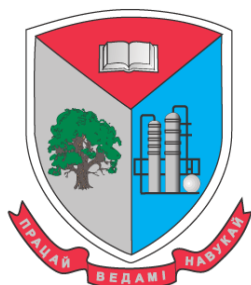


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

*Посвящается Дню белорусской науки,  
165-летию лесотехнического образованию Беларуси,  
60-летию организации научно-исследовательской части БГТУ,  
190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева*



## **ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Материалы докладов 88-й научно-технической  
конференции профессорско-преподавательского состава,  
научных сотрудников и аспирантов**

**29 января – 16 февраля 2024 года**

Минск 2024

УДК 661.7:005.745(06)(0.034)

**Технология органических веществ** : материалы 88-й науч.-технич. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 29 января – 16 февраля 2024 г. [Электронный ресурс] / отв. за изд. И. В. Войтов. – Минск: БГТУ, 2024. – 442 с. ISBN 978-985-897-187-8.

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 978-985-897-187-8**

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2024

**Подсекция «ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ И КОМПОЗИТЫ»**

УДК 678.046.3

А. В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПКМ;  
В. В. Боброва, канд. техн. наук, науч. сотр.;  
А. А. Кадыко, асп. (БГТУ, г. Минск);  
С. А. Ефремов, д-р хим. наук, зам. директор ЦФХМА;  
С. В. Нечипуренко, канд. техн. наук, вед. науч. сотр. ЦФХМА  
(КазНу им. аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан)

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ  
НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ**

В последние десятилетия применение натуральных, возобновляемых, экологически чистых и устойчивых материалов приобретает все большее значение в области науки о полимерах и полимерного материаловедения. Предполагалось, что эта область исследований преуспеет в производстве ценных продуктов с меньшим углеродным следом и экологическими последствиями. В связи с этим использование органических материалов в полимерах и эластомерах для улучшения их свойств вызвало большой интерес со стороны научного сообщества и даже крупных промышленных предприятий. Такие методы могли бы стать разумной заменой невозобновляемым источникам или синтетическим химическим веществам [1].

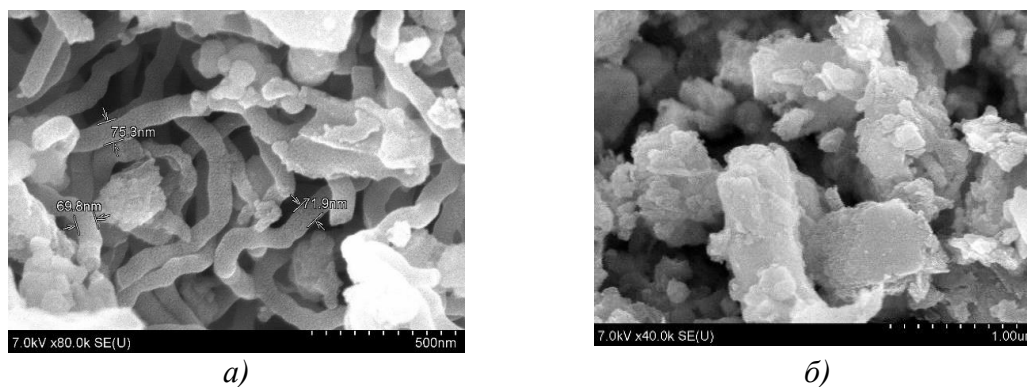
Резины относятся к одному из основных материалов в современном индустриальном обществе [2]. Традиционные наполнители, используемые в резинах, такие как сажа и осажденный диоксид кремния, имеют много недостатков. Технический углерод, получаемый из нефти, токсичен для окружающей среды, а осажденный диоксид кремния имеет высокую стоимость при производстве. Поэтому поиски альтернативных наполнителей для эластомерных композиций являются актуальной задачей. Преимуществами природных материалов являются их легкая доступность, простота процесса изготовления, меньшее потребление энергии, возможность обновления и хорошая перерабатываемость. Эти преимущества делают материалы на основе природного сырья альтернативой традиционным наполнителям во многих областях применения [3, 4].

В зависимости от источника происхождения натуральных материалов они подразделяются на три большие группы: животные, растительные и минеральные [5,6]. Основное различие между животными и растительными волокнами заключается в том, что первые состоят из

белка в качестве основного компонента, в то время как вторые состоят из целлюлозы. Большое количество растительных материалов, являющихся сельскохозяйственными отходами, широко используются в области биокomпозитов для применения в автомобилестроении, судостроении, строительстве и резиновой промышленности [7]. Некоторые из доступных растительных материалов – это семена или плоды, луб, листья, стебли, тростник, трава. Доступными минеральными материалами являются асбестовые, волокнистые и бруситовые волокна.

Из-за своей низкой цены и большого содержания кремнезема, по сравнению с другими натуральными материалами, рисовая шелуха была признана подходящей для широкого спектра использования в производственных и прикладных процессах. Присутствие кремнезема и углерода в рисовой шелухе является преимуществом, по сравнению с другой биомассой, из-за потенциального применения в материалах для электроники, керамики и эластомерных композициях [8]. Кроме того, наличие нановолокнистой структуры (рисунок 1а) данного материала может улучшить взаимодействие его с каучуковой матрицей в процессе смешения.

Среди природных минеральных соединений, используемых в качестве ингредиентов эластомерных композитов, шунгит занимает особое место. Однако существует малоизвестный аналог шунгита, а именно, углерод-минеральный наполнитель, получаемый из побочных продуктов добычи углистых сланцев месторождения «Белауса». Данный материал имеет схожий с шунгитовой породой элементный состав, но характеризуется большим содержанием углерода и постоянством состава. Структура углерод-минерального наполнителя представляет собой фрагментации минеральных агрегатов и крупных зерен с обтеканием обломков породной массы (рисунок 1б).



