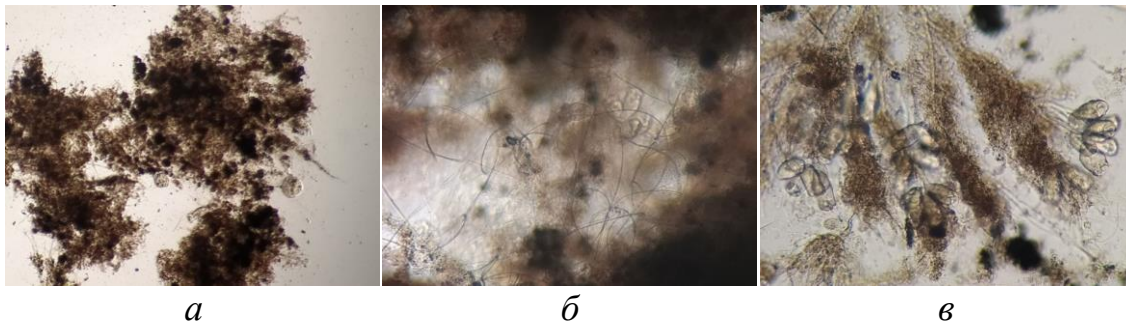


Рисунок 2 – Биомасса, снятая с элементов носителя МВВР-1 (а); нитчатые бактерии, МВВР-2 (б) и стебли кругоресничных инфузорий, МВВР-1 (в) в структуре прикрепленной биомассы, ×100

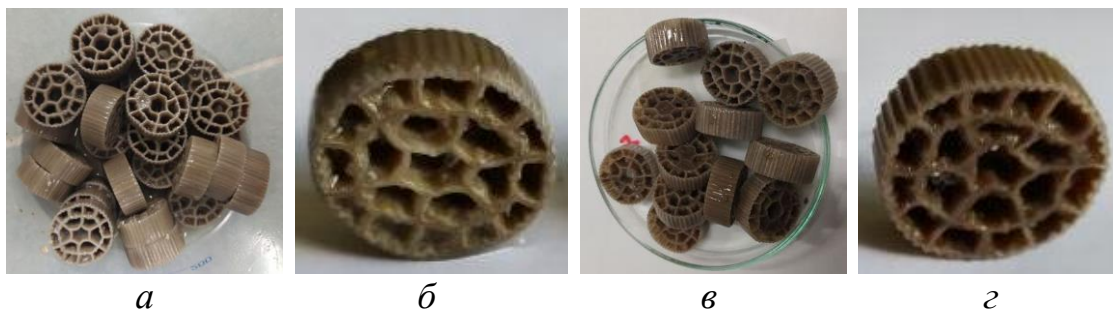


Рисунок 3 – Элементы носителя с биопленкой: а, б – МВВР-1; в, з – МВВР-2

На основании анализа полученных результатов можно сделать заключение, что для формирования эффективно функционирующих биоценозов свободноплавающего и прикрепленного АИ необходимы сглаживание резких колебаний нагрузки на ил, более равномерное внесение биогенной подпитки, выявление и по возможности устранение источника высокой минерализации иловой массы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркевич, Р. М. Методическое руководство по контролю процесса биологической очистки сточных вод: учеб.-метод. пособие для студентов спец. 1-57 01 03 «Биоэкология» / Р. М. Маркевич [и др.]. – Минск: БГТУ, 2009. – 161 с.

2. Фауна аэротенков : (атлас) / А.А Айсаев [и др.]; отв. ред. Л.А. Кутикова. – Л. : Наука, Ленингр. отделение, 1984. – 264 с.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА

В процессе производства минерального удобрения – карбамида, возникает множество угроз безопасности. Помимо опасностей при производстве, сам карбамид, в соответствии с Постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь № 76 от 30.06.2009 «Об утверждении классов опасности загрязняющих веществ в атмосферном воздухе и установлении порядка отнесения загрязняющих веществ к определенным классам опасности загрязняющих веществ» [1], по степени воздействия на организм относится к умеренно опасным веществам (3 класс опасности).

У человека воздействие карбамида вызывает раздражения кожи (некроз), а также слизистых оболочек глаз и верхних дыхательных путей. При нарушении правил применения карбамид может быть опасен и привести к загрязнению окружающей среды.

Несмотря на важное значение применения карбамида для растений, избыток удобрения может быть небезопасен, так как в его составе содержится биурет – токсичное вещество. Оно всасывается растением медленно (скорость поглощения биурета на несколько порядков меньше, чем скорость поглощения мочевины). Биурет сохраняется в исходном виде длительное время, так как растения не имеют специализированных ферментов для его расщепления. Например, в листьях апельсина после обработки карбамидом, биурет может сохраняться даже через 8 мес. после опрыскивания [2]. Также для биурета характерен эффект кумуляции: при повторном внесении минеральных удобрений, даже с относительно невысоким содержанием биурета, его концентрация в растениях может оказаться высокой.

Минеральные удобрения предназначены для повышения качества и количества урожая, поэтому важно минимизировать риск негативного воздействия и гибели растений на этапах процесса производства. В связи с этим цель работы – оценить содержание биурета в карбамиде, выпускаемом на одном из промышленных предприятий, и провести статистическую обработку данных. В процессе промышленного производства аналитические лаборатории предприятия осуществляют непрерывный контроль за содержанием биурета в карбамиде по методу, описанному в п. 7.5.2 (определение массовой доли биурета со смешанным раствором) ГОСТ 2081–2010 «Карбамид. Технические условия».

Согласно требований вышеуказанного ТНПА, при содержании биурета в карбамиде менее 1,4%, соединение не будет оказывать губительного эффекта для растений.

Основная цель статистических методов контроля качества – выявление проблем, подлежащих первоочередному решению, на основе контроля действующих процесса, сбора, обработки и анализа полученных фактов для последующего улучшения качества процесса.

Статистические методы позволяют вовремя выявить и отобразить проблемы, установить основные факторы, с которых нужно начинать действовать, и распределить усилия с целью эффективного разрешения этих проблем. Одной из основных целей применения статистических методов является предотвращение выпуска несоответствующей продукции. Завершающим этапом статистической обработки данных является графическое их представление и анализ. Временной график изменения показателя качества во времени – является отображением исследуемой характеристики за определенный период.

Результаты исследований около 300 исследований биурета в карбамиде представлены на временных графиках (рис. 1 и рис. 2).

Исходя из данных рис. 1 и 2 видно, что содержание биурета в карбамиде не превышает верхнего допустимого предела и было значительно меньше 1,4 % (ГОСТ 2081).

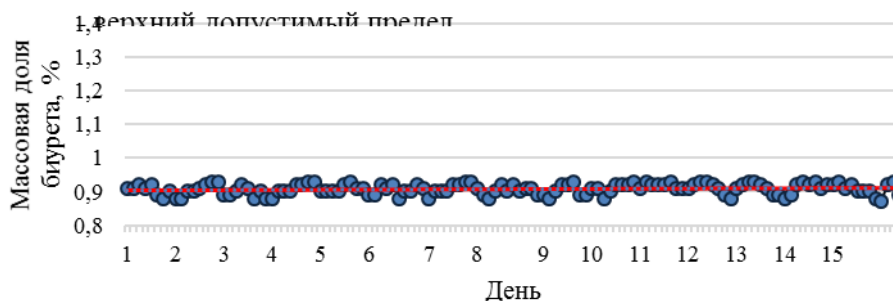


Рисунок 1 – График изменения массовой доли биурета во времени



Рисунок 2 – График изменения массовой доли биурета во времени

Можно заметить, что значение исследуемого показателя незначительно варьируется в промежутке от 0,8 % до 1 %. Разность между максимальным и минимальным значениями, полученными в аналитической лаборатории за рассматриваемый промежуток времени составила 0,11 %. Что свидетельствует о способности предприятия выпускать карбамид со стабильным показателем качества, не превышающим норму, и позволяет гарантировать потребителям отсутствие рисков отравления растений биуретом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Об утверждении классов опасности загрязняющих веществ в атмосферном воздухе и установлении порядка отнесения загрязняющих веществ к определенным классам опасности загрязняющих веществ: постановление Министерства здравоохранения Респ. Беларусь, 30 июня 2009 г., № 76 // Класс опасности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://belzakon.net/Законодательство/Постановление_Министерства_здравоохранения_РБ/2009/64694. – Дата доступа: 18.01.2023.

2. Гончаров, А. Биурет карбамида, чего бояться? [Электронный ресурс]. – 2021. – Режим доступа: <https://infoindustria.com.ua/biuret-karbamida-chego-boyatsya/>. – Дата доступа: 18.01.2023.

УДК 577.21

Я.Л. Страх, ассист.;

О.С. Игнатовец, канд. биол. наук, доц. (БГТУ, г. Минск).

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАРКЕРЫ В ГЕНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ДИКОРАСТУЩИХ РАСТЕНИЙ

В настоящее время молекулярные маркеры имеют широкий спектр применения в различных областях генетических исследований. Их использование расширяет возможности оценки различных признаков, улучшают понимание отношений между видами и позволяют обеспечить более точную таксономическую классификацию и генетическую архитектуру растений. С их помощью составлены подробные молекулярные карты генома человека, многих растений и животных, на которые нанесены важнейшие гены, определяющие ключевые свойства данных организмов (морфологические признаки, рост и развитие, резистентность к заболеваниям и др.).

Молекулярные маркеры широко используются в популяционной генетике, сравнительной генетике и геномике, в филогенетических исследованиях. Кроме всего перечисленного, данный вид исследова-

ний может использоваться в целях сохранения растений. Для Республики Беларусь данная задача является достаточно актуальной под угрозой исчезновения различной степени 199 видов растений [1].

Морошка приземистая (*Rubus chamaemorus* L., семейство Розоцветные) – многолетнее невысокое травянистое растение, произрастающее преимущественно в северных и арктических районах европейской части. В Беларуси вид является редким и относится ко II категории охраны. С целью сохранения биогеноценозов и дальнейшей возможности пополнения ресурсной базы сырьем с высоким биологическим потенциалом для пищевой, фармацевтической и косметической промышленности существует острая необходимость в анализе внутри- и межпопуляционного разнообразия морошки приземистой, произрастающей в стране.

Для оценки состояния популяций могут использоваться маркеры с известной локализацией (в определенной хромосоме или участке хромосомы, или вблизи конкретного гена) и маркеры, о локализации которых ничего не известно (мультилокусные маркеры). Оба варианта находят свое применение в популяционной генетике.

Среди высокого разнообразия маркеров рассмотрим те, что нашли применение в молекулярно-генетическом анализе видов рода *Rubus*. С этой целью применяют различные типы ДНК-маркеров – от ставших уже классическими AFLP, SSR, SCAR до новейших маркеров, основанных на методах секвенирования нового поколения (NGS – next generation sequencing).

RAPD (random amplification of polymorphic DNA – случайно амплифицированная полиморфная ДНК). Поскольку работа с RAPD-маркерами не требует информации о нуклеотидных последовательностях, практически у всех культур, это были первые из применяемых ПЦР-маркеров. Наиболее активно их привлекали для генотипирования и уточнения родословных селекционных сортов растений рода *Rubus*, также использовались для дикорастущих особей. Однако в настоящее время существует мнение, что метод RAPD-анализа отличается нестабильностью и слабой воспроизводимостью результатов, поэтому на современном этапе предпочтение отдается другим типам маркеров.

AFLP (amplified fragment length polymorphism – полиморфизм длины амплифицированных фрагментов). Высокополиморфные AFLP-маркеры часто привлекались в исследования генетического разнообразия представителей рода *Rubus*. На основании результатов AFLP-анализа удавалось отделить дикорастущие образцы *R. idaeus* от сортов малины обыкновенной [2], изучать внутривидовую

генетическую изменчивость европейских видов *R. armeniacus* Focke и *R. bifrons* Vest., сделали вывод о том, что уровень полиморфизма зависит прежде всего от типа размножения растений (апомиксис или половое размножение).

Маркеры, основанные на микросателлитных повторах. Для выявления полиморфизма микросателлитных локусов наиболее часто используют SSR- и ISSR-маркеры (SSR, simple sequence repeats – простые повторяющиеся последовательности; ISSR, inter simple sequence repeats – межмикросателлитные последовательности). В настоящее время праймеры для SSR-анализа разрабатывают на основе информации о фланкирующих микросателлитных повторах участка. Для этого проводят поиск повторов в известных последовательностях или в сиквенсах, полученных в экспериментальных исследованиях. Область применения SSR-маркеров так же связана с изучением генетического разнообразия дикорастущих популяций разных видов. Среди маркеров основанных на микросателлитных повторах преимуществом ISSR-маркеров является то, что для их разработки не требуется информации о геномных последовательностях у изучаемых объектов и возможно высокоэффективное использование ISSR-маркеров для популяционно-генетического анализа.

Показано, что повторы между простыми последовательностями (ISSR) обеспечивают мощные, быстрые, простые, воспроизводимые и недорогие средства для оценки генетического разнообразия и идентификации близкородственных сортов у многих видов [3]. Следовательно, является целесообразным использование ISSR ПЦР с целью анализа полиморфизма популяций морошки приземистой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Красная книга Республики Беларусь. Растения: редкие и находящиеся под угрозой исчезновения виды дикорастущих растения / Мин.природ.ресур. и охр. окр. среды РБ, Нац.академ.наук Беларуси; редкол.: И.М. Качановский [и др.]. – Минск: Беларуск. энцыкл. ім. П. Броўкі, 2015. – 448 с.
2. Miyashita, T. Assessment of genetic relationships among cultivated and wild *Rubus* accessions using AFLP-markers / T. Miyashita, H. Kunitake, N. Yotsukura, Y. Hoshino // *Sci. Hortic.* – 2015, vol. 193. – p. 165 – 173.
3. Gonzalez, A. Development of DNA markers (ISSRs) in mango / A. Gonzalez, A. Coulson, R. Brettell // *Acta Horticulturae.* – 2002, vol. 575. – p. 139 – 143.

С.А. Богданова, канд. хим. наук, проф.;
Ю.А. Шигабиева, канд. хим. наук, доц.;
А.А. Князев, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой (КНИТУ, г. Казань);
Л.Н. Залялютдинова, д-р мед. наук, проф., (КГМУ, г. Казань)

РАЗРАБОТКА ЛЕЧЕБНО-КОСМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ С КОМПЛЕКСАМИ МЕТИОНИНА И ЭССЕНЦИАЛЬНЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Актуальным направлением в области разработки новых лечебно-косметических и лекарственных систем является модификация биологически активных соединений. Аминокислоты служат основными строительными блоками белков и азотистыми скелетами нейротрансмиттеров и гормонов [1]. Микроэлементы также важны для функций клетки на биологическом, химическом и молекулярном уровнях. Однако в состоянии дефицита они могут стимулировать альтернативные пути и вносить вклад в патогенез различных заболеваний [2]. Особый интерес представляют кобальт, медь и литий вследствие их способности к образованию координационных соединений и многообразия фармакологических свойств [3].

Цель данной работы заключается в разработке и исследовании систем лечебно-косметического назначения с металлокомплексами аминокислот.

Комплексы метионина и эссенциальных микроэлементов синтезировали в лаборатории координационных соединений ФГАОУ ВО «К(П)ФУ» под руководством зав. лабораторией Штырлина В.Г. Их антимикотическую и антибактериальную активность исследовали на тест-культурах патогенной и условно-патогенной микрофлоры: музейных штаммах: *Staphylococcus aureus* (ATCC 29213), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Bacillus cereus* и *Candida albicans* (ATCC 885-653) методом лунок [4]. Антиоксидантная активность водных растворов синтезированных соединений измеряли фосфомолибденовым методом.

Нами разработаны рецептуры лечебно-косметических композиций – лосьонов, шампуней и полимерных гелей с добавлением комплексов метионина с литием, кобальтом и медью. Смачивающую способность лосьонов противовоспалительного действия исследовали методом сидящей капли на катетометре КМ-8, снабженном микрометрической насадкой. В качестве подложек применяли поверхности политетрафторэтилена и желатина, моделирующей поверхность кожного покрова.

Пенообразующая способность лечебно-косметических шампуней с данными активными компонентами оценивали методом Росс-Майлса при температуре $t=37\pm 2$ °С. Реологические свойства полимерных гелевых композиций измеряли методом ротационной вискозиметрии на приборе «Reotron» в режиме контролируемой скорости сдвига.

В результате исследований было установлено, что металлокомплексы метионина обладают различной антимикробной активностью. 1 %-ные растворы метионината лития проявляли антибактериальные и антимикотические свойства, вызывая задержку роста бактерий и дрожжевых грибов, сопоставимые с эффективностью 2 %-ных растворов протеината серебра («Сиалор»), и в отличие от сиалора, подавляет рост спорообразующих грамположительных почвенных бактерий *Bacillus cereus*, которые вызывают токсикоинфекции у человека. Растворы метионина не влияли на рост исследуемых бактерий и дрожжей.

Фосфомолибденовым методом выявили высокую антиоксидантную активность исследуемых комплексов метионина и микроэлементов, что открывает новые горизонты для их применения в составе систем лечебно-косметического назначения.

Методами сидящей капли и тензиометрии установили, что лосьоны с металлокомплексами метионина обладают смачивающей способностью и поверхностной активностью.

Наибольшими значениями краевого угла смачивания обладает лосьон с добавкой комплекса метионина с медью на поверхности желатина, характеризующийся дополнительно гидратантным действием. Это свидетельствует о полифункциональности разработанной лечебно-косметической композиции.

Важной частью работы явилось исследование влияния добавления метионината лития, кобальта и меди на свойства пены шампуней методом Росс-Майлса. Установили, что содержание 1 % масс. этих активных компонентов приводит к увеличению пенообразующей способности базовой композиции примерно в 1,5 раза. Это может свидетельствовать о проявлении ими поверхностной активности.

Реологические исследования показали, что полимерные лечебно-косметические гели с аминокислотными комплексами лития, кобальта и меди являются неньютоновскими тиксотропными жидкостями. Введение данных биологически-активных добавок приводит к незначительному снижению основных структурно-механических характеристик – вязкости и предела текучести, что способствует лучшему распределению гелевых композиций по поверхности кожи при нанесении, а также лучшей биодоступности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Северин, Е.С. Биологическая химия / Е.С. Северин, Т.Л. Алейникова, Е.В. Осипов. – М.: Медицинское информационное агентство, 2008. – 364 с.
2. A review on role of essential trace elements in health and disease / L. Prashanth [et al.] // J. NTR Univ. Health Sci. – 2015. – N 4. – P. 75-85.
3. Iakovidis, I. Copper and its complexes in medicine: a biochemical approach / I. Iakovidis, I. Delimaris, S.M. Piperakis // Mol. Biol. Int. – 2011. – N 2011.
4. Першин, Г.Н. Методы экспериментальной химиотерапии / Г.Н. Першин. – М.: Медицина, 1971. – 245 с.

УДК 615.322.453.2

Ю.Г. Чернецкая, канд. фарм. наук, доц.;
О.С. Игнатовец, канд. биол. наук, доц.;
В.Н. Леонтьев, канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой биотехнологии
(БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ РАНОЗАЖИВЛЯЮЩЕГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Одним из перспективных направлений в лечении ран является использование сорбентов в форме порошков для наружного применения. Для снижения риска раневой инфекции и оптимального заживления необходимо отсутствие избыточного количества раневого экссудата и его вторичного инфицирования. Кроме того, применение сорбционного дренажа при остром и хроническом воспалении приводит к снижению нагрузки на лимфатическую систему, так как при перевязках вместе с порошком элиминируются фрагменты нежизнеспособных тканей, антигены и белково-клеточные конгломераты.

Лекарственные средства в форме порошков для наружного применения обладают существенными преимуществами. Порошки обладают высокой терапевтической активностью, которая тем выше, чем тоньше измельчен порошок. Нерастворимые вещества в состоянии высокой дисперсности в максимальной степени проявляют адсорбирующее и антисептическое действия.

При обработке раневой поверхности не происходит соприкосновения обрабатываемой зоны с потребительской упаковкой или руками пациента, что позволяет избежать дополнительной контаминации микроорганизмами [1].

В Республике Беларусь зарегистрированы следующие раноза-

живляющие лекарственные средства в форме порошков для наружного применения: «Банеоцин» (активные вещества: полипептидный антибиотик бацитрацин и антибиотик-аминогликозид неомицин) и «Стрептоцид» (активное вещество – антибиотик сульфаниламид) [2].

Многие растения традиционно используются для лечения ран благодаря их высокому потенциалу положительного влияния на процесс заживления ран. Были проанализированы экстракты растений, обладающих ранозаживляющим действием, и установлено, что в них присутствуют различные фитоконпоненты: алкалоиды, гликозиды, углеводы, терпеноиды, дитерпены, сесквитерпены, фитостеролы, фенольные соединения и различные виды белков, дубильные вещества, флавоноиды, сапонины, лигнины, алкалоиды и эфирные масла.

В качестве источников действующих веществ для разработки ранозаживляющего порошка были использованы лекарственные растения, произрастающие в Республике Узбекистан (Ташкентская область, Паркентский район): зверобой продырявленный (*Hypericum perforatum* L.) и бессмертник песчаный (*Helichrysum arenarium* L.). Важнейшими биологически активными веществами травы зверобоя продырявленного являются: нафтодиантроны (гиперицин, псевдогиперицин, гиперфорин, адгиперфорин); флавоноиды (гиперозид, кверцитрин, изокверцитрин, рутин) и катехины, танины [3]. В цветках бессмертника песчаного согласно литературным данным содержатся флаваноны (нарингенин и его гликозиды салипурпозид и прунин), флавоны (апигенин, лютеолин и их гликозиды) и флавонолы (кемпферол, кверцетин и их гликозиды) [4].

Для получения лекарственного средства в форме порошка для наружного применения использовали метод лиофильной сушки. В качестве наполнителя и криопротектора был выбран шестиатомный спирт из группы сахаров – маннит, широко применяемый в качестве вспомогательного вещества в составах лекарственных средств в форме лиофилизированных порошков благодаря способности кристаллизоваться во время замораживания и сохранять структуру лиофилизата в широком диапазоне температур.

В результате проведенных исследований разработана технология получения ранозаживляющего порошка на основе лекарственного растительного сырья, включающая следующие стадии:

- подготовка растительного сырья (контроль качества, измельчение);
- приготовление водно-спиртового извлечения из растительного сырья;
- смешивание водно-спиртового извлечения с наполнителем

(криопротектором);

- розлив во флаконы стеклянные;
- замораживание;
- лиофильная сушка;
- упаковка и маркировка готового продукта.

Контроль качества используемого растительного сырья проводили по следующим показателям: «Подлинность», «Потеря в массе при высушивании», «Общая зола», «Количественное определение». В таблице представлены результаты анализа образцов цветков бессмертника песчаного и травы зверобоя.

Установлено соответствие исследуемого растительного сырья требованиям Государственной Фармакопеи Республики Беларусь [5].

Таблица – Результаты анализа образцов цветков бессмертника песчаного и травы зверобоя

Наименование показателей	Допустимые пределы		Методы контроля	Результаты испытаний	
	цветки бессмертника песчаного	трава зверобоя		цветки бессмертника песчаного	трава зверобоя
Подлинность А. Внешние признаки В. Микроскопия	ГФ РБ II, т. 2, с. 316	ГФ РБ II, т. 2, с. 346	ГФ РБ II, т.1, 2.8.3	соответствует	соответствует
Потеря в массе при высушивании	не более 12%	не более 13%	ГФ РБ II, т.1, 2.2.32	0,08%	0,06%
Зола	не более 8%		ГФ РБ II, т.1, 2.4.16	7,23%	7,20%
Количественное определение флавоноидов	не менее 2,5 % в пересчете на рутин	не менее 1,5 % в пересчете на рутин	ГФ РБ II, т.1, 2.2.25	6,65%	4,55%

Водно-спиртовое извлечение из цветков бессмертника песчаного и травы зверобоя получали с использованием 70 %-ного этилового спирта (соотношение сырье:экстрагент – 1:30) при температуре 65–70 °С в течение 30 мин. Проводили отжим и фильтрацию полученного извлечения.

К водно-спиртовому извлечению добавляли маннит в количестве 10%, тщательно перемешивали и разливали в стеклянные флаконы. Замораживание полученной смеси проводили в морозильной камере при температуре (-18 ± 2) °С. Лиофилизацию осуществляли на уста-

новке ScanVacCoolSafe 100-9 PRO (LaboGene, Дания) при температуре $(-100 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение (18 ± 2) часов.

После окончания процесса флаконы с порошком извлекали из камеры установки лиофильной сушки и укупоривали пробками резиновыми. Полученный лиофилизат представляет собой порошок с желтоватым оттенком, содержание влаги – 0,05%.

В результате проведенных исследований разработана технология и получены образцы порошка для наружного применения на основе лекарственного растительного сырья (цветков бессмертника песчаного и травы зверобоя), перспективного для дальнейших исследований и применения в качестве ранозаживляющего средства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранозаживляющее средство на основе мальтодекстрина / Д.В. Компанцев [и др.] // Науч. вед. БелГУ. Сер. Медицина. Фармация. – 2017. - № 5 (254). С. 113-122.

2. Реестры УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении». [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.rceth.by//Refbank/reestr_lekarstvennih_sredstv/results. – Дата доступа: 18.01.2023.

3. Овсепян В., Казарян А. Антигрибные свойства зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum* L.) // Sciences of Europe. 2019. – № 39. – С. 7–10.

4. К вопросу об изосалипурпозиде-стандарте в контроле сырья и фито препаратов из бессмертника песчаного/ Литвиненко В.И. [и др.] // Фармаком. 2016. – № 3 – С. 34–57.

5. Государственная фармакопея Республики Беларусь (ГФ. РБ II): разработана на основе Европейской фармакопеи. В 3 т. Т. 2. Контроль качества вспомогательных веществ и лекарственного растительного сырья / УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении» ; под общ. ред. А. А. Шерякова. – 3-е изд. стер. – Молодечно: Тип. «Победа», 2012. – 472 с.

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИОПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА С КРАСИТЕЛЕМ ФЛУОРЕСЦЕИНОМ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Тераностика – это новое направление в биомедицине, заключающееся в сочетании диагностики и терапевтического воздействия. Флуоресцентные наномаркеры с каждым годом все активнее применяются в медицине для выявления изменений в клетках живого организма и его патологических состояний. Биополимер хитозан может успешно применяться в разработке транспортных систем биологически активных веществ [1]. Краситель флуоресцеин в совокупности с природным поликатионом хитозаном с постепенным изменением их спектральных, фотофизических и кислотно-основных свойств в различных средах представляет собой привлекательную модель для целей тераностики и создания систем ранней диагностики заболеваний.

Цель работы заключалась в изучении межмолекулярных взаимодействий флуоресцеина с хитозаном в водных растворах. Объектами исследования выступали флуоресцеин, относящийся к группе ксантоновых красителей, и природный полисахарид хитозан, проявляющий полиэлектролитные свойства. Для проведения исследований применялся комплекс методов: ИК-спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, спектроскопия УФ и видимой области, динамическое светорассеяние и рН-метрия.

Были изучены фотофизические и спектральные свойства красителя. Ионное состояние данного красителя сильно зависит от рН среды. Раствор флуоресцеина обладает желто-зеленой люминесценцией, имеет эмиссию при 510 нм, что делает его хорошим средством для визуализации процессов в организме человека. В электронном спектре водных растворов флуоресцеина присутствует интенсивная полоса поглощения при длине волны 490 нм. Для изучения межмолекулярных взаимодействий флуоресцеина с хитозаном проводили спектрофотометрические исследования с применением метода изомолярных серий. С добавлением хитозана в спектре поглощения красителя появляется дополнительное плечо при 450 нм. Показано, что при взаимодействии компонентов происходит образование комплексов различного стехиометрического состава. Комплексообразование флуоресцеина с хитозаном можно описать следующей схемой на рисунке 1:

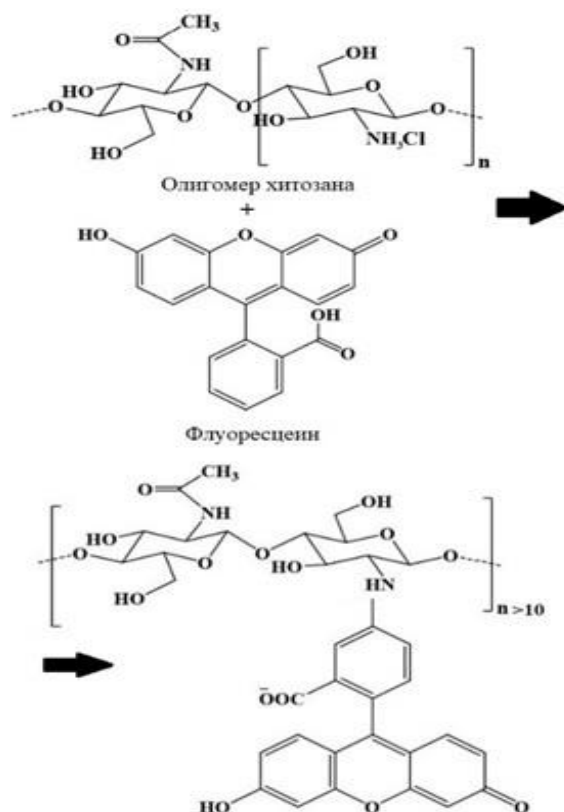


Рисунок 1 – Схема образования комплекса флуоресцеин–хитозан

На следующем этапе работы были изучено влияние хитозана на люминесцентные свойства флуоресцеина. Добавление биополимера ослабляет интенсивность флуоресценции. Эффективная константа связывания флуоресцеина с хитозаном в водной среде, найденная на основе тушения флуоресценции красителя с добавлением полимера [2], была равна 1855 M^{-1} . Степень анизотропии флуоресценции красителя рассчитывали по значениям интенсивности люминесценции при вертикальном и горизонтальном положении поляризаторов излучения в максимуме испускания. Анизотропия флуоресценции красителя увеличивается с ростом концентрации хитозана в системе, что объясняется связыванием красителя макромолекулами полисахарида.

Образование комплекса флуоресцеина с хитозаном подтвердили сравнением ИК-спектров исходных компонентов и продукта их взаимодействия. В ИК-спектре комплекса присутствуют полосы поглощения, характерные для аминогрупп хитозана. Отмечается появление максимума поглощения фенольных гидроксильных групп, которые содержатся в структуре молекулы флуоресцеина.

На основе данных метода динамического светорассеяния показано увеличение размеров частиц в смешанных растворах флуоресцеина и хитозана, а также снижение их дзета-потенциала. Дзета-потенциал комплексов уменьшается с увеличением pH раствора,

вплоть до перезарядки комплексов спустя неделю после получения. С изменением рН среды размер частиц комплекса увеличивается, что подтверждает факт различия адсорбционной емкости красителя и полимера в зависимости от значений водородного показателя [3].

Таблица – Средний размер и величина электрокинетического потенциала частиц хитозана с иммобилизованным флуоресцеином

Вид частицы	Средний размер частиц d, мкм			ξ , мВ		
	после синтеза	через 3 дня	через неделю	после синтеза	через 3 дня	через неделю
ХТЗ без красителя	0,365	0,475	0,244	24,9	8,64	30
ХТЗ с красителем в воде	0,804	0,598	0,657	25,2	15	25,3
ХТЗ с красителем в кислой среде (рН=2)	0,360	0,430	1,549	13,6	13,1	17
ХТЗ с красителем в щелочной среде (рН=7,1)	4.618	1,412	0,708	7,44	1,63	-0,12

Размер частиц можно направленно регулировать путем изменения ионной силы, рН раствора и времени взаимодействия компонентов. Как видно, максимально эффективное связывание флуоресцеина с хитозаном наблюдается при рН от 6,8 до 8, в той области, где молекулы красителя слабо отрицательно заряжены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shilova S. V., Mirgaleev G. M., Varabanov V. P. pH-responsive calcium alginate microspheres modified with chitosan for immobilization of antibiotic cefotaxime // *Polymer Science. Ser. A.* – 2022. V. 64. № 5. – P. 447-455.
2. Власова И. М., Гордеева Ю. А., Власов А. А., Салецкий А. М. Определение констант связывания наномаркеров семейства флуоресцеина с сывороточным альбумином человека // *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия.* – 2012. № 2. – С. 60-64.
3. Carneiro-da-Cunha M. G., Cerqueira M. A., Souza B. W. Teixeira J. A., Vicente A. A. Influence of concentration, ionic strength and pH on zeta potential and mean hydrodynamic diameter of edible polysaccharide solutions envisaged for multilayered films production // *Carbohydrate polymers.* – 2011. T. 85. № 3. – С. 522-528.

УДК 544.016, 543.421/424, 543.442.2

Н. М. Селиванова д-р хим. наук, проф.;

А. И. Галеева канд. хим. наук, доц.;

Ю. Г. Галяметдинов, д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой ФКХ
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань)

БИОСОВМЕСТИМЫЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ХИТОЗАН/МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА: ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ, МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ВЫСВОБОЖДЕНИЕ РИБОФЛАВИНА

В настоящее время для решения ряда практических медицинских задач разрабатываются и применяются системы пролонгированного высвобождения активных лекарственных препаратов. В этом аспекте разработка наноносителей на основе надмолекулярно-организованных лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) представляет большой интерес [1]. Структурное подобие лиомезофаз биологическим мембранам способствует улучшенному релизингу, а регулируемое межслоевое пространство позволяет инкапсулировать широкий спектр биологически активных веществ, как гидрофобной, так и гидрофильной природы [2]. В связи с этим получение новых биосовместимых систем, проявляющих жидкокристаллические свойства, представляет значительный интерес для адресной доставки.

Хитозан является одним из наиболее широко используемых природных биополимеров для биомедицинских применений благодаря его биосовместимости, биоразлагаемости и антибактериальной активности [3]. На сегодняшний день имеется ограниченное количество работ, описывающих ЖК поведение хитозана в органических растворителях. Ранее нами были изучены лиотропные свойства хитозана в растворах уксусной, янтарной и аскорбиновой кислот [4,5]. Целью данной работы было создание биосовместимых систем на основе хитозана и молочной кислоты, исследование жидкокристаллических свойств и межмолекулярных взаимодействий. Влияние надмолекулярной организации на кинетику массопереноса В2 (рибофлавина) оценивали путем анализа трех различных систем: гидрогеля, бинарной и тройной ЛЖК систем.

Объектами исследования являлись хитозан (ММ 108 кДа, степень деацетилирования 95 %), монододециловый эфир тетраэтиленгликоля $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4H$ ($C_{12}EO_4$) (Aldrich), молочная кислота (МК) $C_3H_6O_3$ $C = 80\%$ (Merck). Рибофлавин $C_{17}H_{20}N_4O_6$ (Sigma-Aldrich). Синтез ЛЖК систем осуществлялся по методике [6]. Тип

ЖК-фазы и интервал ее существования определяли с помощью поляризованного микроскопа Olympus BX51, оснащенного системой прецизионного нагрева Linkam. ИК- спектры снимались на приборе Bruker Tensor-27. Высвобождение В2 из исследуемых систем оценивали фотометрически с использованием диффузионной ячейки Франца в качестве трансмембранной модели пассивной диффузии [6].

Методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) оценивали условия растворимости хитозана в растворах молочной кислоты и исследовали ЖК свойства. На рисунке 1 представлены микрофотографии образцов систем, наблюдаемые в поляризованном свете.

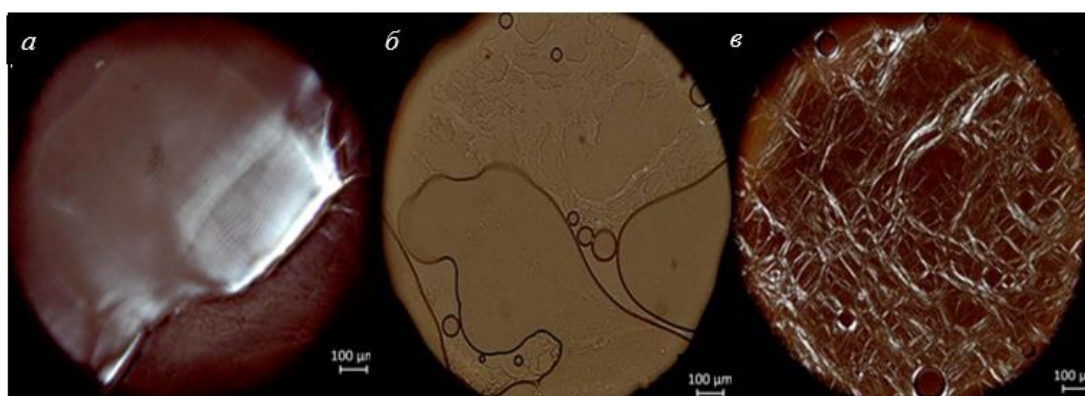


Рисунок 1 – Микрофотографии образцов в поляризованном свете, для образцов систем:

***a* - ХТЗ/МК 15/85 мас. %. ($C_{МК} = 10$ мас. %), *б* - ХТЗ/МК 8/92 мас. %. ($C_{МК} = 2$ мас. %), *в* - $C_{12}EO_4$ /(ХТЗ/МК) 50/50 мас. %.**

Для образцов бинарной системы ХТЗ/МК наблюдаются двулучепреломляющие текстуры (рис. 1*a*), свидетельствующие об образовании ЛЖК. Установлено, что для получения лиотропных мезофаз необходима концентрация МК 10-15 мас. % при содержании хитозана 14-16 мас. %. При низких концентрациях хитозана от 2 мас. % до 13 мас. % и концентрации МК 2-5 мас. % образуются гидрогели. Гидрогели представляют собой изотропную фазу и занимают промежуточное положение между ЖК-фазой и гомогенным раствором. Характерный для ЖК-систем эффект двулучепреломления в гелях в поляризованном свете не наблюдается (рис. 1*б*). ПОМ изображение образца тройной системы $C_{12}EO_4$ /ХТЗ/МК демонстрирует типичную текстуру «Мальтийский крест», характерную для ламеллярной мезофазы (рис. 1*в*). Для оценки молекулярных взаимодействий между компонентами ЛЖК были проанализированы ИК-спектры индивидуального хитозана и многокомпонентных систем (рис. 2). Растворение хитозана в молочной кислоте вносит существенные изменения в ИК-спектр по сравнению с индивидуальным веществом. Широкая полоса в области 2760-

3712 cm^{-1} относится к валентным колебаниям ОН связи. Интенсивная полоса при 1645 cm^{-1} в системе ХТЗ/МК характеризует антисимметричные колебания группы NH_3^+ . В спектре ХТЗ/МК отсутствует полоса 1338 cm^{-1} , отнесенная к симметричным деформационным колебаниям NH_3^+ .

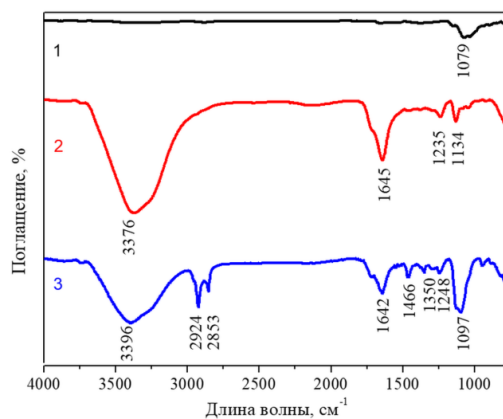
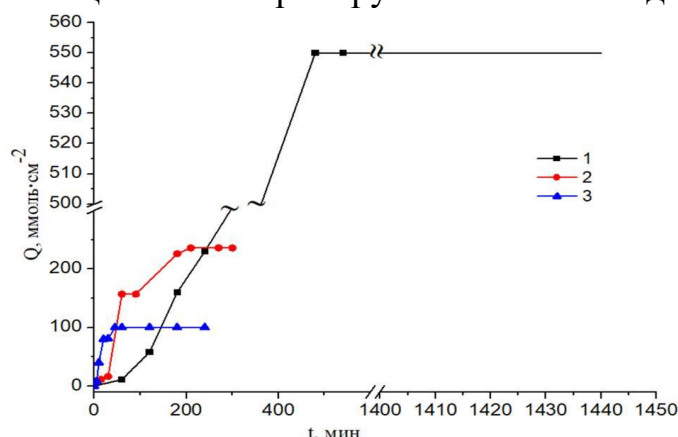


Рисунок 2 – ИК-спектры: 1 - ХТЗ, 2 - ХТЗ/МК 5/95 мас. %., 3 - C_{12}EO_4 /ХТЗ/МК 50/50 мас. %.