**Рисунок 1 – SEM-изображение: а) золы рисовой шелухи; б) углерод-минерального наполнителя**

На основании ранее проведенных исследований установлена возможность применения отходов производства риса в качестве частичной/полной замены технического углерода различных марок в

эластомерных композициях на основе каучуков общего и специально-го назначения, предназначенных для изготовления резинотехнических изделий [9]. Предварительные исследования влияния углерод-минерального наполнителя на модельные эластомерные композиции показали, что исследуемый материал оказывает существенное влияние на кинетические параметры вулканизации резиновых смесей на основе каучуков различного назначения (повышается стойкость резин к подвулканизации для БНКС-28АМН до 4,8 % и до 38,5 % – для СКИ-3; к значительному уменьшению времени достижения оптимального времени вулканизации в 4,6–5,0 раза для композиций на основе СКИ-3). Выявленный характер изменения свойств обусловлен большой пористостью исследуемого наполнителя, щелочной природой его поверхности и различным взаимодействием с каучуками различных полярностей, что оказывает влияние на формирование пространственной структуры.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Recent Developments in Nanocellulose-Reinforced Rubber Matrix Composites: A Review. / D. Y. S. Low [et. al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, No. 4. – P. 365–371.
2. Special issue on current progresses in rubber technology. / M. Singh [et. al.] // *Journal of Rubber Research*. – 2022. – Vol. 24, No. 4. – P. 1–2.
3. An overview on properties and applications of poly (butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites. / F. V. Ferreira [et. al.] // *Polymer Engineering and Science*. – 2017. – Vol. 59. – P. 7–15.
4. Dufresne A. Nanocellulose processing properties and potential applications. // *Current Forestry Reports*. – 2019. – Vol. 5. – P. 76–89.
5. Shah D. U. Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: A critical review. // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48. – P. 6083–6107.
6. A comprehensive review on cellulose, chitin, and starch as fillers in natural rubber biocomposites. / S. K. Thomas [et. al.] // *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. – 2021. – Vol. 2. – P. 214–221.
7. Applications of natural fibers and its composites: An overview. / M. R. Sanjay [et. al.] // *Natural Resources*. – 2016. – Vol. 7. – P. 108–114.
8. Nanosilica from rice husk: Extraction and characterization. / V. B. Carmona [et. al.] // *Industrial Crops and Products*. – 2013. – Vol. 43. – P. 291–296.
9. Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Биокomпонент для эластомерных композиций // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. – 2023. – № 1 (265). – С. 112–121.

Бу Мань Хунг, асп.;  
А. Н. Гайдадин, доц., канд. техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация);  
В. Ф. Каблов, проф., д-р. техн. наук;  
А. О. Кондруцкий, студ.  
(ВПИ (филиал ФГБОУ ВО «ВолгГТУ»), г. Волжский, Российская Федерация);  
А. А. Сырцова, канд. хим. наук, ген. директор  
(ООО «МФА ТЕХ», г. Москва, Российская Федерация);  
Фам Ким Дао, инженер, канд. хим. наук  
(Институт порохов и взрывчатых веществ, г. Ханой, Вьетнам)

## **СОЗДАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР**

Эксплуатационные требования к современным полимерным огне- и теплозащитным материалам достаточно высоки и разнообразны. Для достижения требуемого уровня показателей используются разнообразные рецептурные приёмы. Среди них эффективным считается применение минеральных наполнителей, которые существенно влияют на тепло- и массообмен при горении, пиролизе и коксообразовании. Характер этих изменений зависит от содержания и природы наполнителя, его дисперсности и формы частиц, ряда других факторов. Одним из перспективных наполнителей являются полые стеклянные микросферы (МС), обладающие низкими значениями теплопроводности и плотности. Они используются в качестве теплоизоляционной добавки, эффективны в композитах на основе этиленпропиленового каучука, оказывают влияние на реологические и физико-механические характеристики, огне- и теплостойкость резин для широкого спектра каучуков [1–4].

В работе использованы огнезащитные материалы на основе этиленпропиленового каучука с серной системой вулканизации. В качестве функциональных наполнителей использовали стеклянные микросферы (JLS Chemical HC-25 и Fore Sphere мар. 6000).

В таблице 1 приведены теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов с содержанием стеклянных микросфер 10 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Теплозащитные свойства определялись по времени прогрева пластинки вулканизата под действием пламени до достижения 100°C на необогреваемой поверхности.

Как видно из таблицы 1, введение МС существенно улучшает огнетеплозащитные свойства и снижает теплопроводность эластомерного материала, тем самым повышая эффективность тепловой защиты.

**Таблица 1 – Свойства материалов с микросферами**

Характеристики	JLS HC 25	FS 6000	Базовая смесь
Температуропроводность, а (мм <sup>2</sup> /с) + Микросфера + Смеси с 10 м.ч. МСФ	– 0,147	0,143 0,116	– 0,108
Коэффициент теплопроводности, (Вт/м·К)	0,262	0,155	0,226
Время нагревания до 100°С, с	345	335	326
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1082	1044	1060
Твердость по Шор А	72	72	71
Условная прочность при разрыве, МПа	11,8	9,91	10,9
Относительное удлинение при разрыве, %	450	424	432

Для повышения эффективности огнезащитных материалов помимо способа изменения свойств материала с помощью функциональных наполнителей, можно, также эффективно использовать изменение структуры материала. Для повышения эффективности материала мы предлагаем метод использования на поверхности материала дополнительных слоев микросфер, содержащих антипирены (микрокапсулированные антипирены). Капсулированию подвергались огнегазящие жидкости, такие как, галогенсодержащие соединения, вода и др. При воздействии пламени происходят микровзрывы с выделением антипиренов, тем самым повышая защитный эффект, благодаря действию антипиренов и их эндотермическому эффекту при фазовом переходе.

В ходе работы использовались огнезащитные капсулы ФК-5-1-12 фирмы МФА ТЕХ. Чтобы оценить эффективность этих капсульных слоев, были проведены эксперименты по определению времени нагрева до 100°С при их использовании на ткани. В таблице 2 представлены результаты опыта.

**Таблица 2 – Зависимость температуры на необогреваемой стенке от времени воздействия пламени и числа слоев с микрокапсулированными антипиренами**

№ образца	Время нагрева до 100°С, с	Кол-во слоёв микрокапсулы
1	1	0
2	3	1
3	6	2
4	8	3
5	11	4
6	43	5
7	40	6

Как видно из таблицы, нанесение слоев микрокапсулированных антипиренов на поверхность материала способствует повышению эффективности огнезащиты, а с увеличением числа слоёв время защиты увеличивается. Таким образом, введение микросфер в состав приво-

дит к улучшению теплофизических и огне-теплозащитных свойств материала. В то же время при использовании в сочетании с дополнительными слоями микросфер, содержащими антипирены, на поверхности материала, существенно повышается защитная эффективность материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов В. Ф., Кочетков В. Г. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие микросферы, модифицированные элементоорганическим модификатором // Каучук и резина. – 2017. – Т. 76, № 4. – С. 244–247.

2. Каблов В. Ф., Кочетков В. Г. 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.

3. Каблов В. Ф., Кочетков В. Г. Эластомерные теплозащитные материалы, содержащие алюмосиликатные микросферы // Вестник машиностроения. – 2017. – № 9. – С. 72–73.

4. Мань Хунг Ву, Ким Дао Фам, Каблов В. Ф., Гайдадин А. Н., Кочетков В. Г. Оценка применимости стеклянных микросфер для использования в качестве наполнителей теплозащитных материалов на основе каучука // Технология органических веществ: материалы докл. 87-й науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. сотр. и аспирантов. – Минск, 2023. – С. 331–334.