Данные изменения свидетельствуют об участии NH_3^+ групп в электростатическом взаимодействии с лактатом. Таким образом, система Хит/ЛА может содержать комплексы в виде ионной пары $[\text{ХТЗ}^+ \cdot \text{СН}_3\text{-СН}(\text{ОН})\text{-СОО}^-]$. В тройной ЛЖК системе наблюдаются сдвиги полос νOH (от 3473 до 3396 cm^{-1}) и νCO (от 1121 до 1097 cm^{-1}) в низкочастотную область в спектре C_{12}EO_4 /ХТЗ/МК по сравнению с C_{12}EO_4 , что свидетельствует о наличии более сильных водородных взаимодействий в системе. Кинетические кривые высвобождения рибофлавина из ЛЖК систем и геля, продиффундировавшего через гидрофобную мембрану, представлены на рис. 3. Для тройной ЛЖК системы C_{12}EO_4 /ХТЗ/МК наблюдается быстрое высвобождение в течение 45 минут. В системе отсутствует индукционный период. Диффузионный выброс начинается сразу после контакта системы с жидкой средой. Гелевая система ХТЗ/МК 5/95% мас. ($\text{C}_{\text{МК}} = 2$ мас. %) демонстрирует более длительное время высвобождения по сравнению с тройной системой. Система достигает своего кинетического плато через 210 минут. Максимальное время релизинга наблюдается для бинарной ЛЖК ХТЗ/МК 15/85 мас. %. Система характеризуется небольшим индукционным периодом в начальной области: всего 7 $\text{ммоль} \cdot \text{см}^{-2}$ рибофлавина выделяется за 58 минут. Полное высвобождение биоактивного вещества происходит за 540 минут. Таким образом, показаны возможности управления процессом высвобождения В2 путем варьирования состава системы и ее надмолекулярной организации. Предлагаемые биосовместимые системы демонстрируют боль-

шой потенциал в качестве систем трансдермальной доставки биологически активных веществ с контролируемым высвобождением.



**Рисунок 3 – Профили высвобождения рибофлавина из систем:
1 - ХТЗ/МК 15/85 мас. %., 2 - ХТЗ/МК 5/95 мас. %.,
3 - C₁₂EO₄/(ХТЗ/МК) 50/50 мас. %.**

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках гос. задания по теме «Мультифункциональные лантаноидсодержащие наноорганизованные гибридные структуры для адресной доставки и контроля метаболизма биологически активных субстанций».

ЛИТЕРАТУРА

1. Silvestrini A.V.P., Caron A.L., Viegas J., Praga F.G., Bentley M.V.L.B. Advances in lyotropic liquid crystal systems for skin drug delivery. *Expert Opin Drug Deliv.* – 2020. 17. – P. 1781–1805.
2. Selivanova N.M., Gubaidullin A.T., Galyametdinov Y.G. Incorporating a Tetrapeptide into Lyotropic Direct Hexagonal Mesophase. *J. Phys. Chem. B* – 2020, 124 – P. 2715–2722.
3. Hamedi H., Moradi S., Hudson S. M., Tonelli A.E., King M. W. Chitosan based bioadhesives for biomedical applications. *Carbohydr. Polym.* – 2022. V. 282. – P. 119100.
4. Селиванова Н. М., Зими́на М. В., Галяметдинов Ю. Г Фазовое поведение хитозана в органических кислотах // *Жидк. крист. и их практич. использ.* – 2019. Т. 19. №3. – С. 76-82.
5. Селиванова Н. М., Губайдуллин А. Т., Галяметдинов Ю. Г. Лиотропные мезофазы на основе биополимера хитозана, уксусной кислоты и неионных ПАВ как системы доставки биоактивных субстанций // *Жидк. крист. и их практич. использ.* – 2018. Т. 18. №3. – С. 6-13.
6. Selivanova N. M., Galeeva A. I., Galyametdinov Yu. G. Chitosan / Lactic Acid Systems: Liquid Crystalline Behavior, Rheological Properties, and Riboflavin Release In Vitro // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. V. 23. № 21. – P. 13207.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В СОСТАВЕ НОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ФИТОЧАЯ НА ПРЕДМЕТ ПРОЯВЛЕНИЯ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТИ

Антимикробная активность – это способность химических соединений и биологически активных веществ подавлять рост бактерий, предотвращать образование микробных колоний и уничтожать микроорганизмы.

Исследование антимикробной активности растительного сырья является важной составляющей при разработке фиточаев, обладающих иммуностимулирующей активностью.

Подобные композиции часто используются не только для стимулирования иммунной системы человека, но и для профилактики и лечения простудных заболеваний.

Объектом исследования являлось растительное сырье, входящее в состав разработанной композиции фиточая, произрастающее на территории Республики Беларусь (таблица 1).

Таблица 1 – Растительное сырье

Название	Латинское название	Место и время сбора
Брусника обыкновенная	<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	Беловежская пуца, июль
Душица обыкновенная	<i>Origanum vulgare</i> L.	Аптечное сырье «Meditea»
Зверобой продырявленный	<i>Hypericum perforatum</i>	Беловежская пуца, июнь–июль
Мелисса лекарственная	<i>Melissa officinalis</i>	г.п. Красносельский, июль
Мята перечная	<i>Mentha piperita</i>	Аптечное сырье «Meditea»
Тысячелистник обыкновенный	<i>Achillea millefolium</i> L.	Аптечное сырье «Meditea»

Для определения чувствительности микроорганизмов к антимикробным агентам растительного сырья использовали метод диффузии веществ в агар. Принцип метода основан на способности различных веществ тормозить рост микроорганизмов или обуславливать их гибель.

Из данного растительного сырья были приготовлены водные настои и спиртовые настойки с концентрацией этилового спирта 65%.

В качестве тест-культур использованы коллекционные штаммы микроорганизмов кафедры биотехнологии:

- *Escherichia coli* C 630,
- *Clostridium* sp.,
- *Brevibacterium* sp.,
- *Corynebacterium* sp.,
- *Tetracoccus* sp.,
- *Bacillus mesentericus*.

В ходе исследования, водные настои не проявили антимикробной активности к выбранным штаммам. Результаты исследования спиртовых настоек представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты исследования спиртовых настоек

Штамм	Растительное сырье					
	Брусника обыкновенная	Душица обыкновенная	Зверобой продырявленный	Мелисса лекарственная	Мята перечная	Тысячелистник обыкновенный
<i>Escherichia coli</i> C 630	–	–	–	–	–	–
<i>Clostridium</i> sp.	–	–	–	–	–	–
<i>Brevibacterium</i> sp.	+	+	+	+	–	–
<i>Corynebacterium</i> sp.	+	+	+	+	–	–
<i>Tetracoccus</i> sp.	–	–	–	–	–	–
<i>Bacillus mesentericus</i>	–	–	–	–	–	–

На рисунке 1 представлены результаты влияния спиртовых настоек растительного сырья на штамм *Brevibacterium* sp.

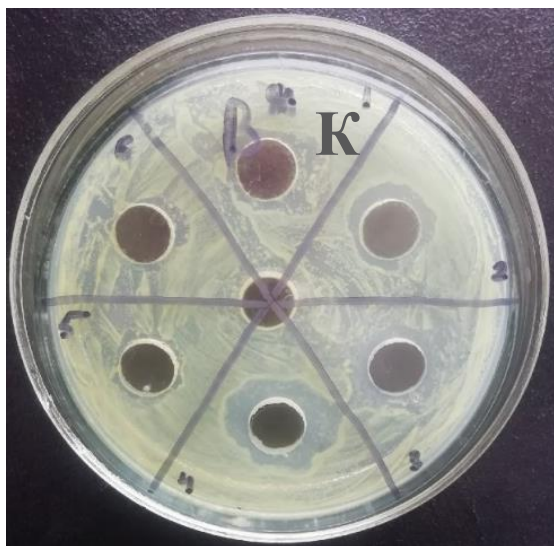
Наличие зон игибирования у спиртовых настоек растительного сырья следующие:

- Брусника обыкновенная ≈ 16 мм,
- Душица обыкновенная ≈ 18 мм,
- Зверобой продырявленный ≈ 20 мм,
- Мелисса лекарственная ≈ 22 мм.

На рисунке 2 представлены результаты взаимодействия спиртовых настоек растительного сырья на штамм *Corynebacterium* sp.

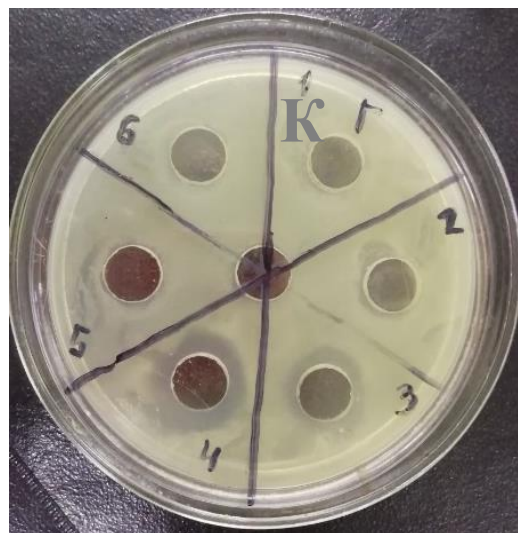
Наличие зон ингибирования у спиртовых настоек растительного сырья следующие:

- Брусника обыкновенная ≈ 14 мм,
- Душица обыкновенная ≈ 16 мм,
- Зверобой продырявленный ≈ 18 мм,
- Мелисса лекарственная ≈ 22 мм.



1 – брусника обыкновенная, 2 – душица обыкновенная, 3 – зверобой продырявленный, 4 – мелисса лекарственная, 5 – мята перечная, 6 – тысячелистник обыкновенный, К – этиловый спирт 65%

Рисунок 1 – Результаты определения антимикробной активности спиртовых настоек растительного сырья на штамм *Brevibacterium sp.*



1 – брусника обыкновенная, 2 – душица обыкновенная, 3 – зверобой продырявленный, 4 – мелисса лекарственная, 5 – мята перечная, 6 – тысячелистник обыкновенный, К – этиловый спирт 65%

Рисунок 2 – Результаты определения антимикробной активности спиртовых настоек растительного сырья на штамм *Corynebacterium sp.*

В результате проведенного исследования ингибирование роста микроорганизмов под действием настоек и настоев растительного сырья в наибольшей степени проявилось у бактерий вида *Brevibacterium sp.* и *Corynebacterium sp.* Антимикробную активность проявили брусника обыкновенная, душица обыкновенная, зверобой продырявленный, мелисса лекарственная. Наиболее выраженный результат наблюдается у мелиссы лекарственной и зверобоя продырявленного.

УДК 616.98:578.834.1SARS-CoV-2-085-06:602.9

С.Е. Алексейчик, зав. 1-й каф. внутренних болезней, канд. мед. наук;
Ю.Ю. Панкратова, доц., канд. мед. наук (БГМУ, г.Минск);
А.Е. Гончаров, директор Института биофизики и клеточной
инженерии НАН Беларуси, канд. мед. наук;
Н.Г. Антонец, зав. лаб., канд. биол. наук; Е. Г. Рында
(Институт биофизики и клеточной инженерии НАН Беларуси, г.Минск)

МЕЗЕНХИМАЛЬНЫЕ СТВОЛОВЫЕ КЛЕТКИ В ТЕРАПИИ ТЯЖЕЛОЙ ФОРМЫ COVID-19

В марте 2020 г. Всемирная организация здравоохранения объявила пандемию COVID-19, вызванную рнк-вирусом SARS-CoV-2 [1]. При COVID-19 развивается генерализация инфекционного процесса, связанная с высокой продукцией провоспалительных цитокинов, хемокинов и развитием цитокинового шторма. Согласно современным представлениям, именно гипериммунный ответ, а не только действие самого вируса лежит в основе поражения легких и летальности при COVID-19 [2]. Поэтому особое внимание при этой патологии привлекают эффекты «противоревматической» терапии. Как известно, мезенхимальные стволовые клетки (МСК) оказывают иммуносупрессивный эффект в отношении практически всех типов иммунокомпетентных клеток: Т- и В-лимфоцитов, натуральных киллеров, моноцитов и макрофагов, дендритных клеток, нейтрофилов, а также обладают способностью стимулировать регенерацию тканей за счет продукции широкого спектра цитокинов и ростовых факторов (паракринный и трофический эффекты) [3]. Целью данного исследования явилась оценка безопасности и переносимости биомедицинского клеточного продукта (БКМП) на основе пулированных МСК (пулМСК).

Методы. В исследование включено 14 пациентов с диагнозом COVID-19, осложненным развитием острого респираторного дистресс-синдрома (ОРДС) (7 мужчин и 7 женщин). Диагноз подтверждался путем проведения ПЦР. Средний возраст составил 61 ± 12 лет. БКМП на основе пулМСК представляли собой смесь 3 культур МСК обонятельной выстилки (ОВ), полученных из слизистой среднего носового хода здоровых добровольцев.

Образцы ОВ механически измельчали и культивировали до достижения конфлюэнтности монослоя. Полученную биомассу клеток накапливали на протяжении 1–2 пассажей, на 3 пассаже производили пулирование 3 монокультур от разных доноров в равном соотношении (1:1:1). Накапливали биомассу пулМСК на протяжении 3–6-х пассажей. На каждом этапе производства клетки проходили контроль жиз-

неспособности (>95%), подлинности (CD90⁺CD105⁺CD73⁺CD45⁻), микробиологической и вирусологической чистоты. Полученный БМКП в дозе 1 миллион клеток на кг массы тела вводили внутривенно капельно в 100 мл физиологического раствора в течение 60 минут после проведения предварительной биопробы.

Результаты. В день проведения инфузии БМКП осуществляли осмотр пациента с измерением артериального давления, пульса, частоты сердечных сокращений, частоты дыхания, температуры, сатурации кислорода. Уточняли наличие и характер имеющихся жалоб. Пациент сдавал общие анализы крови и мочи, биохимический анализ крови, коагулограмму. Было выполнено 18 инфузий 14-ти пациентам – четырем пациентам было проведено двукратное введение пулМСК с интервалом 3–5 дней, 10 пациентов получили 1 дозу.

В начале инфузии и через пять минут проводилось измерение артериального давления, пульса, частоты сердечных сокращений, частоты дыхания, температуры. Уточнялось появление неприятных ощущений и других жалоб. Такие же измерения и оценка состояния пациента проводились по окончании инфузий спустя 30, 60 минут и далее каждые три часа до отхода пациента ко сну. На следующее утро пациент также осматривался врачом-исследователем. Оценивалось общее состояние пациента, проводились повторные лабораторные исследования.

Анализ клинических наблюдений в совокупности с результатами динамического лабораторного обследования 14-ти пациентов указывает на хорошую переносимость и безопасность внутривенного применения БМКП на основе пулМСК у пациентов с тяжелыми внебольничными пневмониями, вызванными вирусом SARS-CoV-2, и осложненными ОРДС. Однако, несмотря на хорошую безопасность и переносимость применения БМКП, после терапии умерло 5 пациентов.

Таким образом, смертность составила 35,7 %. У всех умерших пациентов имелась сопутствующая патология (не менее 4 тяжелых заболеваний, таких как ожирение со стеатогепатитом, ишемическая болезнь сердца, артериальная гипертензия, сахарный диабет, хроническая болезнь почек).

Введение пул МСК осуществлялось как «терапия отчаяния» после неэффективного лечения глюкокортикостероидами (ГКС) (n=14) и тоцилизумабом (n=12) согласно действующему во время исследований приказу МЗ РБ №1106 от 20.10.2020. Половина пациентов отметила «просветление в голове» по окончании инфузии, уменьшились явления интоксикации. У трети при оценке сатурации через 60 мин

после введения пулМСК зарегистрирован незначительный прирост сатурации на 3–4%. Другие объективные показатели в день инфузии существенно не менялись. Анализ лабораторных показателей через сутки после введения пулМСК выявил снижение С-реактивного белка, фибриногена у 8 пациентов.

В дальнейшем у части пациентов наступало ухудшение лабораторных показателей из-за присоединения вторичной инфекции на фоне иммуносупрессивной терапии. У 6 пациентов в последующем наметилась стойкая положительная клиническая и лабораторная динамика. У 25% развилась коагулопатия, не связанная с введением пулМСК. Т.о. лечение стволовыми клетками оказалось эффективным для подавления гипериммунного синдрома, стабилизировало сатурацию кислорода и уменьшало интоксикацию. Однако терапия пулМСК должна проводиться не для лечения терминальных пациентов, а для предупреждения развития цитокинового шторма.

Выводы. Анализ клинических наблюдений за пациентами в совокупности с результатами динамического лабораторного обследования позволяет сделать вывод о хорошей переносимости и безопасности лечения с использованием пулМСК тяжелых форм коронавирусной инфекции, осложненных ОРДС.

ЛИТЕРАТУРА

1. WHO Coronavirus disease 2019 (COVID-19) situation report – 52 [Electronic resource]. – Mode of access: <https://www.who.int/docs/default-source/coronaviruse/situation-reports/20200312-sitrep-52-covid-19.pdf>. – Date of access: 16.01.2023.

2. Astuti, I Severe acute respiratory syndrome Coronavirus 2 (SARS-CoV-2): an overview of viral structure and host response [Electronic resource] / I. Astuti, Ysrafil // Diabetes Metab Syndr. – 2020. – № 14 (4). – P. 407–412. Mode of access: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7165108/>. – Date of access: 16.01.2023.

3. Метод лечения системной красной волчанки с применением биомедицинского клеточного продукта на основе аллогенных пулированных мезенхимальных стволовых клеток обонятельной выстилки (рег. № 189-1220 от 28.01.2021) / А.Е. Гончаров [и др.] . – Минск, 2020. – 4 с.

АНАЛИЗ ПРИЧИН НЕДОПОЛУЧЕННОЙ ПРИБЫЛИ В САХАРНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Выход сахара из свеклы зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются технологическое качество сахарной свеклы, аппаратурно-технологическая схема и режимы переработки, позволяющие минимизировать учтенные и неучтенные потери сахарозы в производстве. Проведем анализ потерь сахарозы, зафиксированных в течение производственного сезона 2021 года на одном из сахарных заводов ЦЧР (таблица 1).

Таблица 1 – Показатели работы свеклоперерабатывающего отделения

Декады	Масса переработанной свеклы, т	Потери сахарозы в жоме		Чистота диффузионного сока, %	
		% к массе жома	% к массе свеклы	фактическая	расчетная
1	51711	0,484	0,314	87,24	88,29
2	49301	0,503	0,327	86,24	86,42
3	53923	0,609	0,396	81,83	83,70
4	53290	0,666	0,433	82,54	83,01
5	47630	0,624	0,405	80,51	81,52
6	44942	0,582	0,378	80,80	81,95
7	44684	0,646	0,420	80,37	81,62
8	42094	0,711	0,462	80,42	79,98
9	27344	0,746	0,485	77,63	78,90

Представленные результаты свидетельствуют, что в начальный период при переработке свеклы стандартного технологического достоинства (1-4 декады) поддерживается стабильная производительность завода с получением диффузионного сока удовлетворительной чистоты, а потери сахарозы в жоме не превышают нормативные значения. Начиная с пятой декады, когда качество свеклы ухудшается, уменьшаются объемы ее переработки и резко снижается чистота диффузионного сока, потери сахарозы в жоме увеличиваются. Это объясняется разложением высокомолекулярных соединений в свекле при хранении, что сопровождается нарастанием количества растворимых нес сахаров, переходящих в диффузионный сок при экстрагировании, а также высокой микробиологической обсемененностью сырья, что

приводит к дополнительным неучтенным потерям сахарозы при хранении и переработке. Результатом являются низкая чистота диффузионного сока и возникающие проблемы в процессе его дальнейшей переработки. Вместе с тем, неучтенные потери сахарозы на диффузии могут быть сведены к минимуму путем выбора более рациональной схемы подготовки питательной воды.

На основе фактических показателей работы завода установлена зависимость между чистотой диффузионного сока и потерями сахарозы в жоме (рисунок 1), что позволяет оптимизировать учтенные потери и повысить качество диффузионного сока.

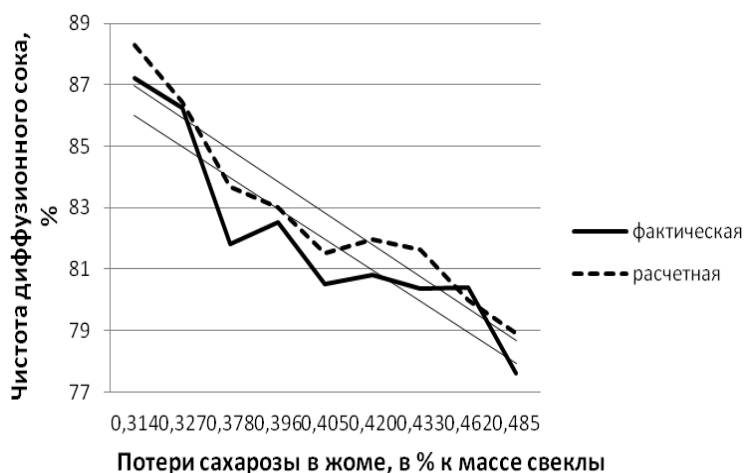


Рисунок 1 – Зависимость чистоты диффузионного сока от потерь сахарозы в жоме

Подобный анализ потерь проведен для всех этапов производства. Контроль за величиной потерь сахарозы в производстве позволяет установить причины их возникновения и своевременно устранить их. Это осуществляется путем совершенствования учета производства на основе составления баланса сахарозы, введенной в производство, полученной в виде готовой продукции и содержащейся в продуктах незавершенного производства.

Баланс сахарозы описывается уравнением:

$$\frac{A \cdot Cx_{св}}{100} = Q + G + T,$$

где: A – количество переработанной свеклы, т; $Cx_{св}$ – сахаристость свекловичной стружки, %; Q – общее количество сахарозы, содержащейся в готовой продукции, включая полученную из продуктов незавершенного производства, т; G – общее количество сахарозы в меласе, включая полученную из продуктов незавершенного производства, т; T – общее количество сахарозы, потерянное с жомом, фильтрацион-

ным осадком, в результате химических, микробиологических и механических процессов, т.

Выразив составляющие уравнения в процентах к массе свеклы, получим:

$$C_{x_{св}} = B_{сх} + P_{см} + P_{пр},$$

где: $C_{x_{св}}$ – содержание сахарозы в свекле, %; $B_{сх}$ – выход сахара, % к массе свеклы; $P_{см}$ – потери сахарозы в мелассе, % к массе свеклы; $P_{пр}$ – потери сахарозы в производстве, % к массе свеклы.

Используя данное уравнение, можно рассчитать величину потерь сахарозы в производстве и установить эффективность работы, как отдельных участков, так и сахарного производства в целом (таблица 2).

Таблица 2 – Анализ потерь сахарозы в производстве

Декады	Сахаристость, %	Потери сахарозы, % к массе свеклы			Выход сахара, %		Суммарные потери сахарозы				
		в жоме	в фильтратном осадке	в мелассе	фактический	расчетный	Относительные, %				Абс., т
							общие	учтенные	неучтенные нормативные	неучтенные сверхнормативные	
1	16,91	0,31	0,074	2,15	13,98	14,37	2,93	2,54	0,3	0,09	45,14
2	17,93	0,33	0,085	2,44	14,50	15,07	3,42	2,85	0,31	0,26	129,01
3	17,55	0,39	0,115	2,76	13,39	14,27	4,16	3,27	0,32	0,57	305,58
4	16,86	0,43	0,118	2,72	12,85	13,59	4,01	3,28	0,33	0,41	217,45
5	16,56	0,41	0,137	3,13	11,26	12,89	5,30	3,67	0,34	1,29	611,98
6	15,80	0,38	0,135	3,21	11,36	12,08	4,44	3,72	0,35	0,37	165,14
7	15,65	0,42	0,124	2,96	11,26	12,15	4,40	3,50	0,36	0,53	238,26
8	14,74	0,46	0,136	2,95	10,26	11,20	4,48	3,54	0,37	0,57	239,21
9	13,35	0,49	0,158	3,11	9,28	9,61	4,08	3,75	0,38	0,00	0,000
Итого											1951,8

Определение величины неучтенных потерь осуществляли на основе нормативных значений, в % к массе свеклы: диффузионная установка – 0,10-0,18; сокоочистительное отделение – 0,06; выпарная установка – 0,06; аммиачная вода – 0,01; продувка аппаратов дефексатурации – 0,01; нерасшифрованные – 0,06; всего – 0,30.

Анализ потерь на каждом участке технологического процесса свеклосахарного производства свидетельствует о наличии неиспользованных резервов с точки зрения организации технологического процесса и применения высокоэффективных технологических прие-

мов в зависимости от качества используемого сырья. При установившемся режиме работы предприятия имеют место высокие сверхнормативные потери сахарозы в производстве. Величина этих потерь возрастает от начала производственного сезона к его завершению, что обусловлено как ухудшением качества перерабатываемой свеклы, так и увеличением количества продуктов на верстате завода. Это приводит к дополнительному термохимическому разложению сахарозы, накоплению продуктов ее распада, снижающих устойчивость сахарозы и способствующих образованию веществ с большой молекулярной массой

(преимущественно красящих веществ). В целом за производственный сезон сверхнормативные потери составляют почти две тысячи тонн сахарозы для сахарного завода производственной мощностью 5000 т переработки свеклы в сутки. Это в ценах 2021 года составляет более 50 млн. рублей и является недополученной прибылью предприятия.

Подобные расчеты проведены для сахарного завода другого свеклосеющего района (таблица 3).

Таблица 3 – Динамика потерь сахарозы

Показатель	Год		
	2017	2018	2019
Сахаристость свеклы, %	17,16	17,55	19,27
Потери сахарозы в жоме, % к массе свеклы	0,30	0,25	0,20
Потери сахарозы в осадке, % к массе свеклы	0,07	0,07	0,06
Потери сахарозы в мелассе, % к массе свеклы	1,72	1,79	1,63
Неучтенные нормативные потери, % к массе свеклы	0,04	0,04	0,09
Выход сахарозы, % к массе свеклы	14,78	14,97	17,19
Неучтенные сверхнормативные потери, % к массе свеклы	0,25	0,43	0,10
Масса переработанной свеклы, т	259065	306008	137357
Неучтенные сверхнормативные потери, т	648	1316	137
Недополученная прибыль в ценах соответствующего года, руб.	10 183 320	22 058 792	3 286 630

Полученные результаты свидетельствуют, что на предприятиях сахарной промышленности имеются неиспользованные возможности с точки зрения оптимизации производства. Подробный анализ эффективности каждой стадии технологического процесса позволит выявить проблемные участки, адаптировать технологическую схему к изменяющемуся качеству перерабатываемого сырья и свести к минимуму сверхнормативные потери сахарозы в производстве

УДК: 664.78.01

Л.И. Василенко, канд. техн. наук, доц.;
О.Л. Мещерякова, канд. техн. наук, доц.;
А.А. Берестовой, канд. техн. наук, доц.;
М.В. Копылов, канд. техн. наук, доц.; Н.Г. Забара, асп.
(ФГБОУ ВО ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация)

ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ ГИДРОЛИЗ БАЛЛАСТНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ПОЛУЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАТОВ БЕЛКОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-26-00277 «Альтернативные протеины: влияние структуры на функционально-технологические свойства и биологические функции»).

Крахмал и олигосахаридные фракции - основные сопутствующие компоненты в растительном сырье. Учитывая известные данные в реализации технологии белковых изолятов главной целью является очистка от углеводной фракции, главным образом крахмала, сырой клетчатки и нежелательных олигосахаридов.

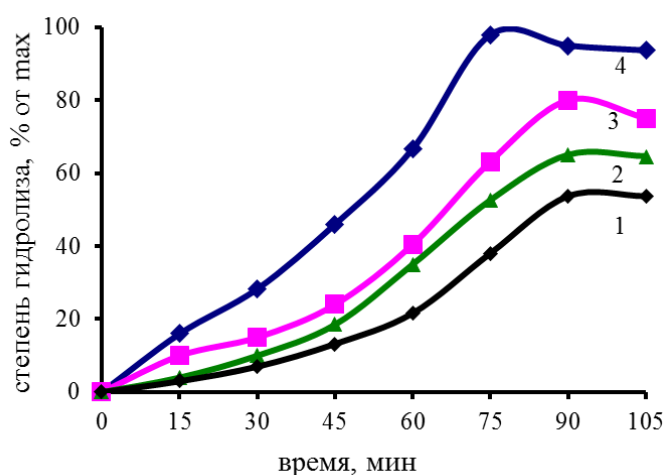
В качестве объекта исследования использовали обезжиренную высокобелковую конопляную муку.

Таблица 1 – Состав муки семян амаранта и высокобелковой конопляной муки

Определяемый показатель	Значение показателя, %
	высокобелковая конопляная мука
Массовая доля белка	47,22
Массовая доля жира	13,1
Массовая доля углеводов	21,4
Зольность (общая зола)	9,63
Влажность	8,9

Для удаления балластных полимеров из высокобелковой муки конопли использовали следующие ферментные препараты: «Брюзайм VGX» – гемицеллюлаза; «Целлолюкс-А» – комплекс ферментов, выработанных *Trichoderma viride*, включает в себя эндоглюканазы и ксиланазы; «Рапидаза CR» – пектолитические ферменты высокой эффективности; мультиэнзимный комплекс (МЭК-3), включающий в себя «Брюзайм VGX», «Целлолюкс-А» и «Рапидаза CR» [1].

Процесс ферментативного гидролиза углеводных компонентов (целлюлозы и гемицеллюлозы) высокобелковой муки конопли осуществляли при гидромодуле 1:7 при температуре 50 °С при внесении ферментов в дозировке 0,1 г/100 г муки в течение 105 мин.



**Рисунок 1 – Изучение процесса гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы конопляной муки ферментными препаратами:
1 - Рапидаза CR; 2 - Целлолюкс-А;
3 - Брюзайм VGX; 4 - мультиэнзимный комплекс (МЭК-3)**

В результате эксперимента установлено, что эффективнее проводить процесс гидролиза целлюлозы и гемицеллюлозы при использовании МЭК-3. Время гидролиза составляет 75 мин.

Установлено, что максимальный гидролиз полисахаридов достигается при гидромодуле от 1:8, при этом уменьшение или увеличение доли воды снижает эффективность деструкции углеводных полимеров.

С целью получения концентрированных белков и их фракций проводилось исследование процесса массопереноса и селективности трубчатых керамических мембран по отношению к белкам конопли

Исследования проводились на ультрафильтрационной установке Водопад УМТКп – 1 с пакетом трубчатых керамических мембран фирмы Tami Германия.

Для исследования процесса было изучено влияние селективности используемых мембран Внешний диаметр: Ø 25 мм L=1178 мм, количество каналов - 23, гидравлический диаметр 3,5, (0,14 мкм, 0,45 мкм, 0,80 мкм, 1,4 мкм) на массообменные процессы в системе.

Об эффективности течения процесса с той или иной мембраной судили по изменению содержания сухих веществ в концентрате и пермеате, массовой доли белка и углеводов и электрофоретическому комплексу.

Установили, что из-за присутствия в белке конопли высоко- и низкомолекулярных белковых фракций целесообразно проводить каскадную фильтрацию на мембранах 1.4 мкм и 0,14 мкм последовательно.

Таблица 2 – Содержание белка и углеводов в экстракте и полученных в результате ультрафильтрации фракциях белка амаранта

Мембрана, мкм	Полупродукт	Белковые вещества, % от исходного	Общие сахара, % от исходного
1,4	Концентрат	90,2	71,7
	Пермеат	8,9	28
0,8	Концентрат	90,5	71,8
	Пермеат	8,6	22
0,45	Концентрат	91,1	75,6
	Пермеат	8,0	20,3
0,14	Концентрат	94,3	82,6
	Пермеат	4,9	16,0

Таблица 3 – Содержание белка и углеводов в экстракте и полученных в результате ультрафильтрации фракциях белка конопли

Мембрана, мкм	Полупродукт	Белковые вещества, % от исходного	Общие сахара, % от исходного
1,4	Концентрат	90,2	69,7
	Пермеат	7,6	30
0,8	Концентрат	90,5	71,8
	Пермеат	7,6	22
0,45	Концентрат	91,1	72,6

При данной комбинации в пермеате по большей части остаются подвергнутые биодegradации углеводы, соли, антипитательные вещества. Потерь белка при этом не наблюдается. Для получения концентрата белка амаранта использовались те же мембраны, так как показатели по входу белка на них были самыми высокими. Это обусловлено близкими молекулярными массами белковых фракций амаранта и конопли.

В результате изучения процесса биодegradации балластных биополимеров муки амаранта и конопли с использованием с амилалитических ферментов установлено: процесс гидролиза крахмала амаранта эффективнее проводить при использовании ферментных препаратов Амилосубтилин ГЗХ из расчета 750 ед. Ас/100 г сырья и Глюкаваморина ГЗХ – 300 ед. Гла/100 г сырья в течение 60 мин и 45 мин соответственно при гидромодуле 1:8. Для биодеструкции углеводных компонентов высокобелковой конопляной муки рекомендуется проводить одновременную обработку сырья ферментными препаратами МЭК-3, в ед. А/100 г сырья, («Рапидаза CR» - 600, «Целлолюкс-А» - 700, «Брюзайм ВGX» -900) и Амилоризин П10Х из расчета 950 ед. А/100 г сырья при температуре 55 °С и гидромодуле 1:8 в течение 75 мин. При этом содержание крахмала в муке семян амаранта и высоко-

белковой конопляной муке снизилось на 94,1 и 95,6 % соответственно, содержание сырой клетчатки в конопляной муке снизилось на 98,5 %. Полученные данные позволили получить белковые концентраты из муки семян амаранта и высокобелковой муки конопли с массовой долей белка 64,3 и 80,5 % соответственно. [1]

ЛИТЕРАТУРА

1. О.С. Корнеева, Л.И. Василенко, О.Л. Мещерякова, А.А. Лопатина. Изучение биodeградации балластных полимеров конопляного шрота в результате воздействия ферментов, обладающих амилолитической активностью // «Инновационные технологии в пищевой промышленности: наука, образование и производство»: Материалы VIII Международной научно-технической конференции: Воронеж, – 2022. – с 308-311.

УДК 543.422.3:613.6:661.12

Т.П. Крымская, асп.;
С.А. Ламоткин, зав. кафедрой ФХМиОК, канд. хим. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМЛОДИПИНА БЕСИЛАТА, ПРОИЗВОДНОГО 1,4-ДИГИДРОПИРИДИНА, СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Амлодипина бесилат – антагонист кальциевых каналов дигидропиридинового ряда третьего поколения, по своей гипотензивной, противоишемической, антиатеросклеротической, органопротективной активности превосходит препараты первого и второго поколения. Блокирует медленные кальциевые каналы (каналы L-типа) и препятствует внутриклеточной гиперкальциемии и сокращению гладкомышечной клетки, оказывая сосудорасширяющее действие. Фармакокинетический профиль включает медленное начало действия, длительный эффект, высокую биодоступность. Представляет собой белый или почти белый порошок, легко растворимый в метаноле, умеренно растворимый в 96 % спирте и мало растворимый в воде.

Вещество относится к 1-ому классу опасности, основные возможные побочные действия амлодипина бесилата: артралгия, судороги мышц, миалгия, тошнота, ринит, диплопия, нарушение аккомодации, ксерофтальмия, дерматит, аллергические реакции и другие побочные эффекты. Оказывая негативное воздействие на здоровье людей, которые занимаются разработкой, анализом и производством данной фармацевтической субстанции, необходим контроль состоя-

ния воздушной среды при производстве данного лекарственного средства.

Обзор литературы показал, что существует целый ряд методик для количественного определения массовых концентраций амлодипина бесилата в дозированных формах и/или биологических жидкостях. К таким методам относятся высокоэффективная жидкостная хроматография [1, 2], газовая хроматография [3], капиллярный электрофорез [4], тонкослойная хроматография [5], высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-селективным детектированием [6], спектрофотометрия [7-9] и спектрофлуориметрия [10].

Средства измерений: спектрофотометр «Cary 60», Agilent Technologies, США; весы аналитические AS220/X; термогигрометр ИВА-6Н; дозаторы Scogex Asura на различные объемы.

Реактивы и материалы: амлодипина бесилат с массовой долей основного вещества не менее 97,0 %; метанол для ВЭЖХ; Фильтры аналитические аэрозольные АФА-ВП-20-1.

Основной раствор амлодипина бесилата с концентрацией 250 мкг/см³

Взвешивают в бюксе 0,025 г амлодипина бесилата с точностью до $\pm 0,0005$ г. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют от 60 до 70 см³ метилового спирта. Колбу аккуратно встряхивают до полного растворения вещества, а затем доводят до метки метиловым спиртом.

Установление градуировочной характеристики

В работе использовали растворы амлодипина бесилата с концентрацией 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0 мкг/см³, которые получали последовательным разбавлением основного раствора с массовой концентрацией 250 мкг/см³.

Градуировочную характеристику выражающую зависимость оптической плотности от массовой концентрации амлодипина бесилата в анализируемом растворе, устанавливают по пяти сериям растворов путем измерения оптической плотности на спектрофотометре при длине волны 360 нм. Градуировочный график подчиняется зависимости $y = a + bx$ и имеет линейную зависимость оптической плотности от массовой концентрации амлодипина бесилата в растворе в диапазоне от 10,0 до 30,0 мкг/см³ (рисунок 1). Оптимальные условия спектрофотометрического анализа являются: основной растворитель – метанол; толщина поглощающего слоя – 1 см; температура анализа – 20 ± 5 °С; аналитическая длина волны – 360 нм.

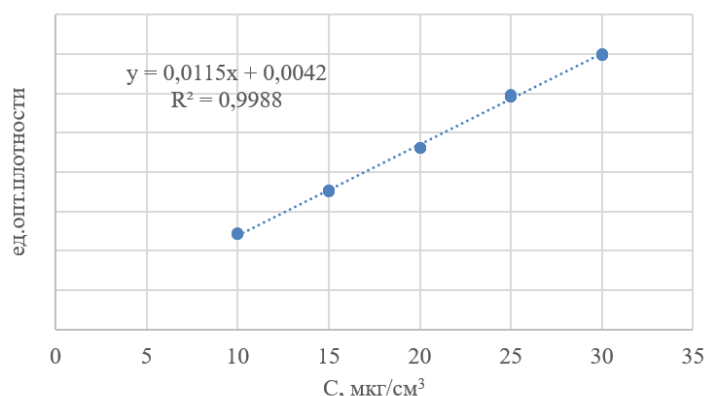


Рисунок 2 – Градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от массовой концентрации амлодипина бесилата в растворе

Отбор проб

Отбор проб воздуха рабочей зоны следует осуществлять в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005. В одной точке отбирают две пробы в условиях повторяемости.

Диапазон измеряемых концентраций амлодипина бесилата в воздухе рабочей зоны составляет от 0,05 до 1,20 мг/м³ при отборе определенного объема воздуха для достижения ожидаемого уровня загрязнения. Пробы хранят в сухом, защищенном от света месте при температуре от +4 °С до +8 °С в течение 10 суток.

Фильтр с отобранной пробой помещают в стеклянный бюкс, следя за тем, чтобы сторона фильтра с пробой была обращена вверх, приливают пипеткой 10 см³ метилового спирта, аккуратно встряхивают для смачивания обеих поверхностей фильтра и оставляют на 20 минут, периодически перемешивая. Экстракцию повторяли еще раз.

Полученные экстракты объединяли и переносили в колбуконцентратор, упаривали до сухого остатка на ротационном вакуумном испарителе при температуре бани не выше 40°С. Далее сухой остаток растворяли в 4 см³ метилового спирта и измеряют оптическую плотность полученного раствора в кюветах с толщиной слоя 10 мм на спектрофотометре при длине волны 360 нм в сравнении с контрольной пробой, которую готовят одновременно и аналогично пробам.

Вычисление результатов анализа

Содержание амлодипина бесилата в пробах воздуха рабочей зоны (X , мг/м³) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V}{V_0} \cdot K_{Rec} \quad (1)$$

где C – массовая концентрация амлодипина бесилата в растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/см³; V – объем раствора пробы, см³; K_{Rec} – коэффициент экстракции, учитывающий потери при пробоподготовке, в относительных единицах; V_0 – объем воздуха,

отобранный для анализа и приведенный к стандартным условиям (температура 20 °С и атмосферное давление 101,3 кПа), дм³, по формуле:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101,3} \quad (2)$$

где V_0 – объем воздуха, отобранный для анализа, дм³; P – барометрическое давление во время отбора пробы, кПа; t – температура воздуха во время отбора пробы, °С.

За результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных измерений \bar{X} , мг/м³. Результат анализа представляется в следующем виде:

$$(\bar{X} \pm U) \text{ мг/м}^3, k = 2, P = 95 \% \quad (3)$$

где \bar{X} – результат измерений массовой концентрации амлодипина бесилата, мг/м³; U – расширенная неопределенность, мг/м³, при $k = 2, P = 95 \%$ рассчитывается по формуле

$$U = U(X) \cdot \bar{X} \cdot 0,01, \quad (4)$$

Для оценки показателей прецизионности в качестве образцов для исследований использовали фильтры аналитические аэрозольные АФА-ВП-20-1 с внесенным раствором амлодипина бесилата содержащим определенные массовые концентрации фармацевтической субстанции, имитирующие пробы воздуха. Таким образом было приготовлено 15 проб и проведено 15 единичных измерений. Правильность метода оценивается показателем степени извлечения. Степень извлечения амлодипина бесилата изучалась в процессе внутрилабораторных исследований в условиях повторяемости путем анализа модельных проб.

Показатели точности метода измерений массовой концентрации амлодипина бесилата в воздухе рабочей зоны от 0,05 до 1,20 мг/м³ составили: предел повторяемости – $r = 12 \%$, предел промежуточной прецизионности – $R_{I(TO)} = 21 \%$, относительная расширенная неопределенность – $U = 16 \%$.