УДК 661.717.5

Ю. Т. Панов, д-р техн. наук, зав. кафедрой ХТ;  
Е. В. Ермолаева, доц., канд. техн. наук;  
Е. А. Тимаков, ст. преп.

(ВлГУ им. Столетовых, г. Владимир, Российская Федерация)

#### **МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМОЧЕВИННЫХ ПОКРЫТИЙ ЭПОКСИДНЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ**

Полимочевины – современные высокотехнологичные материалы, которые широко используются в качестве гидроизоляционных и антикоррозионных покрытий в строительстве и добывающей промышленности. Технология полимочевин схожа с технологией полиуретанов, однако стандартные рецептуры полимочевин выгодно отличаются от полиуретановых набором улучшенных физико-механических свойств: они более стойки к истиранию, имеют большее удлинение на разрыв, стойки к образованию микротрещин.

Все чаще эти соединения применяют в горнодобывающей про-



мышленности для футеровки труб, по которым под высоким давлением протекают пульповые составы, несущие в себе множество абразивных частиц [1]. Данные составы часто имеют кислую или щелочную среду, к которым у полимочевинных покрытий изначально слабая стойкость. Поэтому актуальность создания полимочевинного покрытия, стойкого к воздействию химических веществ, не вызывает сомнений [1, 2]. Модификацию полимочевин проводили эпоксидными олигомерами на стадии получения предполимера с целью получения материалов с повышенной твердостью, химической стойкостью и улучшенными диэлектрическими свойствами [3, 4].

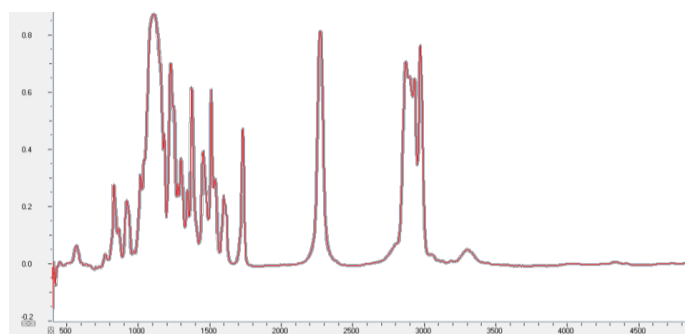
Для приготовления образцов предполимеров в химической колбе смешивали эпоксидную смолу YD-128 и полиизоцианат (ПИЦ) в количествах, указанных в таблице 1.

**Таблица 1 – Соотношение исходных компонентов в реакционной смеси для синтеза**

Номер синтеза	Содержание компонентов, мас. ч.	
	YD 128	ПИЦ
1	0,00	1
2	0,25	1
3	0,50	1
4	0,75	1
5	1,00	1

Далее смесь помещали в термошкаф, разогретый до температуры 105°C и выдерживали в течение 2 часов при периодическом перемешивании. Образцы исследовались на ИК-Фурье спектрометре с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения PikeMIRacle с кристаллом ZnSe (селенид цинка) при комнатной температуре в области длин волн от 400 до 4000 см<sup>-1</sup>.

Для всех образцов (синтезы 1–5) были получены спектры с аналогичной картиной распределения, но разной интенсивностью пиков поглощения продуктов реакции. Для примера на рисунке представлены результаты спектроскопии для образца, соответствующего синтезу 1 таблицы 1.



**Рисунок 1 – Пики поглощения продуктов реакции, соответствующие номеру 1 синтеза в таблице 1**

Изменение интенсивности пиков поглощения в соответствующих диапазонах представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Изменение интенсивности пиков поглощения продуктов реакции**

Номер синтеза	Интенсивность пика поглощения изоцианатных групп ( $2277\text{ см}^{-1}$ ), %	Интенсивность пика поглощения уретановых групп ( $1730\text{ см}^{-1}$ ), %
1	100	0
2	80	25
3	55	50
4	35	75
5	10	100

Процесс взаимодействия ПИЦ с гидроксильными группами эпоксидного олигомера при температуре  $105^{\circ}\text{C}$  протекает достаточно интенсивно [3]. По данным спектроскопии видно, что в отсутствие сопутствующей реакции взаимодействия изоцианатной группы с влагой воздуха, нарастает интенсивность области, соответствующая уретановой группе ( $1730\text{ см}^{-1}$ ) [5, 6] с одновременным уменьшением интенсивности пика поглощения, характерного для изоцианатных групп ( $2277\text{ см}^{-1}$ ).

Также стоит отметить, что в спектрах отсутствуют полосы триазиновых ( $1710\text{ см}^{-1}$ ) и оксазолидоновых ( $1760\text{ см}^{-1}$ ) групп, что говорит об отсутствии протекания вторичных изоцианатных реакций [7].

Таким образом, с помощью ИК-Фурье спектроскопии доказано взаимодействие гидроксильных групп эпоксидной смолы с изоцианатными группами. Следует отметить, что интенсивность пиков поглощения, соответствующая эпоксидным группам, практически не изменяется. Это может свидетельствовать о том, что некоторые эпоксидные цепочки могут быть встроены в блоки будущих полиуретановых смесей, что, в свою очередь, открывает потенциал направленной модификации полиуретановых композиций и продуктов из них.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы и химические технологии для авиационной техники / Е. Н. Каблов // Вестник Российской академии наук. – 2012. – Т. 82. – № 6. – С. 520–530.
2. России нужны материалы нового поколения / Е. Н. Каблов // Редкие земли. – 2014. – № 3. – С. 813.
3. Разработка композиции на основе полимочевины с увеличенным сроком жизни. / С. В. Романов, О. А. Ботвинова, Е. А. Тимаков, Л. А. Чижова, Ю. Т. Панов // Тонкие химические технологии. – 2021. – Т. 16(2). – С. 176–183.

4. Szycher M. Szycher's handbook of polyurethanes. Boca Raton: Taylor & Francis Group CRC Press, 2013. – 1092 p.

5. Ситникова В. Е., Практикум по колебательной спектроскопии: Учебное пособие / Т. Н. Носенко, В. Е. Ситникова, И. Е. Стрельникова, М. И. Фокина – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 173 с.

6. Durability of Building and Construction Sealants and Adhesives. / Wolf A.T. (Ed.) // Journal of ASTM International. – 2010. – Vol. XVII. – P. 417.

7. High-pressure impingement mixing route to faster, better PU parts. / Stengard R.A. // Plast. Tech. – 1974. – P. 41–44.

УДК 678.046:004.925.84

В. Б. Ходер, асп.;

Е. И. Кордикова, доц., канд. техн. наук;

Г. Н. Дьякова, ст. преп. (БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ НА СТРУКТУРУ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОЙ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ**

Одной из наиболее известных среди современных процессов аддитивного производства является технология лазерной стереолитографии (SLA), относящаяся к методам фотополимеризации в ванне. Ее принцип действия основан на послойном отверждении ультрафиолетовым лазером светочувствительной смолы или композиции в целях создания трехмерных объектов [1].