Разработана методика определения амлодипина бесилата, производного 1,4-дигидропиридина, спектрофотометрическим методом в воздухе рабочей зоны. Методика измерений предназначена для применения органами и учреждениями, осуществляющими государственный санитарный надзор, контроль за безопасностью организации труда при производстве лекарственных средств на основе амлодипина бесилата.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Zarghi, S. M. Foroutan, A. Shafaati, A. Khoddam. Validated

HPLC method for determination of amlodipine in human plasma and its application to pharmacokinetic studies // *Farmaco.* – 2005. Vol. 60 (9). – P. 789-792. DOI: 10.1016/J.FARMAC.2005.06.012.

2. Chitlange S.S., Imran M., Sakarkar D.M. RP-HPLC method for simultaneous estimation of amlodipine and metoprolol in tablet formulation // *Asian Journal of Pharmaceutics.* – 2008. Vol. 2. – P. 232. DOI: 10.22377/AJP.V2I4.198.

3. Monkman S.C., Ellis J.S., Cholerton S. Automated gas chromatographic assay for amlodipine in plasma and gingival crevicular fluid // *Journal of chromatography. B, Biomedical applications.* – 1996. Vol. 678 (2). – P. 360-364. DOI: 10.1016/0378-4347(95)00526-9.

4. Mohamed A.M.I., Omar M.A., Hammad M.A. et al. Development and Validation of highly Sensitive Stability Indicating Spectrofluorimetric Method for Determination of Amlodipine in Pharmaceutical Preparations and Human Plasma // *J Fluoresc.* – 2016. – P. 2141-2149. DOI: 10.1007/s10895-016-1910-4.

5. Meyyanathan S.N., Suresh B. HPTLC method for the simultaneous determination of amlodipine and benazepril in their formulations // *Journal of chromatographic science.* – 2005. Vol. 43 (2). – P. 73-75.

6. Chan-Mei Lv. Determination of Amlodipine in Human Plasma by LC-MS/MS and Its Bioequivalence Study in Healthy Chinese Subjects // *Pharmacology & Pharmac.* – 2013. Vol. 4. – P. 191-200.

7. Alizadeh N., Hemati, F. Spectrophotometric method for the determination of amlodipine besylate in pure and dosage forms using 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane and tetracyanoethylene // *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University.* – 2014. Vol. 52. – P.109-114. DOI: 10.1016/J.BFOPCU.2014.01.003

8. Sharkawi M.M., Mohamed N.R., El-Saadi M.T. Five spectrophotometric methods for simultaneous determination of Amlodipine besylate and celecoxib in presence of its toxic impurity // *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy.* – 2021. Vol. 263. – P. 120137. DOI: 10.1016/j.saa.2021.120137.

9. Rahman N., Azmi S.N. Spectrophotometric method for the determination of amlodipine besylate with ninhydrin in drug formulations // *Farmaco.* – 2001. Vol. 56 (10). – P. 731-735. DOI: 10.1016/S0014-827X(01)01093-X.

10. Abdel-Wadood H.M., Mohamed N.A., Mahmoud A.M. Validated spectrofluorometric methods for determination of amlodipine besylate in tablets // *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy.* – 2008. Vol. 70 (3). – P. 564-570. DOI: 10.1016/J.SAA.2007.07.055

СОСТАВ ТЕРПЕНОВ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

В последнее время сложился устойчивый рынок эфирных масел и стабильный спрос на эту продукцию, которая используется в производстве фармацевтической продукции, пищевых продуктов, парфюмерных и косметических средств, других видов экономической деятельности. В мировом агропромышленном комплексе эфиромасличная отрасль является одной из самых прибыльных. За последние 40 лет мировое производство эфирных масел увеличилось с 50 до 250 тыс. тонн в год, для чего используется 300 видов культурных и дикорастущих эфирносов.

Среди эфирных масел, имеющих коммерческое значение, как правило выделяют масла, получаемые их хвойных растений. Как следует из многочисленных литературных источников, выделяемые из хвойных растений терпеноиды формируют сырьевую базу для производства парфюмерно-косметической продукции, фармацевтических препаратов, а также для предприятий тонкого органического синтеза. Первыми по значимости хвойными породами в видовом составе лесов Республики Беларусь являются сосна обыкновенная (*Pinus silvestris* L.) и ель европейская (*Picea abies* L. Karst). Данные растения выращиваются как в дендрариях, так и произрастают в естественных условиях [1]

Химический состав эфирного масла определяет качество выпускаемой продукции. При этом существенное влияние на состав масла оказывает значительное количество факторов (сезонность, климатические условия и т.д.) и в том числе экологическая обстановка в местах произрастания. В связи с этим целью настоящей работы был анализ терпенов эфирного масла сосны обыкновенной и ели европейской, произрастающих под воздействием техногенных факторов.

В Минске находится более 1300 предприятий, выбросы которых поступают в воздушный бассейн города. По данным Национального статистического комитета Республики Беларусь, в 2021 году в результате производственной деятельности предприятий выделено 84,2 тыс. тонн токсичных газообразных и пылевидных соединений, которые неблагоприятно воздействуют на рост и развитие растений. Чем выше загрязнение атмосферного воздуха, тем большее количество твёрдых примесей оседает на хвое [2].

Наибольшее влияние на экологическую обстановку не только своих районов, но и города в целом оказывают такие предприятия как ОАО «Минский тракторный завод», Минская ТЭЦ-3 и ТЭЦ-4 РУП «Минскэнерго», Минские тепловые сети, КУПП «Минскводоканал», «Минский автомобильный завод», ОАО «Минский моторный завод», ОАО «Минский завод отопительного оборудования». Суммарные выбросы предприятий превышают 74% всех выбросов загрязняющих веществ по городу. Если же рассматривать стационарные источники загрязнения атмосферного воздуха в пределах административных районов, то традиционно «лидерами» по объему выбросов загрязняющих веществ выступают предприятия Заводского, Партизанского и Фрунзенского районов [3]. Для того, чтобы выявить влияние техногенных факторов на сосну обыкновенную и ель европейскую, отбор проб древесной зелени производили в Заводском районе г. Минска вблизи ОАО «Минский тракторный завод», где экологическая обстановка наименее благоприятна для произрастания растений.

Древесную зелень отбирали с деревьев 50-60 летнего возраста в октябре месяце на загрязнённой выбросами территории. Эфирные масла выделяли из хвои методом гидродистилляции, а выход определяли вольюметрически.

Хроматографический анализ выполняли на хроматографе Кристалл 5000.1 с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной фазой – 100 %-ным диметилсилоксаном. Идентификацию отдельных компонентов осуществляли с использованием эталонных соединений, а также на основании известных литературных данных по индексам удерживания [4]. Выделенные эфирные масла представляют собой жидкость светло-жёлтого цвета с древесно-хвойным запахом и жгучим вкусом. Величина показателя преломления (n_d^{20}) эфирного масла сосны обыкновенной составила $1,4951 \pm 0,0003$, а ели европейской – $1,4745 \pm 0,0002$. Методом ГЖХ было идентифицировано и количественно измерено порядка 26-30 компонентов, которые представлены в таблице.

Основными компонентами эфирного масла сосны обыкновенной являются 3-карен, а-, в-пинен, мирцен, камфен, лимонен, кариофиллен, на их долю приходится более половины от общего содержания компонентов эфирного масла. Процентное содержание монотерпенов, кислородпроизводных терпенов, сесквитерпенов – 75%, 3% и 17% соответственно.

Таблица – Компоненты эфирных масел хвойных пород и их массовая доля

Сосна обыкновенная (<i>Pinus silvestris</i> L.)			
Компонент	Масс. %	Компонент	Масс. %
Трициклен	0,726	Терпинен-4-ол	0,265
а-Пинен	23,776	а-Терпинеол	0,094
Камфен	3,422	Борнилацетат	3,339
Фенхен	0,033	Эвгенол	0,000
Сабинен	0,900	Кариофиллен	2,632
б-Пинен	5,408	Лонгифолен	1,176
Мирцен	6,746	α-Гумулен	0,094
3-Карен	32,013	g-Муролен	0,185
а-Терпинен	0,271	а-Муролен	0,495
р-Цимол	0,288	б-Бизаболен	0,055
Лимонен	4,538	g-Кадинен	1,115
g-Терпинен	0,480	d-Кадинен	1,926
Терпинолен	2,863	Неидентифицированные	15,370
Ель европейская (<i>Picea abies</i> L. Karst)			
Компонент	Масс. %	Компонент	Масс. %
Сантен	0,518	Фенхол	0,168
Трициклен	0,992	Камфора	2,936
а-Пинен	7,410	б-Терпинеол	0,250
Камфен	14,266	Борнеол	5,279
Сабинен	0,444	Тепринен-4-ол	1,249
б-Пинен	4,594	а-Терпинеол	2,947
Мирцен	4,697	Метилтимол	1,287
а-Фелландрен	0,222	Борнилацетат	14,520
а-Терпинен	3,494	Терпинилацетат	1,301
р-Цимен	0,427	б-Элемен	0,296
1,8-Цинеол	7,690	Лонгифолен	0,066
Лимонен	14,338	Кариофиллен	0,101
Терпинолен	1,297	б-Бисаболен	0,071
Линалоол	0,322	d-Кадинен	0,779
Фенхиловый спирт	0,032	Неидентифицированные	8,007

Основные компоненты эфирного масла ели европейской: а-пинен, камфен, б-пинен, мирцен, а-терпинен, 1,8-цинеол, лимонен, терпинолен, камфора, борнеол, тепринен-4-ол, а-терпинеол, метилтимол, борнилацетат, терпинилацетат. Процентное содержание монотерпенов 60%, кислородпроизводных терпенов 29%, а сесквитерпенов 3%

Полученные данные свидетельствуют о различии процентного соотношения компонентов, в сравнении с эталоном, что указывает на влияние степени загрязнения древесной зелени. Однако качественный состав эфирных масел остается постоянным. В связи с этим, различие экологических условий произрастания хвойных деревьев в местах от-

бора образцов позволяет использовать эфирные масла в качестве стабильного источника сырья для предприятий фармацевтической и парфюмерно-косметической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мележ, В.С. Охрана окружающей среды в Беларуси / В.С. Мележ. – Минск: М-во статистики и анализа Респ. Беларусь, 2007. – 206 с.
2. Матвейко А. П. Основы рационального и комплексного использования лесных ресурсов Республики Беларусь // Лесная наука на рубеже XXI века: сб. науч. тр. Гомель, 1997. Вып. 46. – С. 61–63.
3. Логинова, В.Ф. Состояние природной среды Беларуси: экологический бюллетень / В.Ф. Логинова, О.О. Новиков – Минск: БГУ, 2021. – 95 с.
4. Comparison of terpen composition in Engelmann spruce (*Picea Engelmann*) using hydrodistillation, SPME and PLE / M. Mardarowicz [et al.] // A journal of biosciences. 2004. – P. 641–648.

УДК 579.66:663.1

Н.А. Иванникова магистрант; В.В. Остробородова асп.;
Т.В. Свиридова канд. биол. наук, доц.;
О.С. Корнеева д-р биол. наук, проф. (ВГУИТ, г. Воронеж)

ВЫБОР ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ *CHLORELLA VULGARIS* ИФР С-111

В современном мире в стадии масштабно внедряемых или только разрабатываемых находится большое количество различных технологий использования биомассы в энергетических и сырьевых целях. Поиски продуктивных видов биомассы для получения энергии выдвигают в разряд перспективных источников фототрофные микроорганизмы. При разработке таких биотехнологических процессов важно не только учитывать возможность получения различных целевых продуктов из используемой биомассы, но и организовать безопасное производство с минимальной нагрузкой на окружающую среду. Этим требованиям вполне отвечает биомасса микроводорослей.

Одними из наиболее продуктивных считаются микроводоросли рода *Chlorella*. Она непритязательна к условиям обитания, способна развиваться как в пресной, так и в соленой воде. Автотроф, однако в темноте переходит на гетеротрофный тип питания. Этот род микроводорослей известен давно и хорошо изучен, что является преимуществом для его применения в различных отраслях промышленности и медицине.

Chlorella vulgaris – микроскопическая зеленая водоросль, она неподвижна, у нее отсутствует верхушечная точка роста и нет воздушных пузырей, удерживающих массу на поверхности. Тело может быть округлой или продолговатой формы, основную часть клетки занимает хлоропласт, жгутики для передвижения отсутствуют.

Одноклеточная водоросль является типичным биопланктоном, может сосуществовать с другими живыми микроорганизмами, и даже находится с ними в симбиотической связи. В «чистом виде» суспензия хлореллы используется как удобрение для сельскохозяйственных культур, а также как биологический очиститель прудов. В ней содержится огромное количество нутриентов, несопоставимое ни с одним растением наземного мира. Химический состав *Chlorella vulgaris* уникален. Изменяя состав питательной среды и условия культивирования, можно получать биомассу микроводорослей желаемого состава. Основными компонентами клетки являются полноценные белки, жиры, углеводы, минеральные соли и антибиотики, что позволяет далее использовать ее для получения широкого спектра ценных коммерчески значимых продуктов [1,2,3,4], которые можно использовать в качестве компонентов биотоплива, сырья для биополимеров, пищевых добавок и лекарственных препаратов [5,6,7,8]. Кроме того остатки биомассы после извлечения биологически активных веществ находят применение в кормопроизводстве и при получении биоудобрений и биогаза [9].

В связи с этим целью данной работы являлся подбор оптимального состава питательной среды, обеспечивающих максимальное накопление биомассы микроводорослей *Chlorella vulgaris*.

Объектом исследования служила культура микроводоросли *Chlorella vulgaris* С-111 из коллекции водорослей ИФР РАН им. К.А. Тимирязева. Выбор питательной среды (таблица) для культивирования *Chlorella vulgaris* осуществляли при температуре 28 °С, рН среды 7,0, искусственном освещении фитомлампами красного спектра, барботаже и подаче углекислого газа в концентрации 2 %, в течении 96 часов.

Таблица – Влияние питательной среды на накопление биомассы микроводорослью *Chlorella vulgaris*

Наименование питательной среды	Плотность культуральной жидкости, D
1	2
Бристоль	0,019
Кнопка	0,014
Громова №1	0,015
Гусева №2	0,019
Бенеке	0,016

Продолжение таблицы

1	2
Перминовой	0,022
Ягужетского	1,327
ЛГУ	0,657
Пратта	0,535
Майтерса	2,067
Тамия	1,960

Анализ экспериментальных данных показал, то все используемые среды способствовали развитию микроводорослей. Высокий рост культуры наблюдался на средах Тамия и Ягужетского, однако максимальное накопление биомассы обеспечивала среда Майтерса.

На увеличение выхода биомассы *Chlorella* значительное влияние, кроме компонентного состава среды, оказывают форма и концентрация источников азота, фосфора и режимы культивирования. В связи с этим дальнейшие исследования будут проведены с использованием питательной среды Майтерса, обеспечивающей максимальный прирост биомассы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Preparation of the Enzymatic Hydrolysates from *Chlorella vulgaris* Protein and Assessment of Their Antioxidant Potential Using *Caenorhabditis elegans* / Yakun Zhang, Wen Jiang, Xiao Hao [и др.] // MOLECULAR BIOTECHNOLOGY : электронный журнал. – URL: <https://mjl.clarivate.com/journal-profile>. – Дата публикации: 02.07.2021. – ISSN 1073-6085 – DOI 10.1007/s12033-021-00361-4
2. Evaluation of antioxidant and anticancer activity of crude extract and different fractions of *Chlorella vulgaris* axenic culture grown under various concentrations of copper ions / Eman Al-Fayoumy, Sanaa M MShanab, H. S. Gaballa [и др.] // BMC COMPLEMENTARY MEDICINE AND THERAPIES :электронный журнал. – URL: <https://mjl.clarivate.com/journal-profile>. – Дата публикации: 05.02.2021. – ISSN 2662-7671 – DOI 10.1186/s12906-020-03194-x
3. An auto-flocculation strategy for *Chlorella vulgaris* / Y Shen, Z Fan, X Xu, C Chen // BIOTECHNOLOGY LETTERS :электронный журнал. – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25208747/>. – Дата публикации: 11.09.2014. – ISSN 1573-6776 – DOI 10.1007/s10529-014-1655-6
4. Effects of Sulfamethoxazole Exposure on the Growth, Antioxidant System of *Chlorella vulgaris* and *Microcystis aeruginosa* / X. Dong, Sh. Sun, R. Jia [и др.] // Bulletin of environmental contamination and toxicol-

cology :электронный журнал. – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32740748/>. – Дата публикации: 01.08.2020. – ISSN 1432-0800 – DOI 10.1007/s00128-020-02952-4

5. Raman Microspectroscopic Analysis of Selenium Bioaccumulation by Green Alga *Chlorella vulgaris* / M. Kizovsky, ZdPilat, M. Mylenco [и др.] // Biosensors :электронный журнал. – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33920129/>. – Дата публикации: 10.04.2021. – ISSN 2079-6374 – DOI 10.3390/bios11040115

6. *Chlorella vulgaris* as a lipid source: Cultivation on air and seawater-simulating medium in a helicoidal photobioreactor / D. Frumento, B. Aliacbarian, A. A. Cassaza [и др.] // BIOTECHNOLOGY PROCESS :электронный журнал. – URL: <https://mjl.clarivate.com/journal-profile>. – Дата публикации: 08.01.2016. – ISSN 8756-7938 – DOI 10.1002/btpr.2218

7. Liu Ch. Enantioselective growth inhibition of the green algae (*Chlorella vulgaris*) induced by two paclobutrazol enantiomers / Ch. Liu, Sh. Liu, J. Diao // Environmental pollution :электронный журнал. – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31035143/>. – Дата публикации: 10.04.2019. – ISSN 1873-6424 – DOI 10.1016/j.envpol.2019.04.027

8. Luangpitat T. Biomass and oil production by *Chlorella vulgaris* and four other microalgae - Effects of salinity and other factors / T. Luangpitat, Yusuf Chisti // Journal of biotechnology :электронный журнал. – URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27914890/>. – Дата публикации: 30.10.2016. – ISSN 1873-4863 – DOI 10.1016/j.jbiotec.2016.11.029

9. Biochemical and Morphological Characterization of Heterotrophic *Cryptocodinium cohnii* and *Chlorella vulgaris* Cell Walls / G. Canelly, P. M. Martinez, S. Austin [и др.] // JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY :электронный журнал. – URL: <https://mjl.clarivate.com/journal-profile>. – Дата публикации: 11.02.2021. – ISSN 0021-8561 – DOI 10.1021/acs.jafc.0c05032

Н.М. Аль-Базили, асп. КНИТУ, инж.;
Р.М. Ахмадуллин, канд. хим. наук, директор;
Л.И. Мусин, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.
(ООО «НТЦ «Ахмадуллины», г. Казань);
А.М. Багавеев (лицей-интернат КНИТУ, г. Казань);
Е.Н. Черезова, д-р хим. наук, проф. (КНИТУ, г. Казань)

ВЛИЯНИЕ ГИБРИДНОГО ФОСФИТНОГО АНТИОКСИДАНТА НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАПСОВОГО МАСЛА К ОКИСЛЕНИЮ

Активные формы кислорода (АФК) занимают важное место во многих физиологических и других окислительных процессах, характерных для различных биологических систем, полимеров и пищевых продуктов. АФК могут включать в себя: перекись водорода (H_2O_2), пероксидный радикал ($ROO\cdot$), синглетный кислород (O_2) и гидроксильный радикал ($\cdot OH$) [1]. В качестве превентивной меры борьбы с окислительными процессами может быть использовано введение антиоксидантов (АО) к различным субстратам. При этом к антиоксидантам предъявляют два основных требования: 1) селективное удаление АФК; 2) сохранение активности в течение продолжительного периода времени [2]. Среди АО выделяют группу природных и синтетических. Природные АО малоэффективны и сильно зависят от значения рН. Синтетические АО лишены подобных недостатков, но их использование ограничено токсичностью.

Фосфиты представляют группу соединений, используемых в качестве вторичных синтетических АО [3]. Фосфиты взаимодействуют с гидропероксидами и разрушают их без образования стабильных радикалов. Образующиеся продукты обладают низкой реакционной способностью и термически стабильны. АО окисляется, а гидропероксид восстанавливается до спирта. Для полифункционального фосфитного АО характерно явление внутреннего синергизма, которое достигается в промышленности с использованием смесевых АО с различным механизмом действия. В настоящей работе рассмотрен фосфитный АО (3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил) пропил диметил фосфит) в качестве стабилизатора рапсового масла, потенциально применимого для использования в трансформаторных маслах. Синтез 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил) пропил диметил фосфита производили согласно схеме (рисунок 1).

Проведено исследование антиокислительных свойств полученного фосфита при окислении рапсового масла. Окисление проводили следующим образом. В чистый сухой прибор ВТИ загружали 30 г рапсового масла с погрешностью не более 0,1 г.

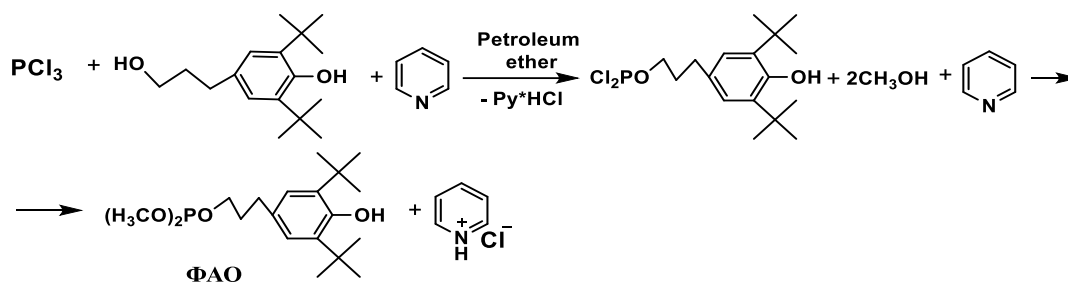


Рисунок 1 – Схема реакции синтеза фосфитного антиоксиданта

В масло опускали медную пластинку с надетой на нее спиралью и закрывали прибор пришлифованной пробкой. Содержание фосфитного антиоксиданта составило 0,5 мас. % (0,15 г). Каталитическое окисление проб рапсового масла и определение содержания летучих низкомолекулярных кислот, кислотного числа и осадка проводилось в соответствии с ГОСТ 981-75 [4] при 130 °С в течение 4 часов. В качестве катализатора использовались медь и железо.

Таблица 1 – Содержание низкомолекулярных кислот, кислотное число и содержание осадка в исследуемых образцах маслах

Исследуемый образец	Содержание летучих низкомолекулярных кислот, мг КОН/1 г масла	Кислотное число, мг КОН/1 г масла	Содержание осадка, %
Рапсовое Масло (холостой)	5,99	5,105	0,277
Рапсовое Масло + (0,5 %) антиоксидант	3,96	4,2	0,0222

Из данных, приведенных в таблице, следует, что введение 0,5 % фосфитного АО замедляет скорость окисления рапсового масла. По результатам проведенного эксперимента массовая доля осадка и кислотное число значительно уменьшаются в присутствии фосфитного АО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang, C.; Yan, G.-l.; Luo, G.-m. Synthetic Antioxidant Polymers: Enzyme Mimics. In Antioxidant Polymers: Synthesis, Properties, and Applications; Cirilo, G., Iemma, F., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012.
2. Ёмин, А. Н., Лосев, Ю. П., Метелица, Д. И. Влияние полисульфида галловой кислоты на активность и стабильность каталазы в разных средах // Биохимия. – 2000. – № 2 (65). – С. 298-308.
3. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия тепла и света. – Л.: Химия, 1972. – 544 с.
4. ГОСТ 981-75 Масла нефтяные. Метод определения стабильности против окисления.

УДК 630+631.811.98

Е.А. Флюрик, доц., канд. биол. наук (БГТУ, г. Минск);
С.В. Соловей, учащ.; В.Н. Клинецвич, магистр биол. наук, зав. учеб. лаб.
(УО «Национальный детский технопарк», г. Минск)

ПРОРАЩИВАНИЕ СЕМЯН СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР С ПРИМЕНЕНИЕМ СТИМУЛЯТОРОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

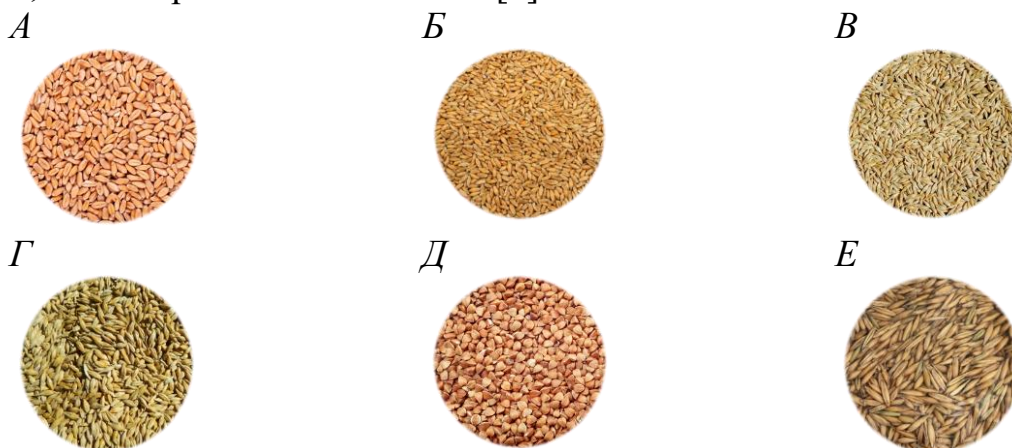
Сельское хозяйство является одной из важнейших отраслей экономики нашей страны. Общая площадь сельскохозяйственных земель занимают более 8,6 млн. га, или 42 % земельного фонда Республики Беларусь, из которых посевная площадь сельскохозяйственных культур составляет 5,7 млн. га или 70,3% от общей площади сельскохозяйственных земель [1]. Высокий удельный вес в структуре растениеводства занимают зерновые культуры, а также кормовые культуры, что обусловлено специализацией сельского хозяйства. Продуктивность сельского хозяйства во многом зависит от использования новых технологий и внедрения эффективных методик, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур. Рассмотрим основные зерновые культуры, такие как пшеница, ячмень, рожь, тритикале, овёс и гречиха (рис. 1). Пшеница (лат. *Triticum*) по калорийности превосходит другие зерновые культуры и является самой распространенной в мире. Зерно пшеницы содержит около 70% углеводов, 10-20% белка, 2,0-2,5% жиров, 2,3%. Пшеница богата витаминами А, В1, В2, В3, В6, В9 и является рекордсменом среди злаковых культур по содержанию витамина Е, а также содержит эргостерин – провитамин витамина D2 [2].

Рожь (лат. *Secale cereale*) является важнейшей продовольственной и кормовой культурой. Белковый комплекс ржи на 50% состоит из альбуминов и глобулинов, в то время как у пшеницы их содержание не превышает 20-25% и по сравнению с другими зерновыми культурами, зерно ржи отличается более высоким содержанием незаменимых аминокислот, в частности, лизина и аргинина. По количеству лизина рожь в 1,5 раза превосходит пшеницу [3].

Тритикале (лат. *×Triticosecale*, от лат. *triticum* – пшеница и лат. *secale* – рожь) – ценная зерновая культура, созданная путем объединения хромосомных комплексов пшеницы и ржи. Так как сбор протеина с 1 га тритикале самый высокий среди всех зерновых культур, зерно тритикале превосходит овес и ячмень по кормовой ценности. А зеленая масса содержит больше лизина, белка, каротиноидов, легкоусвояемых углеводов, чем рожь и пшеница [2].

В ячмене (лат. *Hordeum*) находится небольшое количество крахмала и много клетчатки, по ее содержанию он уступает лишь овсу. Ячмень содержит витамины группы В, РР, Е, богат микроэlemen-

тами, много кремниевой кислоты [3].



A – пшеница; *B* – тритикале; *B* – ячмень *Г* – рожь; *Д* – гречка; *Е* – овёс

Рисунок – Внешний вид семян растений, выращиваемых в сельском хозяйстве

Овес (лат. *Avena*) является незаменимым компонентом в составе любого комбикорма, так как содержит много полезных элементов, укрепляющих иммунную систему и в большом количестве холин (витамина В4. В составе зерен овса присутствуют также витамины группы В, витамин Е, железо, кремний, фосфор, магний, калий, цинк [3].

Гречиха вид травянистых растений (лат. *Fagopyrum*) – крупяная хлебная и медоносная культура, группа псевдозерновых. Само растение возделывают ради получения зерна, которое употребляют в пищу и на корм животных. Семена гречихи используют таким же способом, как и зерно, – производят крупу, делают муку. Гречиха, как и другие псевдозерновые культуры, богата углеводами, белком, клетчаткой и минеральными веществами. Углеводов в гречихе, как и в других крупах около 60 %, а по содержанию лизина и метионина белки гречихи превосходят все крупяные культуры, для гречихи характерна высокая усвояемость – до 78% [4].

На формирование урожая сельскохозяйственных культур оказывают влияние как природные факторы (естественное плодородие почвы, погода), так и биологические (органические удобрения, семена, гибриды), а также организационно-техногенные факторы (обработка почвы, минеральные удобрения, средства защиты растений).

В экстенсивном земледелии, основанном на минимальном вложении в землю и в производство, получение урожая на 50-60% обусловлено природными факторами. В интенсивном земледелии за счет сортосмены, высокого уровня химизации резко возрастает роль биологических (28-37%) и техногенных факторов (37-43%) [5].

Факторов, которые могут оказать негативное воздействие на снижение урожайности растений, огромное количество, но с рядом из них помогают справиться стимуляторы или регуляторы роста расте-

ний, обладающие высокой биологической активностью и стимулирующие более продуктивный рост растений, тем самым способствуя повышению урожайности. При стимуляции роста, растение раньше и активнее вступают в фазу цветения и плодоношения и меньше подвержено влиянию вредителей.

Стимуляторы по происхождению делятся на природные и синтетические, а также на различные виды, обладающие своими особенностями. Например, природные стимуляторы содействуют выработке в растениях фитогормонов, которые представляют собой низкомолекулярные органические вещества, оказывающие сильное влияние на физиологические и формообразовательные процессы растений.

К фитогормонам относятся ауксины, цитокинины, брассиностероиды, гиббереллины и некоторые виды витаминов. Брассиностероиды повышают сопротивляемость растений к заболеваниям, т. е. формируют общий иммунитет. Гиббереллины – стимулируют семена к прорастанию цветение и завязь плодов, способствуют накоплению растением полезных веществ. Ауксины – фитогормоны развивающие корни, и способствуют распределению веществ. А цитокинины стимулируют рост растения в общем, а также способствуют пробуждению и развитию почек.

В связи с возможным многообразием действий на рост и морфогенез растений, фитогормоны и их аналоги активно исследуются и применяются в биотехнологии и сельском хозяйстве. Применяя тот или иной фитогормон можно контролировать и руководить процессами роста и развития растений на различных этапах их вегетации.

Исходя из выше перечисленного, перед нами была поставлена следующая цель: в лабораторных условиях подобрать наиболее эффективные стимуляторы роста для сельскохозяйственных культур, изучить результаты влияния различных стимуляторов на всхожесть и рост растений, и определить самый эффективный.

Для достижения указанной цели были сформулированы следующие задачи: подготовить растительное сырье, различные стимуляторы роста, произвести проращивание семян с добавлением стимуляторов и сравнить полученные результаты с контрольным образцом, проанализировать эффективность действия стимуляторов роста.

Эксперимент был проведен на базе лаборатории учреждения образования «Национальный детский технопарк». Для оценки стимуляции всхожести семян и их дальнейшего развития, семена выращивали в вегетационных сосудах с добавлением стимуляторов роста. Для анализа проращивания были взяты семена следующих культур: пшеница, ячмень, рожь, тритикале, овёс и гречиха, а в качестве стимуляторов были использованы: синтетический препарат «Экосил», на основе

тритерпеновые кислоты 50 г/л, водный экстракт растительного сырья гречихи, сырая зола шелухи гречихи, и разработанная на кафедре биотехнологии учреждения образования «БГТУ» композиция «Комбошок», на основе чайного гриба *Medusomyces gisevii* [6].

После культивирования растений в сосудах с добавлением различных стимуляторов были определены следующие показатели: всхожесть, длина наземной и корневой систем. По полученным данным производили оценку стимулирующих эффектов при проращивании семян сельскохозяйственных культур. Так было установлено стимулирующее влияние композиции «Комбошок» на увеличение длины стебля по сравнению с контролем на 8%, а также зафиксировано стимулирующее воздействие всех использованных стимуляторов на размер первых двух листьев гречихи. Дальнейшие наши исследования будут направлены на детализацию данных по стимулирующим эффектам изучаемых стимуляторов на рост и развитие сельскохозяйственных культур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сельское хозяйство Республики Беларусь / И. В. Медведева [и др.]. – Минск : Национальный статистический комитет Республики Беларусь, 2022. – 36 с.
2. Шпаар, Д. Зерновые культуры (Выращивание, уборка, доработка и использование) / Д. Шпаар. – Изд-во: ИД ООО «DLV АГРОДЕЛО», 2008. – 656 с.
3. Горбачев, В. В. Витамины, макро- и микроэлементы / В. В. Горбачев, В. Н. Горбачева // Минск: Книжный дом «Интерпрес-сервис», 2002. – С. 76–79.
4. Клыков, А. Г. Биологические ресурсы видов рода *Fagopyrum* Mill. (гречиха) на Российском Дальнем Востоке (таксономия, химический состав, возможность использования, культивирование): дис. ... д-ра б. н.: 03.02.14, 03.02.08 / А. Г. Клыков. – Владивосток, 2013. – 128 л.
5. Факторы, влияющие на урожайность сельскохозяйственных культур в условиях Новгородской области [Электронный ресурс. – Минск, 2023. – Режим доступа: <https://apk.novreg.ru/factory-vliyaushcie-na-urozhaynost-sel-skokhozyaystvennykh-kul-tur.html>. – Дата доступа: 05.01.2023.
6. Флюрик, Е. А. Влияние препарата «Комбошок» на рост гречихи посевной / Е. А. Флюрик, В. Д. Михайловская, В. Н. Клинецвич // Материалы студенческой научной конференции за 2015 год: В 2 ч. Ч. 1. Технические науки / под ред. С. Т. Антипова; Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж, 2015 г. – С. 520.

УДК 579.22: 577.152.1

Т.В. Семашко, доц., канд. биол. наук, вед. науч. сотр.;
Л.А. Жуковская, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ СИДЕРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛЮКОЗООКСИДАЗЫ *PENICILLIUM ADAMETZII*

Известно, что эффективная работа биоэлектрохимических устройств основана на взаимном превращении окисленных и восстановленных форм ферментов в ходе редокс процессов, а наночастицы благородных металлов усиливают электрокаталитические свойства ферментов класса оксидоредуктаз [1, 2].

Улучшение электрического контакта редокс-центров с электродом можно достигнуть их модификацией функционализированными наночастицами, в качестве которых могут выступать наночастицы на основе сидерофильных элементов – элементов 4 периода (имеющих сродство к железу) [3, 4].

Особый интерес представляют наночастицы (НЧ) металлов. В основном это НЧ Au-НЧ и Ag-НЧ, однако их дороговизна заставляет исследователей обращать внимание на другие наноструктуры на основе металлов (таких как Fe, Pt, Au, Ag, Ni), металлических сплавов, содержащих Pt, Au, Pb, Ir, Ru, Cu, Pd, и оксидов металлов (таких как ZnO, CuO, Cu₂O, MnO₂, TiO₂, CeO₂, SiO₂, ZrO₂, Fe₃O₄). Биосенсоры, сконструированные на основе вышеуказанных НЧ, характеризуются высокой селективностью, чувствительностью, быстрым временем отклика и стабильностью. Следует отметить, что сведения об использовании в биосенсорных технологиях НЧ на основе переходных металлов и их оксидов единичны [5-8].

Цель работы – исследовать влияние НЧ металлов/оксидов металлов (Au, Co, Fe, Mn) на электрохимические свойства глюкозооксидазы *Penicillium adametzii*.

Ранее с использованием различных методов получены наночастицы на основе сидерофильных элементов (Au, Co, Fe, Mn). Проведена их функционализация. Установлено, что для функционализации наночастиц золота в фосфатном буфере требуется введение полиэтилен гликоля. Для стабилизации наночастиц кобальта использовали стеарат натрия, наноразмерное железо функционализировали полифенолами, содержащимися в чайном экстракте и пермеате культураль-

ной жидкости *P. adametzii*, а наночастицы марганца и диоксида марганца – ПАВ.

Проведена иммобилизация глюкозооксидазы *P. adametzii* с вышеуказанными наночастицами на графит. Исследована электрохимическая активность полученных конъюгатов. В качестве медиатора использовался ферроцен. Результаты экспериментов представлены в таблице

Таблица – Влияние наночастиц на силу образуемого тока в реакции окисления глюкозы и сродство глюкозооксидазы, иммобилизованной на графите

Наночастицы/ГО	I _{max} , μ A		K _M , ммоль	
	4,5 ед/мл	0,5 ед /мл	4,50 ед/мл	0,5 ед /мл
Mn	29,3	6,1	39,7	11,6
Fe	0,2	0,1	39,4	66,1
Co	19,4	13,4	35,6	27,2
Au	35,4	20,6	23,8	5,9

Максимальный уровень тока отмечен при использовании наночастиц золота 20,6–35,4 мкА. Лучшие результаты по сродству фермента к субстрату (K_M 5,9 и 23,8 ммоль) также отмечены при исследовании конъюгатов с наночастицами золота.

Стабильность конъюгатов фермента с наночастицами исследовали при температуре 50°C. Следует отметить, что все проверенные наночастицы не оказывали стабилизирующего действия на глюкозооксидазу, а константы термоинактивации незначительно отличались от контроля и варьировали в пределах $(1,79–2,98) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Таким образом, получены электрохимически активные конъюгаты глюкозооксидазы и наночастиц сидерофильных элементов, иммобилизованных на графите. Установлено, что максимальная сила тока (20,6–35,4 мкА) отмечается при применении электродов, сконструированных с использованием конъюгатов с наночастицами золота. Показано, что наночастицы не влияли на стабильность фермента (константы термоинактивации изменялись в пределах $(1,79–2,98) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$).

Работа выполнена в рамках проекта Б21АРМ-021, финансируемого БРФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

- Ouyang, Y. Functional catalytic nanoparticles (nanozymes) for sensing [Electronic resource] / Ouyang Y., M. O'Hagan, I. Willner // Biosens. Bioelectron. – 2022. – Mode of access: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956566322008089?via%3Dihub>. – Date of access: 09.01.2023.
- Биосенсоры для детекции глюкозы в крови больных диабетом / Т. Семашко [и др.] // Наука и инновации. – 2018. – № 1 (179). – С. 73-78

3. Использование наноматериалов для обеспечения ферментативного электрокатализа в глюкозных сенсорах путем прямого безмедиаторного переноса электронов / Т.В. Семашко [и др.] // Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты: Сборник научных трудов. – 2018. – Т. 10. – С. 379-391.

4. Семашко, Т. В. Использование пермеата культуральной жидкости *Penicillium adametzii* ЛФ F-2044.1 в синтезе наночастиц железа. / Т. В. Семашко, А. В. Петкевич, А. Н. Еремин // Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты: Сборник научных трудов. – 2017. – Т. 9. – С. 104-115.

5. Stasyuk, N. Nanoparticles of noble metals for enzymatic sensors: an amperometric glucose biosensor for wine analysis / N. Stasyuk, G. Gayda, H. Klepach, M. Gonchar, T. Semashko // Sensor Letters. – 2017. – Т. 15, № 8. – P. 647-654.

6. Alamry, I.K.A. Application of electrically conducting nanocomposite material polythiophene NiO/Frt/GOx as anode for enzymatic biofuel cells / I.K.A. Alamry // Materials (Basel). – 2020. – Vol. 13, №8. – P.1823. – doi: 10.3390/ma13081823.PMID: 32290640

7. Shakeel, I.N. Green synthesis of ZnO nanoparticles decorated on polyindole functionalized-MCNTs and used as anode material for enzymatic biofuel cell applications / I.N. Shakeel, I.M. Ahamed, S. Kanchi, A.H. Kashmery // Sci Rep. – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. 5052. – doi: 10.1038/s41598-020-61831-4.PMID: 32193477.

8. New magnetic nanoparticles for biotechnology / A. Hutten [et al.] // J. Biotechnol. – 2004. – Vol. 112, No. 1-2. – P. 47-60.

UDC: 547.371:547.372

S. Sh. Sharipov, Doctor of philosophy (PhD) of Technical Sciences,
assistant professor (Navoi state university of mining and technologies,
Navoi, Republic of Uzbekistan)

FORMATION OF ORGANIC COMPOUNDS DURING BACTERIAL OXIDATION OF FLOTATION CONCENTRATE

The world reserves of gold deposits with oxidized ores are practically depleted, and at the same time the share of gold in stubbornly gold-bearing mineral raw materials is increasing [1-3]. Persistent gold-containing ores are processed mainly by bacterial oxidation of the flotation concentrate. It is known that the composition of the solution of organic and inorganic origin is important for bacterial oxidation of the flotation concentrate and for the extraction of precious metals[4-6]. Bacterial leaching methods belong to one of the modern directions of mineral raw

materials processing, which allows processing of gold-bearing resistant ores and ensuring effective environmental protection [7].