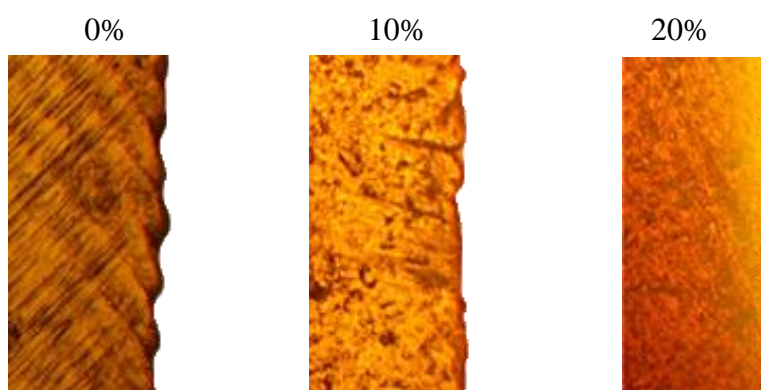
Отдельную нишу в мировом научном сообществе занимает разработка новых и модифицирование имеющихся материалов для SLA-технологии, которые в том числе подразумевают получение композиционных систем [1]. Интерес в данном вопросе в первую очередь связан со сложностью теоретического описания процессов, происходящих в объеме материала при фотополимеризации в ванне, а также оценки влияния на них различного рода наполнителей и модификаторов. Целью данной работы является определение влияния содержания наполнителя на структуру процесса отверждения композиционной фотополимерной системы для лазерной стереолитографии.

В качестве метода оценки применялось микроскопическое исследование поверхностей образцов из ненаполненной фотополимерной смолы Clear Resin V4 и с содержанием 10 и 20% наполнителя в виде измельченных отвержденных отходов процесса SLA-печати. Образцы изготавливались под 45° к рабочей поверхности аддитивной

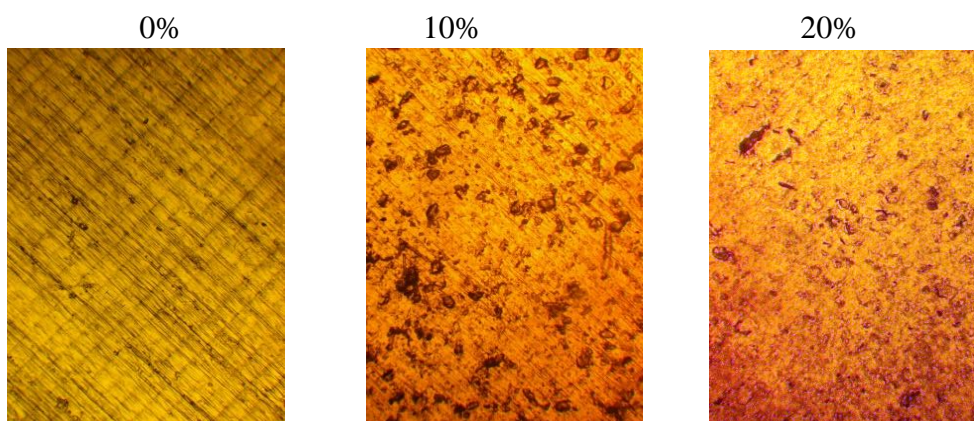
машины Form 2.

Снимки поверхностей образцов представлены на рисунках 1 и 2.

Микроскопическое исследование боковых поверхностей показало, что введение наполнителя снижает видимую ступенчатость слоёв. Изучение структуры образцов выявило наличие дополнительных линий, пересекающих ребра укладки слоёв строго под углом  $90^\circ$  для чистого материала и её постепенное размытие при введении наполнителя в систему. Для объяснения данного эффекта исследовали теоретические особенности прохождения процесса лазерной стереолитографии описанного законом Бутгера-Ламберта-Бера [2].



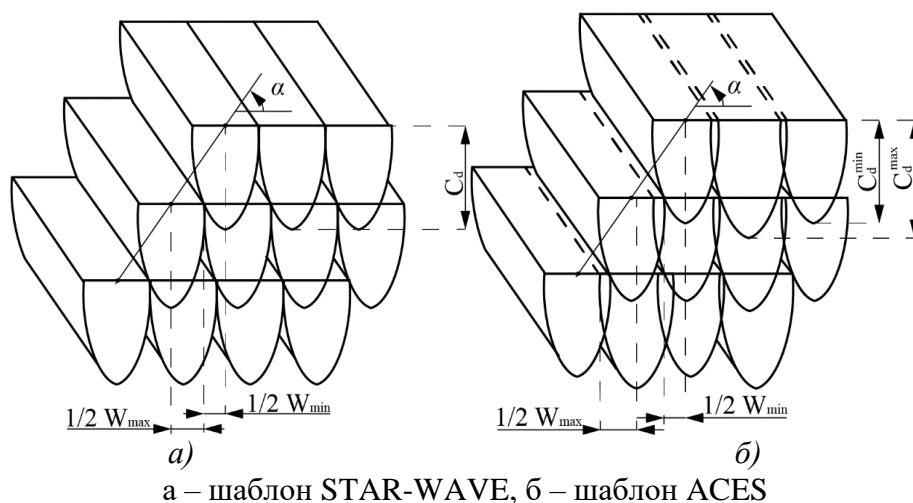
**Рисунок 1 – Боковая поверхность образцов без наполнения и с различным содержанием частиц**



**Рисунок 2 – Поверхность образцов без наполнения и с различным содержанием частиц**

С целью получения высококачественных моделей с высоким разрешением и низкими значениями усадки производители современного оборудования для лазерной стереолитографии (в том числе компания *Formlabs*) применяют различные схемы сканирования поверхности. Основным из применяемых является шаблон STAR-WAVE (рисунок 3а), имеющий установленную глубину сканирования ( $C_d$ ) и структурированные пути сканирования: расстояния между центрами

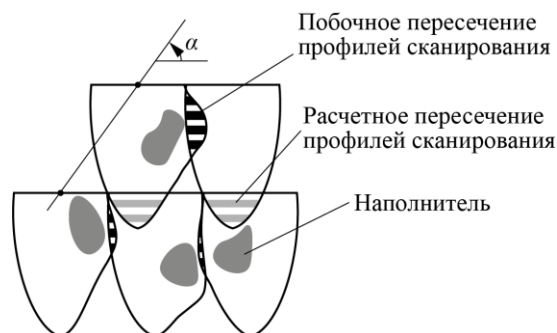
равно диаметру пучка лазера ( $W_{\max}$ ), смещение пути нового слоя центра определяется касанием нового профиля образующей предыдущего ( $W_{\max}/2 + W_{\min}/2$ ) [2–3].



а – шаблон STAR-WAVE, б – шаблон ACES  
**Рисунок 3 – Схема шаблонов сканирования фотополимерного материала в объеме слоёв**

Не смотря на высокую популярность шаблона сканирования STAR-WAVE она имеет некоторые области недостаточного отверждения, в которых процессы полимеризации были запущены частично. Решением данной проблемы является шаблон сканирования ACES (рисунок 3б) который регулирует расстояния между профилями сканирования и высоту сканирующего пятна (от  $C_d^{\min}$  до  $C_d^{\max}$ ), за счет изменения геометрии пути перемещения лазера и времени сканирования [2–3]. При применении любого из представленных шаблонов сканирования сцепка слоёв образуется в результате расчетного пересечения профилей сканирования, а в объеме полимера и на поверхности образуются так называемые линии областей недостаточного или избыточного отверждения. Введение наполнителя, имеющего способность отражать или пропускать потоки света с незначительным поглощением, приводит к деформации параболической формы сканирующего профиля. Такие геометрические изменения образуют побочное пересечение профилей, которое заполняет области недостаточного отверждения и стирает границы путей сканирования.

Данное явление оказывает значительное влияние на структуру получаемых изделий, позволяя получить более равномерные системы с большой площадью пересечения профилей сканирования. Поскольку неравномерное распределение и маленькая площадь пересечения профилей сканирования при тепловых процессах расширения и сжатия приводят к усадке изделий, то увеличение площади пересечения за счет введения наполнителя может позволить минимизировать данный эффект.



**Рисунок 4 – Измененная форма сканирования фотополимерного материала в объеме слоев при введении наполнителя**

Данный феномен подтверждается исследованием объемной усадки образцов, которая при увеличении содержания наполнителя снизилась с 1% до 0,3%.

Поскольку дальнейшая обработка светом готовых моделей не позволяет избавиться от визуальной слоистости и вызывает лишь увеличение значений усадки, то введение наполнителя является возможным методом получения визуально более однородных систем, а также снижения усадки в объеме изделия. Результаты данного исследования позволяют сделать вывод о целесообразности применения различного рода наполнителей при получении композиционных систем для лазерной стереолитографии, в том числе тех, которые могут незначительно снижать физико-механические свойства изделия, однако изменять их структуру. Кроме того, данное исследование позволило выявить новые функциональные характеристики для композиционной системы на основе Clear Resin, наполненных измельченными отвержденными отходами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.

2. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. Трехмерная печать, быстрое прототипирование и прямое цифровое производство. – М.: Техносфера, 2016. –656 с.

3. Methods and apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography [Electronic resource]: pat. US5059359A / C. W. Hull [et.al.]. – Publ. date 22.10.1991. – Mode of access: <https://patents.google.com/patent/US5059359A/en?q=10%2c316%2c213>. – Date of access: 03.11.2023.

А. В. Носков, асп.;

Ю. Т. Панов, зав. кафедрой ХТ, д-р техн. наук  
(ВлГУ им Столетовых, г. Владимир, Российская Федерация);

А. Ю. Потапочкина, инж. (ООО «Владимирские Зеленые Технологии»,  
г. Владимир, Российская Федерация)

## **ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПЭТФ**

В России, как и во всем мире, остро стоит вопрос вторичной переработки пластиков. Одним из ярких примеров (наиболее крупнотоннажных) является полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Существует множество методов, как физических (механическая переработка в бутылку, пленку, волокна и др.) так и химических (деполимеризация низшими спиртами, гликолями, кислотами, щелочами и др). Однако по мнению Константина Рзаева, председателя совета директоров компании «Экотехнологии» в ходе своего выступления на форуме «Полимеры России» мощностей для переработки ПЭТФ не достаточно, для утилизации всего объема «отсортированного» ПЭТФ [1].

Наиболее перспективный, на наш взгляд, метод утилизации ПЭТФ: двустадийное получение сложных полиэфиров для полиуретановой промышленности, где, в частности, широкое применение нашли сложные полиэферы на основе диэтиленгликоля (ДЭГ) и фталевого ангидрида (ФА). Они часто применяются при производстве клеев, герметиков и теплоизоляционных материалов. Данный метод возможен для полной или частичной замены ФА на продукты переработки вторичного ПЭТФ при производстве компонентов полиуретановых систем.

Целью работы является изучение возможности депполимеризация ПЭТФ с получением низкомолекулярных олигоэфиров терефталевой кислоты с концевыми гидроксильными группами, с последующей этерификацией с ФА. Наиболее подходящим методом депполимеризации является гликолиз. Существует масса методов гликолиза ПЭТФ с применением этиленгликоля, диэтиленгликоля и прочих гликолей. В качестве гликоля нами был выбран диэтиленгликоль в связи с его доступностью, высокой температурой кипения и активным применением в качестве сырья для получения сложных полиэфиров.

В качестве катализатора могут быть применены соли Na, K, Zn, Sn и прочие соли низших и жирных карбоновых кислот. Ацетаты металлов считаются наиболее ранними катализаторами гликолиза ПЭТФ [2]. В связи с доступностью в качестве катализатора выбран ацетат калия в количестве 0,2% от массы ПЭТФ.

Методика проведения эксперимента: в трехгорлую колбу, снабженную термометром, обратным холодильником и перемешивающим устройством загружали исходные компоненты по загрузкам, приведенным в таблице 1. После чего, при постоянном перемешивании, нагревали реакционную массу на глицериновой бане. Гликолиз проводили при температуре 200°C в течение 6 часов [3] с момента достижения реакционной массой заданной температуры.

**Таблица 1 – Загрузка исходных компонентов**

Доля ДЭГ (на 1 моль ПЭТФ)	ПЭТФ/ДЭГ (по массе)	Вязкость мПа·с (25°C)	Прозрачность/ мутность
7	53,12/200,0	146,7	п
5	72,7/200,0	175,5	п
3	121,49/200,75	267	п
2,45	152,07/205,34	374	п
2	192,95/203,13	866	м

Как видно из таблицы при мольном отношении ПЭТФ/ДЭГ ниже 1/2,5 происходит резкий набор вязкости, а при достижении отношения 1/2 полученный продукт становится неоднородным, что свидетельствует о не полном гликолизе ПЭТФ. Наиболее перспективным является гликолиз ПЭТФ в диэтиленгликоле (ДЭГ) в мольном отношении 1/2,45. Данное отношение обеспечивает сохранение технологичных параметров, в первую очередь вязкость, при сохранении достаточного избытка ДЭГ для наиболее полного гликолиза ПЭТФ. Низкая вязкость необходима для последующей фильтрации полупродукта, т.к. он может содержать механические примеси в первую очередь оставшийся непрореагировавший ПЭТФ из застойных зон реактора [4]. Полученный полупродукт обладает следующими характеристиками, представленными в таблице 2.