This paper presents the results of a study of the chemical composition of an organic solution in the process of bacterial oxidation of a flotation concentrate. We selected 13 selection points for the study: 1-upper drain Classifier; 2-flotation Concentrate from UPS;3-Reactor 2-1; 4-Reactor 2-2; 5-Reactor 2-3; 6-Reactor 2-4; 7-Reactor 2-5; 8-Reactor 2-6;9-countercurrent decantation Unit CD-1; 10-countercurrent decantation Unit CD-3; 11-KEMIX Feed; 12-cyanidation Tails; 13-cinder cyanidation Tails.

The liquid and solid phases were separated from the received samples and the density, pH of the medium and the solid phase content in the pulp were determined. Analysis of the study results shows that the pulp density is boiled in the range of 1068-1308 g / l, the solid phase content is from 114 to 486 g per 1000 g, i.e. from 11.4% to 48.6%, and the pH of the medium changes in the range from 8.45 to 2.05. The increase in the acidity of the medium is caused by the formation of sulfuric acid from sulfide-containing minerals directly under the action of bacteria.

We also determined the qualitative and quantitative analysis of the protein composition of the liquid phase by liquid chromatography, the results of which are shown in Fig.

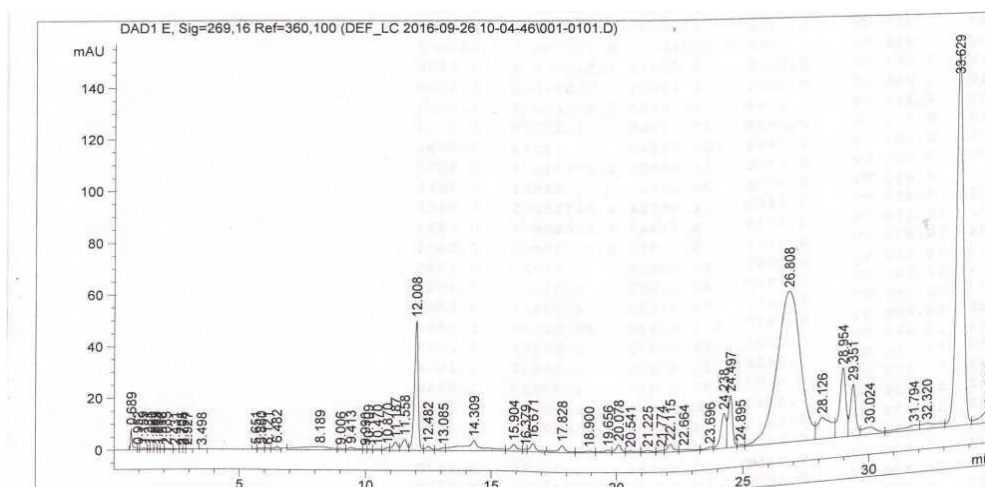


Figure – Liquid chromatogram of amino acids of the liquid phase of bacterial oxidation of the flotation concentrate

Analysis of the results of the study (Fig.1) shows that the solution contains mainly three types of amino acids – cysteine, threonine and arginine, the quantitative results of which are provided in the table. Qualitative analysis of the liquid amino acid chromatogram was carried out on the basis of a series of standard amino acid mixtures. The quantitative analysis of the protein composition of the liquid phase by liquid chromatography has been studied, the results of which are shown in the table.

Table – Results of chromatographic analysis of the liquid phase of the flotation concentrate

№	Name of samples	Cysteine		Threonine		Arginine	
		[mAu*s]	mg / ml	[mAu*s]	mg / ml	[mAu*s]	mg / ml
	Standard [mAU*s]	73,45		284,8		285,86	
1.	The reactor 2-1	275,6	0,0912	513,67	0,034	519,87	0,0455
2.	The reactor 2-2	300,5	0,1023	518,18	0,040	526,24	0,0522
3.	The reactor 2-3	314,4	0,1447	524,23	0,046	521,11	0,0504
4.	The reactor 2-4	76,64	0,026	325,48	0,028	214,548	0,0187
5.	The reactor 2-5	158,67	0,054	347,23	0,033	272,38	0,0238
6.	The reactor 2-6	69,48	0,0236	213,17	0,018	185,196	0,0162
7.	CD-1	367,7	0,0322	187,27	0,011	167,234	0,0163
8.	CD-3	54,8	0,018	146,18	0,017	189,94	0,0166
9.	KEMIX nutrition	24,3	0,005	76,4	0,008	88,86	0,0077
10.	Cyanidation tails	-	-	-	-	248,3	0,0217

Analysis of the results of quantitative analysis of the protein composition of the liquid phase by liquid chromatography showed (table) that the solution was mainly three types of amino acids – cysteine, threonine and arginine. These hydrophilic amino acids are not found in the classifier and flotation concentrate, indicating that they are mainly isolated as metabolites from acidophilic microorganisms in oxidation reactors. The identified three types of amino acids are able to form organometallic complexes with gold ions chelates.

Thus, the comparison of dissolved gold in the liquid phase has a positive correlation with the content of amino acids.

LITERATURES

1. Kuvandik S., Bakhodir M., Sanat S. Investigation Of Changes In The Concentration Of Metals In The Process Of Bacterial Oxidation Of Flotation Concentrate //Journal of Contemporary Issues in Business and Government Vol. – 2021. – T. 27. – №. 1.

2. Umrzokov A., Muhiddinov B.F., Vapoyev Kh., Nurmonov S., Turdiyeva O. Synthesis Of Dimethylethynyl-Carbinol And Methylethylethynyl-Carbinol And Research Of Some Of Their Physical And Chemical Properties // International Journal of Advanced Science and Technology. Vol. 29, No. 9s, (2020), pp. 4103-4110.

3. Vapoyev Kh., Umrzokov A., Kodirov S.. The impact of the nature of catalysts and peptizers on the synthesis of methyl pyridines. *Universum:технические науки* 2022. С.33-36.

4. Кодиров С.М., Ваповев Х.М., Умрзоков А.Т., Шарипов С.Ш., Бектуров Р.Р. Синтез пиридиновых производных на основании гетерогенных катализаторов. *Universum:технические науки. Выпуск 12(105).* 2022. Ст.37-44.

5. Хасанов А. С., Вохидов Б. Р., Арипов А. Р., Асроров А. А., Пирназаров Ф. Г., Шарипов С. Ш., Немененок Б. М. Исследование повышения степени извлечения аффинированного палладиевого порошка из сбросовых растворов // Литьё и металлургия. 2020. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-povysheniya-stepeni-izvlecheniya-affinirovannogo-palladievogo-poroshka-iz-sbrosovyh-rastvorov> (дата обращения: 13.01.2023).

6. Санакулов К. С., Шарипов С. Ш., Мухиддинов Б. Ф. Исследование изменения концентрации ионов металлов в бактериальном окислении флотоконцентрата в жидкой фазе // Горный вестник Узбекистана. - Навои. – 2020. – №. 4. – С. 24-28.

7. Шарипов С. Ш., Мухиддинов Б. Ф. Бактериальное выщелачивание сульфидных флотоконцентратов // Universum: технические науки. – 2020. – №. 12-4 (81). – С. 97-100.

УДК: 547.821.41

С.М. Кодиров, базовый докторант;
Х.М. Вапоев, д-р техн. наук, проф.;
А.Т. Умрзоков, канд. техн. наук доц.
(НГГТУ, г. Навои, Республика Узбекистан)

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ С МОНО- И ДИАКТИВНЫМИ СОСТАВАМИ НА ВЫХОД ПИРИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

В статье приводятся результаты пиридиновых производных полученных на основе катализатора различного состава и при этом исследовать эффективности новых каталитических систем для синтеза пиридиновых производных. Для разработки каталитических систем был использован Ангренский каолин (Узбекистан). Разработка и внедрение новых каталитических систем приводит к снижению проблем связанных с покупкой катализаторов и вовлечет для республики за собой экономическую выгоду [1-3].

В состав катализата, полученного реакцией ацетилен с аммиком при высокой температуре, входит смесь соединений: 2- и 4-метилпиридины, ацетонитрил, винилпиридин, высшие представители производных пиридина – такие как лутидины, коллидины, различные смолы и другие азотсодержащие вещества [4-6].

Были приготовлены разные марки катализаторов с моно- и диактивными составами и исследованы каталитические свойства в интервалах температур от 340÷460 °С (таблица).

При проведении синтеза в интервале температур 340-420°С с использованием катализатора марки КХК-13(CdO-13,0%+Cr₂O₃-

5,0%+каолин-82,0%) с повышением температуры увеличивается выход 2-метилпиридина с 35,7 до 45,4%, 4-метилпиридина с 15,4 до 24,8% (в сумме 2- и 4-метилпиридинов 70,2%) соответственно.

С повышением температуры от 440°C наблюдается увеличение выхода азотсодержащих соединений (винилпиридина, высших представителей производных пиридина, лутидинов, нитрилов, различных смол). А это приводит к отравлению окиси кадмия, считающаяся основным действующим веществом катализатора.

В результате дегидроциклизации при реакции ацетилен а аммиком увеличивается выход пиридиновых производных. При высокой температуре – 360-420°C увеличивается конверсия и адсорбция ацетилен. Также было показано, что альтернативная температура образования метилпиридинов (2-МП и 4-МП) при использовании моно- и диактивных катализаторов составляет 420°C.

Таблица – Зависимость выход метилпиридинов от температуры

№	Название катализатора	Температура, °С	Синтезированные продукты, в %		
			2-МП	4-МП	другие соединения
1	2	3	4	5	6
1	КК-13. (CdO-13,0%, каолин-87,0%)	340	28,6	9,4	5,1
		360	30,7	12,3	6,4
		380	35,3	16,7	8,6
		400	38,6	19,5	10,2
		420	41,2	22,4	13,7
		440	36,3	17,6	18,4
		460	30,4	11,3	23,6
2	ХК-13. (Cr ₂ O ₃ -13,0%, каолин-87,0%)	340	24,6	7,3	6,4
		360	26,7	8,8	9,1
		380	27,4	12,3	10,5
		400	29,4	14,6	13,8
		420	32,5	16,7	15,8
		440	27,5	14,4	19,9
		460	23,3	8,8	25,5
3	ЦК-13. (ZnO-13,0%, каолин-87,0%)	340	19,4	6,6	10,1
		360	22,3	7,5	13,4
		380	23,3	9,4	15,8
		400	25,7	11,5	19,8
		420	27,5	13,3	22,3
		440	25,4	11,5	28,1
		460	20,1	4,4	33,6
4	КХК-13. (CdO-13,0%, Cr ₂ O ₃ -5,0%, каолин-82,0%)	340	35,7	15,4	3,6
		360	37,2	17,4	5,3
		380	39,5	19,8	6,4
		400	43,2	22,6	8,8
		420	45,4	24,8	10,2
		440	43,5	22,2	12,3
		460	41,8	20,8	14,7

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
5	КЦК-13. (CdO-13,0%, ZnO-5,0%, каолин-82,0%)	340	29,6	8,4	5,2
		360	32,0	11,5	7,6
		380	35,5	13,0	9,7
		400	38,4	16,6	11,5
		420	41,8	19,2	13,2
		440	39,2	16,2	16,5
		460	36,5	14,5	19,7
6	ХЦК-13. (Cr ₂ O ₃ -13,0%, ZnO-5,0%, каолин-87,0%)	340	21,4	3,1	3,4
		360	25,0	5,3	6,0
		380	30,7	7,6	9,8
		400	34,9	9,6	13,3
		420	38,7	12,3	16,4
		440	34,3	10,5	19,3
		460	30,8	7,6	21,6

Выше этой температуры ускоряется переход активного компонента CdO восстановлением в состояние металлического кадмия, что приводит к снижению каталитической активности катализатора (таб.).

Заключение. В работе были разработаны и изучены катализаторы с разным составом на выход пиридиновых производных. Установлено, что среди монокомпонентных катализаторов был более эффективным катализатор марки КК-13 ((CdO-13,0%, каолин-87,0%)(2-метилпиридин-41,2%,4-метилпиридин-22,4%)) с выходом 63,6%, а среди двухкомпонентных катализаторов марки КХК-13 (CdO-13%,Cr₂O₃-5, каолин-82%)(2-метилпиридин-45,4%, 4-метилпиридин-24,8%)) с выходом 70,2%. С повышением температуры от 440°C наблюдается увеличение выхода азотсодержащих соединений и установлено, что это приводит отравлению окиси кадмия, считающаяся основным действующим веществом.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.M.Qodirov, B.F.Muxiddinov, H.M.Vapoyev, A.T.Umrzoqov, X.X.Karamatova. Geterogen-katalitik usulda metilpiridinlar sinteziga katalizatorlar tabiati va haroratning ta'siri / Fan va ishlab chiqarish integratsiyalashuvi sharoitida kimyo texnologiya, kimyo va oziq ovqat sanoatidagi muammolar va ularni bartaraf etish yullari/ Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. Namangan 2022 y. 166 b.

2. Kh. Vapoyev, A.Umrzokov, S.Kodirov. The impact of the nature of catalysts and peptizers on the synthesis of methyl pyridines. Universum:технические науки 2022. Ст.33-36.

3. Кодиров С.М., Ваповев Х.М., Умрзоков А.Т., Шарипов С.Ш., Бектуров Р.Р. Синтез пиридиновых производных на основании гетерогенных катализаторов. Universum:технические науки. Выпуск

12(105). 2022. Ст.37-44.

4. Kuvandik S., Bakhodir M., Sanat S. Investigation Of Changes In The Concentration Of Metals In The Process Of Bacterial Oxidation Of Flotation Concentrate //Journal of Contemporary Issues in Business and Government Vol. – 2021. – Т. 27. – №. 1.

5. Санакулов К.С. и др. Исследование изменения концентрации ионов металлов в бактериальном окислении флотоконцентрата в жидкой фазе //Горный вестник Узбекистана. – Навои. – 2020. – №. 4. – С. 24-28.

6. Шарипов С. Ш. У., Мухиддинов Б. Ф. Бактериальное выщелачивание сульфидных флотоконцентратов //Universum: технические науки. – 2020. – №. 12-4 (81). – С. 97-100.

УДК 579.22: 577.152

Т.В. Семашко, доц., канд. биол. наук, вед. науч. сотр.
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск);
Л.А. Жуковская, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)
В.И. Пригодская, студ. биологического факультета
(Белорусский государственный университет, Минск);

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НАНОЧАСТИЦ

Флавоноиды – полифенольные соединения, содержащие 15 углеродных атомов, образующие два ароматических кольца, соединенных с помощью трехуглеродного мостика [1]. Выделяют несколько основных классов флавоноидов: флаванолы, флавоны, флаван-3-олы, антоцианидины, флавононы и изофлавоны (рисунок). Флавоноиды содержат различные функциональные группы, которые могут вызывать образование наночастиц (НЧ).

Предположено, что таутомерные превращения флавоноидов из енольной формы в кетоформу могут высвободить реакционноспособный атом водорода, который может восстанавливать ионы металлов с образованием НЧ [2].

Согласно литературным данным в качестве стабилизаторов НЧ могут выступать флавоноиды, которые предположительно включают ионы металлов в хелатный комплекс и восстанавливают их [2, 3].

Цель работы – анализ возможности использования флавоноидов, полученных из мицелиальных грибов, в качестве стабилизаторов НЧ.

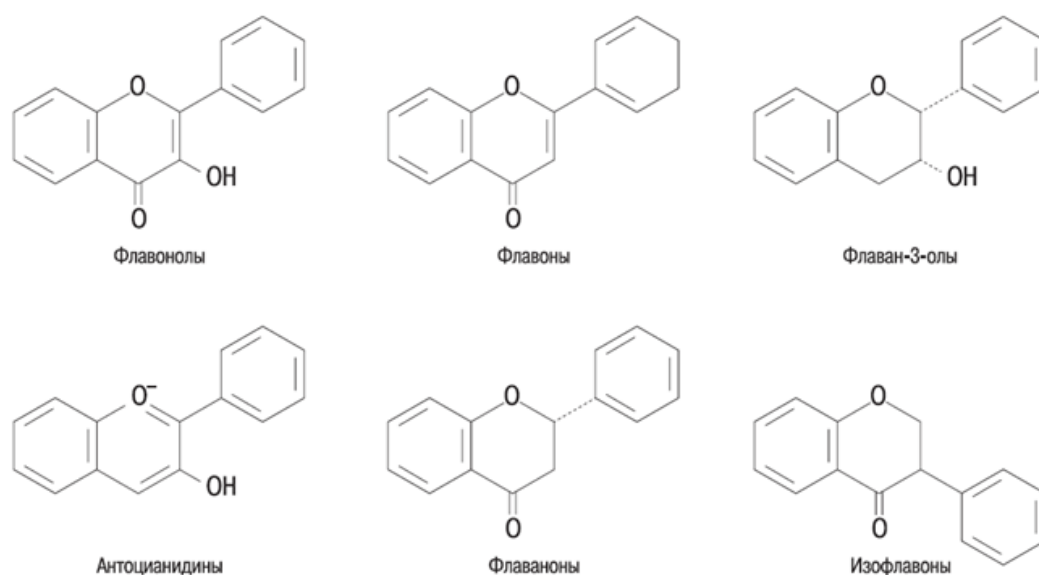


Рисунок – Химическая структура основных классов флавоноидов.

Для получения биологически активных метаболитов (предположительно флавоноидов), мицелиальные грибы выращивали в колбах на жидкой среде Билай с добавлением и без AgNO_3 (0,1 миллимоль/л). После отделения мицелия культуральную жидкость грибов концентрировали путем упаривания.

Наличие флавоноидов, стабилизирующих НЧ, определяли спектрофотометрически в диапазоне 260-560 нм, а также химически, используя борно-лимонную реакцию (реакцию Вильсона).

В последующем, путем проведения качественной реакции Вильсона, исследовали взаимодействие концентратов культуральных жидкостей с борной кислотой в присутствии лимонной кислоты, наблюдая ярко-желтое окрашивание (образование батохромного комплекса (в случае участия в реакции 3-ОН-группы), который не разрушается при добавлении лимонной кислоты), либо воздействие борной кислоты обуславливало появление светло-коричневого окрашивания, которое исчезало при добавлении лимонной кислоты.

Дальнейшее спектрофотометрическое определение флавоноидов осуществляли по максимумам собственного поглощения. Спектрофотометрический метод анализа базируется на избирательном поглощении монохроматического света раствором исследуемых веществ. Поглощение обусловлено электронными переходами с орбиты донорного заместителя на вакантную орбиту бензольного кольца или акцепторного заместителя. Для флавоноидов в УФ-спектре характерны две интенсивные полосы поглощения в длинноволновой области 320-380

нм и в коротковолновой 240-270 нм, а для флавонолов 350-390 нм и 250-270 нм соответственно, дополнительный максимум при 300 нм.

В результате исследований концентратов культуральных жидкостей *F. oxysporum* 447, *F. oxysporum* 565, *F. oxysporum* 1, *F. oxysporum* 2, *Ph. chrysosporium* 110, *P. glabrum* 156, *P. glabrum* 155, *P. canescens* 13, *P. chrysogenum* 4, *P. decumbens* 1, *P. lanosum* 1, *P. lilacinum* 2, *P. varians* 6, *P. jensenii* 5; меди – *Penicillium* sp., *P. adametzii* 2044.1, *P. funiculosum* 46, *P. chrysogenum* 3, *P. jensenii* 1, *P. canescens* 13, *P. expansum* 7 показано, что максимумы поглощения варьировали в диапазоне 320-370 нм. Наиболее высокие показатели поглощения (0,25 и 0,30 при 320 и 324 нм соответственно) характерны для *F. oxysporum* 447, *Ph. chrysosporium* 110.

Таким образом, установлено, что флавоноиды, синтезируемые исследуемыми мицелиальными грибами, оказывают влияние на процессы образования и стабилизации НЧ серебра. Максимальное количество флавоноидов синтезируют *F. oxysporum* 447 и *Ph. chrysosporium* 110.

Работа выполнена в рамках проекта Б21УЗБГ-018, финансируемого БРФФИ

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев, Я.Ф. Флавоноиды глазами фармаколога. Особенности и проблемы фармакокинетики / Я.Ф. Зверев // *Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии.* – 2017. – Т. 15, № 2. – С. 4–11. doi: 10.17816/RCF1524-11.
2. Исследование некоторых биофизических аспектов механизма бактериального синтеза наночастиц сульфида серебра металловосстанавливающими бактериями *Shewanella oneidensis* MR-1 / А.С. Шебанова [и др.] // *Биофизика.* – 2014. – Т. 59, вып. 3. – С. 500–507.
3. Микробный синтез наночастиц: механизмы, характеристики, применение / Т.А. Воейкова [и др.] // *Биофизика.* – 2020. – Т. 65, № 5. – С. 878–885.