**Таблица 2 – Характеристика готового полупродукта**

№	Наименование показателя	Значение
1	Внешний вид	прозрачная жидкость коричневого цвета без механических примесей
2	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1210
3	Вязкость, мПа·с	374
4	Гидроксильное число, мг КОН/г	608
5	Содержание воды, %	менее 0,5
6	Кислотное число, мг КОН/г	3,95

Полученный материал может быть применен как в чистом виде как компонент напыляемого ППУ [5], так и для дальнейшей этерификации с ФА для получения сложных полиэфиров для теплоизоляционных материалов, клеев и др. [6].

Ввиду крупнотоннажности производства низкомолекулярных сложных полиэфиров в России, данный метод может быть реализован



как из экологических (утилизация ПЭТФ, снижение потребления ФА и как следствие ортоксилота), так и экономических соображений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рзаев К. Форум CREON «Полимеры России», Москва. 05.12.2023.
2. Jiayu X., Qi Zh., Junjie H., Rong H., Quratulain Z., Dongxia Ya., Qing Zh., Junli X., Xingmei L. Progress in the catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate // Journal of Environmental Management, 2021. – Vol. 296. – P. 113–167.
3. Мерекенова А. К. Новые поверхностно-активные вещества на основе модифицированных отходов полиэтилентерефталата для нефтепромышленной химии. Диссертация на соискание ученой степени доктора философии. – Алматы, 2022. – 185 с.
4. Зайцев Н. П. Полиэфирные смолы из ПЭТФ бутылок. Миф или реальность? // Композитный мир, 2023. – С. 13–18.
5. Зоненштайн М. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение. – Санкт-Петербург, 2018. – 156 с.
6. Мусина А. М. Переработка побочных продуктов производства изоалканов и терефталевой кислоты. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Уфа, 2011. – 196 с.

УДК 677.494.6:678.82

Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси;  
Л. А. Ленартович, доц., канд. техн. наук;  
Е. А. Чепелевич, студ. (БГТУ, г. Минск);  
А. М. Тригубович, науч. сотр.  
(ГНУ «Институт микробиологии НАН Беларуси», г. Минск)

#### **АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНООКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ПЭТ-КОМПОЗИЦИЯХ**

В настоящее время в условиях постоянного роста заболеваемости среди населения, вызванного высокой выживаемостью болезнетворных бактерий и вирусов, остро встает вопрос о снижении возможности заражения человека. Болезнетворные бактерии могут распространяться воздушно-капельным путем, а также через предметы общественного пользования (транспорт, общественные заведения, больницы и т.п.). На многих поверхностях (поручни транспорта, столы и стулья в объектах питания, одежда и т.п.) возможно длительной сохранение бактериями своей жизнеспособности, что приводит к быстрому распространению инфекций. Одним из способов, снижающих вероятность заражения, является создание материалов, обладаю-

щих антибактериальными свойствами [1–3]. По данным различных исследований наночастицы металлов и их оксидов могут оказывать бактерицидное (уничтожают микробную клетку) или бактериостатическое действие (подавляющие рост и размножение микробной клетки) на широкий круг микроорганизмов, включая и условно-патогенные виды. Поэтому, исследования, направленные на разработку таких материалов, являются весьма актуальными.

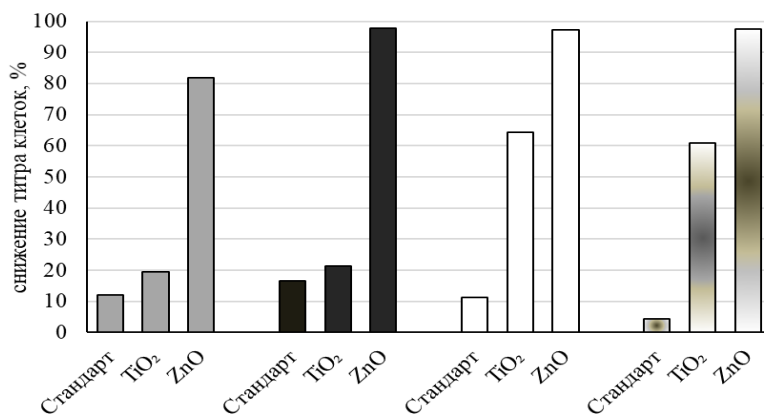
Целью работы является изучение влияния наноксидов цинка и титана, введенных в ПЭТ на стадии синтеза в концентрации до 0,015 мас. %, на антибактериальные свойства полимера. Производили оценку антимикробной активности образцов полиэтилентерефталата, содержащего наноксиды  $TiO_2$  и  $ZnO$ , по отношению к бактериям (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*) и грибам (*Candida boidinii*) в модельных условиях.

Предварительно очищенную поверхность образцов инокулировали ночной культурой клеток (полученной через 24 часа культивирования) *E. coli*, *S. aureus*, *B. subtilis* или *C. boidinii*, при этом культуральную жидкость микробных клеток разбавляли до содержания клеток не более  $10^7$  КОЕ/мл стерильным физиологическим раствором. Опрыскивали суспензией клеток 6 образцов, после чего 5 из них помещали каждый в отдельную чашку Петри с влажным бумажным фильтром и подложкой для сохранения оптимальных условий для бактерий, чашки Петри помещали в эксикатор, на дно которого наливали стерильную воду и инкубировали при температуре 28°C и 37°C в течении 7 сут.

Определяли начальные количества микроорганизмов путем смыва оставшейся суспензии с поверхности контрольного и опытных образцов в 1 мл стерильного физраствора. Последующие смывы с образцов производили по истечении 12 и 24 ч момента заражения. Антимикробные свойства образцов оценивали по снижению количества жизнеспособных клеток бактерий на поверхности по сравнению с контролем. Количество жизнеспособных клеток (титр клеток) на поверхности образцов определяли методом высева смыва бактериальной суспензии с 1 см<sup>2</sup> полимерного материала с последующим высевом на агаризованную питательную среду мясо-пептонный агар (МПА). Определение количества жизнеспособных клеток бактерий осуществляли методом предельных разведений.

При оценке антимикробной активности образцов материалов, включающих наночастицы установлено, что наибольшим эффектом к выбранным тест-культурам обладали образцы, содержащие наночастицы  $ZnO$ . Показано, что через 24 ч после заражения поверхности материала бактериями *E. coli*, количество жизнеспособных клеток в

смывах снизилось с  $6,7 \times 10^7$  до  $1,4 \times 10^6$  КОЕ/см<sup>2</sup>, для *S. aureus* с  $6,5 \times 10^7$  до  $1,2 \times 10^6$  КОЕ/см<sup>2</sup> по сравнению с контролем. Количество жизнеспособных клеток *B. subtilis* МТП-5 на образцах с ZnO через 24 часа также значительно снизилось с  $4,2 \times 10^7$  до  $1,2 \times 10^6$  КОЕ/мл. Также снизилось и количество жизнеспособных клеток *C. boidinii* ФД-2 с  $4,6 \times 10^7$  до  $1,3 \times 10^6$  КОЕ/мл. Образцы, содержащие в своем составе наночастицы содержащие TiO<sub>2</sub>, практически не оказывали выраженного антимикробного действия на культуры *E. coli* и *S. aureus* в первые 24 часа, значение количества жизнеспособных клеток на их поверхности соответствовало контролю. Основным критерием антимикробной активности исследуемых образцов в отношении тест-культур микроорганизмов в соответствии со стандартом испытаний ISO 22196-2011 является снижение количества микробных клеток через 24 часа инкубирования. В процентном выражении микробиологическая эффективность образцов содержащих наночастицы ZnO на составляла от 81,2% до 97,8%, что соответствует снижению числа бактериальных клеток в среднем на один порядок. Для образцов, содержащих TiO<sub>2</sub> значительное снижение отмечено только для *B. subtilis* и *C. boidinii*, процент погибших клеток составлял 64,4% и 60,9% соответственно (рисунок 1). Наибольшим антимикробным эффектом ко всем исследованным штаммам тест-культур обладали образцы, содержащие наночастицы ZnO.



**Рисунок 1 – Микробиологическая эффективность образцов**  
(% снижения титра клеток на поверхности образца) по отношению к тест-культурам: *E. coli* (■), *S. aureus* (■), *B. subtilis* (□), *C. boidinii* (■) через 24 часа инкубирования образцов

Полученные результаты имеют большой практический интерес, т.к. позволяют за счет введения малого количества наночастиц оксидов металлов оказывать антибактериальное действие в отношении условно-патогенных бактерий. Такие композиции могут быть использованы для изготовления одежды, а также иных текстильных материалов, используемых в медицинских учреждениях и объектах питания, для

снижения риска распространения заболеваний среди населения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Upasani P. S. Polyester fabric with inherent antibacterial, hydrophilic and UV protection properties / P. S. Upasani, T. V. Sreekumar, A.K. Jain // The Textile Institute, 2016. – Vol. 107. – P. 1135–1143.
2. Çaykara T. Exploring the potential of polyethylene terephthalate in the design of antibacterial surface / T. Çaykara, M. G. Sande, N. Azoia, L. R. Rodrigues, C. Joana Silva // Medical Microbiology and Immunology, 2020. – Vol. 209. – P. 363–372.
3. Qiuying Li. Fabrication of multifunctional PET fabrics with flame retardant, antibacterial and superhydrophobic properties / Li Qiuying, Sh. Zhang, K. Mahmood, Yi Jin, Ch. Huang, Z. Huang, S. Zhang, W. Ming // Progress in Organic Coatings, 2021. – Vol. 157. – P. 296–305.

УДК 678.5

А. В. Горбачев, асп.; И. З. Файзуллин, доц., канд. техн. наук;  
Ю. М. Казаков, ректор, д-р техн. наук;  
С. И. Вольфсон, зав. кафедрой ХТПЭ, д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация);  
А. В. Касперович, зав. кафедрой ПКМ, канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

### **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И МОДИФИЦИРОВАННОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ**

Ввиду истощения ископаемых ресурсов, изменений климата и загрязнения окружающей среды [1], важной задачей является разработка механизмов устойчивого развития, опирающихся на использование возобновляемых источников сырья и технологий их переработки. В связи с этим, актуальной становится проблема обработки аграрных лигноцеллюлозных отходов, обусловленная ежегодным увеличением их объемов [2]. В ранее проведенных исследованиях в области полимерных композиций акцентируется внимание на разработке инновационных методов переработки этих материалов с целью создания устойчивых полимерных композиционных материалов нового поколения [3, 4].

В работе исследовалось влияние модификации рисовой шелухи на свойства композиций на основе полипропилена экструзионной марки. Модификация рисовой шелухи проводилась в растворе щелочи – гидроксида калия при кипячении в течение 1 часа, с дальнейшим

воздействием высокосдвиговых усилий в роторном смесителе в течение 10 минут.

В качестве полимерного связующего для получения композиционных материалов был использован полипропилен с индексом текучести расплава 7,0–10,0 г/10 мин. В качестве наполнителя использовалась рисовая шелуха с средним размером частиц 1 мм. В качестве антиоксиданта – эфир 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты. Основываясь на данных, полученных в ходе научно-технического и патентного анализа [5], дозировка наполнителя в композициях была фиксированной и составляла 50 % мас., так как эта дозировка является предпочтительной с практической точки зрения для производителей. Дозировка полимерного связующего и антиоксиданта была фиксированной и составляла 49,9 % мас. и 0,1 % мас., соответственно.

Композиции получали в смесительной камере «Measuring Mixer 350E» пластикордера «Plasti-Corder®Lab-Station». Образцы для испытаний отливались на термопластоавтомате PX Agile 160-750 Krauss Maffei. Оценка деформационно-прочностных характеристик композитов проводилась с использованием испытательной машины Zwick Line Z2.5 TN при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и скорости деформации 5 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262-2017. Показатель текучести расплава был определен на приборе MFI-2322S Смартест при температуре  $190^\circ\text{C}$  и весе груза 5 кг в соответствии с ГОСТ 11645–2021. Оценка ударной вязкости по методу Шарпи осуществлялась на маятниковом копре GT-7045-MDL Gotech Testing Machine с энергией маятника 5,5 Дж, скоростью движения маятника в момент удара 3,46 м/с, согласно ГОСТ 19109-2017.

В ходе исследования был проведен сравнительный анализ физико-механических свойств образцов: контрольного и с модификацией. Прочность при растяжении композиционных материалов с модификацией наполнителя увеличилась с 15,1 МПа до 16,7 МПа (10,2 %) в сравнении с контрольным образцом. Прочность при изгибе увеличилась с 25 МПа до 34 МПа (35,8 %), модуль упругости при изгибе модифицированных композиций повысился с 1981 МПа до 2714,7 МПа (37,2 %). Однако у модифицированных композиций уменьшился показатель текучести расплава с 2,5 г/10 мин до 1,7 г/10 мин (на 32 %), ударная вязкость снизилась с 5,4 кДж/м<sup>2</sup> до 4,9 кДж/м<sup>2</sup> (на 9,5 %).

Представлены результаты исследований влияния модификации рисовой шелухи на физико-механические характеристики композиционного материала. Результаты показывают значительные изменения свойств композиций, наполненных модифицированной рисовой ше-

лухой, что может быть важным для промышленного применения. Дальнейшие исследования будут направлены на понимание механизмов, лежащих в основе этих изменений, оценку размера частиц наполнителя после модификации в условиях высокосдвиговых нагрузок и оптимизацию процессов модификации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khan M. M. H. Environmental impacts of wooden, plastic, and wood-polymer composite pallet: a life cycle assessment approach // *The International Journal of Life Cycle Assessment*. – 2021. – Т. 26. – С. 1607–1622.