УДК 543.429.23 : 581.192.2

Е.Д. Скаковский, канд. хим. наук, доц., вед. науч. сотр.;
Л.Ю. Тычинская, канд. хим. наук; Е.И. Гапанькова, асп., науч. сотр.;
О.А. Молчанова, науч. сотр.; И.А. Латышевич, науч. сотр.
(ИФОХ НАН Беларуси, г. Минск);
С.А. Ламоткин, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

СОСТАВ ВОДНЫХ ЭКСТРАКТОВ ХВОИ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ, ИССЛЕДОВАННЫЙ МЕТОДОМ ЯМР

Водные экстракты хвои сосны обыкновенной широко используются в лечебной практике для приготовления укрепляющих и лечебных ванн при ревматизме, нервных и сердечно-сосудистых заболеваниях [1]. В их состав входят сахара, органические кислоты, водорастворимые витамины, фитонциды и танины. Для установления максимальных потребительских свойств необходим анализ состава.

Анализ литературных данных показывает, что состав водных экстрактов хвои сосны, несмотря на широкое их применение, изучен недостаточно. В своем исследовании мы использовали метод ЯМР, поскольку он позволяет проанализировать одновременно все растворимые компоненты, находящиеся в экстракте в заметных количествах.

Цель настоящей работы – сравнительный анализ состава водных экстрактов хвои сосны обыкновенной, полученных из образцов, отобранных в феврале (период покоя) и мае (активный рост).

Образцы хвои собирали с нижних веток 40-летней сосны *Pinus silvestris L.*, растущей в Северном лесопарке г. Минска, 15 февраля и 15 мая 2022 года. Затем хвою высушивали до постоянного веса при комнатной температуре, измельчали и заливали дейтерированной водой (D_2O). Экстракцию проводили при комнатной температуре в течение 24 часов.

После фильтрования растворы вносили в ампулы ЯМР. Для определения содержания растворимых веществ экстракцию проводили с использованием H_2O . Количество растворимых в указанных условиях веществ в феврале составило 5,4%, а весной – 11,7%.

Спектры ЯМР были записаны на спектрометре AVANCE-500 (Bruker-Biospin, Германия) с рабочими частотами 500 и 125 МГц для ядер 1H и ^{13}C , соответственно, при температуре 20°C в «количественном» режиме.

Углеродные спектры накапливали в течение 12 ч. Для идентификации соединений в идентичных условиях предварительно были записаны 1H и ^{13}C спектры доступных сахаров и аминокислот.

В качестве внутреннего стандарта и для последующих количе-

ственных расчетов использовали добавленный в раствор трет-бутиловый спирт заданной концентрации. Химические сдвиги сигналов стандарта в протонном спектре $\delta_{\text{СНЗ}} = 1,24$ м.д., в углеродном – $\delta_{\text{СНЗ}} = 30,29$ м.д.

Анализ ^1H спектров ЯМР исследуемых экстрактов показал, что с их помощью можно идентифицировать присутствующие в незначительных количествах аминокислоты, но линии углеводов при этом перекрываются, что затрудняет их количественное определение. Спектры на ядрах ^{13}C для данных целей более приемлемы.

На рисунке приведены ^{13}C спектры ЯМР экстрактов в D_2O . Цифрами обозначены номера идентифицированных соединений, соответствующие описанию, представленному ниже в таблице.

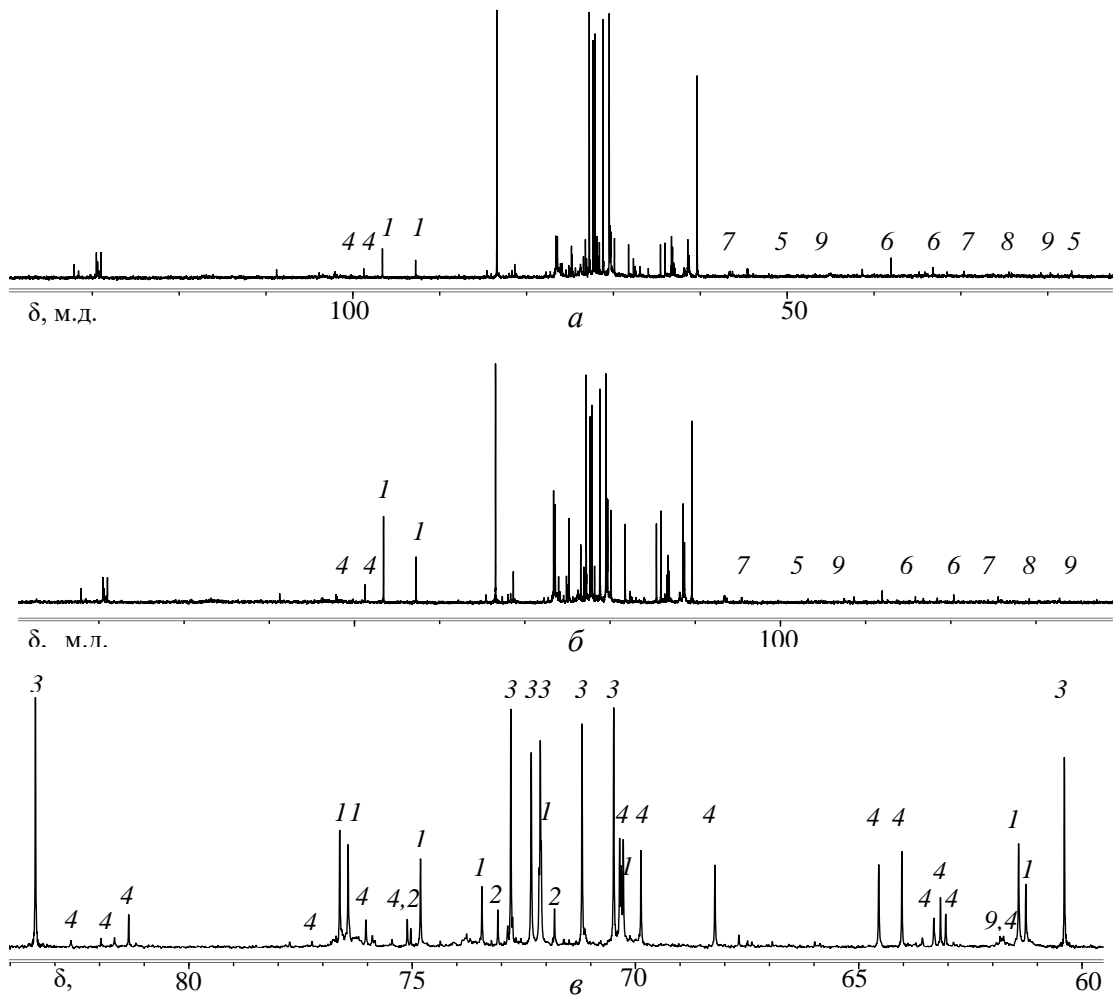


Рисунок – ^{13}C ЯМР спектры D_2O экстрактов хвои сосны: февраль (а), май(б), фрагмент спектра б (в)

Согласно спектральным данным установлено, что в экстрактах присутствуют четыре углевода: глюкоза (1), мио-инозитол (2), пинитол (3) и фруктоза (4).

Глюкоза в водном растворе существует в виде двух изомеров: α -глюкопиранозы и β -глюкопиранозы, а фруктоза – в виде пяти конформеров: α -фруктофуранозы, α -фруктопиранозы, β -фруктофуранозы, β -фруктопиранозы и кето-фруктозы. Подробное отнесение химических сдвигов этих соединений в ^1H и ^{13}C спектрах дано в работе [2].

Химические сдвиги ядер ^1H мио-инозитола приведены в [3], а ^{13}C – представлены в [4]. Наши результаты хорошо с ними коррелируют. Химические сдвиги монометилового эфира мио-инозитола приведены в базе данных [5] и соответствуют полученным результатам.

Из аминокислот в экстрактах были обнаружены: аланин (5), γ -аминомасляная кислота (6), аргинин (7), валин (8) и пролин (9). Химические сдвиги этих аминокислот подробно представлены в работе [6]. В следовых количествах присутствуют аскорбиновая и бензойная кислоты. Кроме того, в слабopольной области спектров регистрируются сигналы ароматических протонов фенольных соединений.

Содержание идентифицированных в экстрактах хвои сосны соединений представлено в таблице.

Таблица – Содержание соединений в D_2O экстрактах хвои сосны обыкновенной (мол. %)

№ п/п	Соединение	Месяц сбора образцов	
		февраль	май
1	глюкоза	11,8	19,6
2	мио-инозитол	4,1	3,1
3	пинитол	51,2	38,0
4	фруктоза	13,0	20,5
5	аланин	0,6	0,2
6	γ -аминомасляная кислота	1,0	0,8
7	аргинин	0,5	0,5
8	валин	0,6	0,5
9	пролин	2,2	1,8

Таким образом, содержание пинитола и мио-инозитола – важных с медицинской точки зрения компонентов – в зимнем образце больше, чем в экстракте весеннего образца. При этом общий выход экстрагированных водорастворимых соединений в мае выше, чем в феврале. Одновременно растет и содержание моносахаридов – глюкозы и фруктозы. Кроме того, присутствие свободных аминокислот в водных экстрактах хвои сосны обыкновенной расширяет возможности их применения для лечебных целей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коноплева М. М., Дейненко И. Д. Поиск новых видов сырья сосны лесной // Вестник фармации. 2006. Т. 33, № 3. С. 38–42.
2. Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Молчанова О. А., Колечкина А. И., Кухарчик Н. В., Капичникова Н. Г. Предварительная

оценка состава сока яблок с использованием метода ЯМР // Плодоводство. 2013. Т.25, № 1. С. 469–480.

3. Cerdan S., Hausen C. A., Johnson R., Inubushi T., Williamson J. R. Nuclear magnetic resonance spectroscopic analysis of myoinositol phosphates including inositol 1,3,4,5-tetraphosphate // J. Biological chemistry. 1986. V. 261. № 31. P. 14676–14680.

4. Chemical book : [сайт]. URL: https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_87-89-8_13CNMR.htm (дата обращения 23.01.2023).

5. BMRB – Biological Magnetic Resonance Bank : [сайт]. URL: https://bmr.io/metabolomics/mol_summary/show_data.php?id=bmse000103&whichTab=1 (дата обращения 23.01.2023).

6. Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Матвейчук С. В., Каранкевич Е. Г., Агабалаева Е. Д., Решетников В. Н. ЯМР спектроскопия в исследовании водных экстрактов травы пажитника греческого (*Trigonella foenum graecum L.*) // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 4. С 542–546.

УДК: 504.064.3

А.А. Шуба, доц., канд. хим. наук;
Т.А. Кучменко, зав. кафедрой, проф., д-р хим. наук;
Р.У. Умарханов, доц., канд. хим. наук (ВГУИТ, г. Воронеж)

ОЦЕНКА АДДИТИВНОСТИ РАСЧЕТНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЕНСОРОВ С ПОЛИКОМПОЗИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

При современном развитии технологических процессов для обеспечения высокой производительности работ необходима разработка новых устройств и подходов. Одним из перспективных направлений развития устройств для оценки показателей качества в биотехнологии, фармации, пищевом производстве является применение различных типов сенсоров и их массивов. Достаточно дешевыми, с высокой чувствительностью и быстрым временем отклика и регенерации являются пьезокварцевые газовые сенсоры. С их помощью можно быстро, недеструктивно получить информацию о качественном и количественном составе газовой фазы над пробой и по нему оценить свойства анализируемого объекта. При этом создание новых покрытий сенсоров является ключевым фактором, во многом определяющим аналитические характеристики сенсора. Традиционными аналитическими характеристиками пьезокварцевого сенсора являются максимальное изменение частоты его колебания за время сорбции, при использовании массива сенсоров они могут быть объединены в графические образы – «визуальные отпечатки», характеризующиеся

определенной площадью ($S_{в.о.}$, Гц·с), которая отражает общее содержание легко летучих веществ в газовой фазе над пробой [1].

Ранее был предложен подход по созданию поликомпозиционных покрытий (ПКП) [2], который позволяет минимизировать число сенсоров для решения конкретной задачи и миниатюризировать приборы. Одной из задач при использовании поликомпозиционных покрытий является оценка полноты получаемой информации, сопоставимой с информативностью от массива сенсоров.

На первом этапе для оценки полноты получаемой информации необходимо оценить аддитивность получаемых откликов или расчетных на их основе параметров. Цель данной работы – оценить аддитивность величины площади «визуального отпечатка» при анализе летучих соединений пьезосенсорами с поликомпозиционными покрытиями. Для достижения цели выбран массив сенсоров с покрытиями различной природы: дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6), октилполиэтоксифенол (ТХ-100), полиэтиленгликоль-2000 (ПЭГ-2000), полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГС), полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен сорбитан-моноолеат (Tween) и сенсоры с поликомпозиционными покрытиями на основе этих сорбентов (1/2): ДЦГ-18-К-6/ПЭГ-2000, ТХ-100/Tween, ПЭГА/ПДЭГС, ПЭГА/ДЦГ-18-К-6. Поликомпозиционные покрытия наносили на электроды пьезорезонатора в оптимальном по массе диапазоне для каждого сорбента с учетом геометрии области нанесения для получения максимального аналитического сигнала сенсора на основе ранее проведенных исследований [2]. В качестве тест-веществ для сорбции пьезосенсорами выбраны уксусная, изомаляновая кислоты, триэтиламин.

Для количественной оценки суммарного содержания летучих веществ в газовой фазе над пробой используют площадь «визуального отпечатка», которая рассчитывается как сумма интегралов под выходными кривыми сигналов сенсоров за время сорбции. Так как площадь «визуального отпечатка» представляет интегральную характеристику микровзвешивания паров веществ чувствительным покрытием, то влияние массы сорбентов на эту величину значимо. Поэтому проверяли аддитивность получаемых значений площадей «визуальных отпечатков» с учетом массы сорбентов в поликомпозиционном покрытии. В общем случае площадь «визуального отпечатка» при сорбции паров веществ на сенсорах с поликомпозиционными покрытиями ($S_{в.о.,ПКП}$) будет определяться следующей формулой:

$$S_{в.о.,ПКП} = x_1 S_{в.о.,1} + x_2 S_{в.о.,2} + \dots + x_n S_{в.о.,n},$$

где x_1, x_2, x_n – отношение массы сорбента в поликомпозиционном покрытии к массе соответствующего сорбента, для которого получена площадь $S_{в.о.,1}, S_{в.о.,2}, S_{в.о.,n}$ и т.д.

Проверку аддитивности проводили двумя способами, используя подходы [4]: по 3 σ -критерию; по уравнениям зависимости $S_{\text{в.о.,пкп}}$ от массы сорбентов поочередно.

По первому способу рассчитывали отклонение площади «визуального отпечатка» ($\Delta S_{\text{в.о.}}$) от аддитивной зависимости и сравнивали с критерием 3 σ . При ($\Delta S_{\text{в.о.}}$) > 3 σ отклонение от аддитивности считали статистически значимым. Кроме того, рассчитывали относительное отклонение от аддитивности площади «визуального отпечатка» ($\delta S_{\text{в.о.}}$), если $\delta S_{\text{в.о.}}$ > 10 %, то различия в аддитивности статистически значимы. Результаты проверки значимости отклонений от аддитивности по первому способу представлены в табл. 1.

Установлено, что отклонения значений площадей «визуальных отпечатков», полученных с помощью сенсоров с поликомпозиционными покрытиями, от аддитивности статистически значимы для сенсоров с покрытиями ДЦГ-18-К-6/ПЭГ-2000, ТХ-100/Tween только для изомаасляной кислоты и триэтиламина соответственно. Это объясняется повышенным сродством сорбентов ДЦГ-18-К-6 и Tween к кислотам и аминам соответственно, и возможным взаимодействием пленки сорбента с парами тест-вещества. Поэтому количественную оценку данных классов веществ в газовой фазе над пробами с помощью этих покрытий можно проводить только с применением сложных математических алгоритмов, где могут быть исследованы неаддитивные зависимости.

Таблица 1 – Проверка значимости отклонений площади «визуального отпечатка» от аддитивной величины с помощью 3 σ -критерия (n=3, P=0,95)

Состав полипокрытия (1/2)	Отношения масс сорбентов		$S_{\text{во,1}}$, Гц с	$S_{\text{во,2}}$, Гц с	$\sum S_{\text{во,1+2}}$, Гц с	$S_{\text{во,пкп}}$, Гц с	$\Delta S_{\text{в.о}}$	3 σ	$\delta S_{\text{в.о}}$	Значимость $\Delta S_{\text{в.о.}}$
	1	2								
ДЦГ-18-К-6/ ПЭГ-2000	0,55	0,37	440*	540	442	458	16	38	4	-
			342	432	348	471	123	150	35	+
ТХ-100/ Tween	0,78	0,72	322	1203	1117	964	153	210	14	+
			644	923	1166	1245	79	136	7	-
ПЭГА/ ПДЭГС	0,95	0,60	830	920	1340	1420	80	187	6	-
			710	1134	1213	1342	129	234	10	-

* – для каждого поликомпозиционного покрытия значимость оценена по результатам сорбции паров триэтиламина (разбавление в 100 раз, верхняя строка), изомаасляной кислоты (нижняя строка).

Также для оценки отклонения от аддитивного влияния сорбентов в поликомпозиционном покрытии на площадь «визуального отпечатка»

ка» применили 2-й способ из [4]. Для этого исследовали сорбцию разбавленных в 1000 раз паров уксусной кислоты на индивидуальной пленке ПЭГА различных масс, потом на поликомпозиционных покрытиях ПЭГА/ПДЭГС, ПЭГА/ДЦГ-18-К-6, при этом масса второго сорбента оставалась постоянной. Полученные данные по отклонению площади «визуального отпечатка» поликомпозиционного покрытия от аддитивности представлены в табл. 2. Значения площадей «визуальных отпечатков» для пленок ПДЭГС и ДЦГ-18-К-6 в парах уксусной кислоты равны 434 и 526 Гц с соответственно. Установлено, что статистически значимо отклоняются от аддитивности значения площадей «визуальных отпечатков» для поликомпозиционного покрытия ПЭГА/ДЦГ-18-К-6, что свидетельствует о возможном взаимодействии пленок сорбентов друг с другом или с парами сорбата.

Таблица 2 – Проверка значимости отклонений площади «визуального отпечатка» от аддитивной величины с помощью зависимостей от массы сорбента (n=3, P=0,95)

Масса сорбента в покрытии, мкг			S _{в.о.} , Гц с	Регрессионные коэффициенты		R ²
ПЭГА	ПДЭГС	ДЦГ-18-К-6		a	b	
5,6	-	-	690	395 ± 40	56 ± 19	0,98
7,5	-	-	853			
12,6	-	-	1102			
5,5	-	4,8	1123	-122 ± 43	236 ± 89	0,99
7,5	-	4,7	1722			
11,6	-	4,9	2603			
5,6	10,4	-	1305	618 ± 60	120 ± 65	0,99
10,2	9,8	-	1799			
13,1	10,7	-	2213			

Влияние ПДЭГС на сорбцию уксусной кислоты поликомпозиционным покрытием аддитивно. При аддитивной сорбции паров веществ на поликомпозиционных покрытиях возможна оценка относительного содержания веществ (ω , %) в газовой фазе методом простой нормировки с учетом кинетики сорбции веществ. Из проведенных исследований можно также сделать вывод, что поликомпозиционные покрытия аддитивно сорбируют те вещества, для которых чувствительность микровзвешивания на используемых сорбентах близка.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда
грант № 22-76-10048*

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучменко Т. А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.

2. Shuba, A.; Kuchmenko, T.; Umarkhanov, R. Piezoelectric Gas Sensors with Polycomposite Coatings in Biomedical Application. *Sensors* 2022, 22, 8529. <https://doi.org/10.3390/s22218529>.

3. Шуба А. А. Оценка состояния биопроб по результатам детектирования массивом пьезосенсоров легколетучих аминов различного строения и алифатических кислот. Дис... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. универ. инж. техн., 2013. 235 с.

4. Вершинин В. И., Цюпко Т. Г., Власова И. В. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5, № 4. С. 226-234.

Научное издание

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Материалы докладов 87-ой научно-технической
конференции профессорско-преподавательского
состава, научных сотрудников и аспирантов
(с международным участием)**

Электронный ресурс

В авторской редакции

Компьютерная верстка:

*А.В. Домненкова, С.В. Киселев, А.В. Лешкевич,
Е.Ф. Чернявская, С.В. Бушева, Е.О. Черник*

Усл. печ. л. 27,96. Уч.-изд. л. 28,86.

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.