2. Blasi A. Lignocellulosic agricultural waste valorization to obtain valuable products: An overview // *Recycling*. – 2023. – Т. 8, № 4. – С. 61.

3. Горбачев А. В. Биохимическая модификация растительного наполнителя и разработка полимерного композиционного материала на основе полипропилена и модифицированного наполнителя // *Технология органических веществ*. – 2021. – № 85. – С. 225–226.

4. Горбачев А. В. Лигноцеллюлозные наполнители и методы их модификации // *Вестник Технологического университета*. – 2022. – Т. 25, № 8. – С. 148–157.

5. Сулейманова Д. Ф. 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 678.04

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

### **УПРУГО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ МАРКАМИ КРЕМНЕКИСЛОТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Проблема повышения сродства диоксида кремния к каучукам и снижения взаимодействия частиц наполнителя друг с другом решается путем модификации поверхности диоксида кремния бифункциональными кремнийорганическими соединениями (органосиланами). При этом наполнитель лучше диспергируется в среде каучука, вяз-

кость смесей уменьшается. Кроме того, молекулы бифункционального органосилана вступают в реакцию с компонентами вулканизирующей системы и макромолекулами каучука, что приводит к возникновению химических связей между поверхностью частиц кремнеземного наполнителя и матрицей каучука. Все это приводит к значительному улучшению механических свойств резин [1].

Целью работы являлось определение влияния марки кремнекислотного наполнителя (ККН) и дозировки каплинг-агента на упруго-прочностные свойства вулканизатов. В качестве объектов исследования использовались вулканизаты на основе растворного маслонеполненного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2560М27. Высокодисперсные кремнекислотные наполнители марок Zeosil-1165MP и Zeosil Premium 200MP вводились в эластомерные композиции в дозировке 60,0; 65,0 и 70,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В композициях использовался каплинг-агент, представляющий собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана (бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид), наиболее известного под торговой маркой Si 69 (TESPT)), и технического углерода типа N330 в соотношении 1:1 по массе. В таблице приведены результаты определения упруго-прочностных свойств резин на основе ДССК-2560М27 с различным содержанием кремнекислотных наполнителей и каплинг-агента.

**Таблица – Упруго-прочностные свойства резин на основе ДССК-2560М27 с различными дозировками кремнекислотных наполнителей и каплинг-агента**

Марка кремнекислотного наполнителя	Дозировка наполнителя, мас. ч.	Дозировка каплинг-агента, мас. ч.	$f_{300}$ , МПа	$f_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
Zeosil-1165MP	60	8,5	9,8	14,3	400
		10,5	9,8	14,6	420
		12,5	10,0	14,9	410
Zeosil Premium 200MP	60	10,7	8,8	13,7	430
		12,7	9,0	13,6	420
		14,7	9,0	13,3	420
Zeosil-1165MP	65	9,4	8,1	13,0	440
		11,4	9,1	12,6	400
		13,4	9,6	12,3	370
Zeosil Premium 200MP	65	11,8	10,6	16,4	410
		13,8	10,5	15,0	400
		15,8	12,5	15,7	390
Zeosil-1165MP	70	10,2	10,5	15,1	370
		12,2	11,5	15,0	340
		14,2	11,7	15,0	330
Zeosil Premium 200MP	70	12,8	10,7	15,8	410
		14,8	10,8	16,7	410
		16,8	12,4	14,8	360

*Примечание.* 1)  $f_{300}$  – условное напряжение при 300%-ом удлинении, МПа; 2)  $f_p$  – условная прочность при растяжении, МПа; 3)  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %.

Результаты определения упруго-прочностных свойств резин на основе ДССК-2560М27 с кремнекислотным наполнителем марки Zeosil-1165MP показали, что с повышением содержания наполнителя в составе эластомерных композиций показатель условного напряжения при заданном удлинении увеличивается на 19,4–48,1%, а показатель условной прочности при растяжении на 4,0–5,6%, при этом относительное удлинение при разрыве снижается на 17,5–30,4%. Увеличение содержания связующего агента в составе эластомерных композиций приводит к ухудшению эластических свойств резин на 6,7–17,4%.

Для композиций на основе ДССК-2560М27 с кремнекислотным наполнителем Zeosil Premium 200MP установлено, что с увеличением дозировки наполнителя условное напряжение при 300%-ном удлинении и условная прочность при растяжении повышаются на 35,9–37,1% и 8,0–16,5% соответственно, а относительное удлинение при разрыве уменьшается на 11,9–16,3%. Увеличение дозировки каплинг-агента в составе эластомерных композиций приводит к снижению эластических свойств вулканизатов, при этом показатель относительного удлинения при разрыве уменьшается на 5,1–15,2%. Установленный характер изменения упруго-прочностных свойств резин обусловлен несколькими факторами, а именно: физико-химическими характеристиками поверхности наполнителя (величинами удельной поверхности адсорбции азота, удельной поверхности адсорбции цетилтриметиламмоний бромида, количественным и качественным составом функциональных групп поверхности), взаимодействием поверхности кремнекислотного наполнителя с каплинг-агентом в процессе смешения (полнотой протекания реакции силанизации) и участием связующего агента в формировании пространственной сетки вулканизата в процессе вулканизации. Данные факторы приводят к получению резин, различающихся плотностью поперечного сшивания и природой поперечных связей, что и оказывает влияние на прочностные и эластические свойства вулканизатов, а также их изменение при воздействии различных агрессивных факторов [2–4].

*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. Шилов И. Б., Седлова Н. Г., Мансурова И. А., Козулин Д. А. Влияние модификации кремнекислотного наполнителя продуктами взаимодействия метакриловой кислоты и триглицидилового эфира



триметилпропана на свойства резиновых смесей и вулканизаторов // Журнал прикладной химии. – 2017. – № 4. – С. 492–498.

2. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин: науч. издание. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.

3. White J., De S. K., Naskar K. Rubber technologist's handbook. – UK: Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2009. – 450 p.

4. Heinrich G., Klüppel M., Vilgis T.A. Reinforcement of elastomers // Current opinion in solid state and materials science. – 2002. – Vol. 6, № 3. – P. 195–203.

УДК 678.04

А. В. Лешкевич, ст. преп., канд. техн. наук;

Ж. С. Шашок, проф., д-р техн. наук;

Е. П. Усс, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);

О. В. Карманова, зав. кафедрой ТОСиПП, д-р техн. наук;

А. А. Голякевич, асп.

(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НОВЫХ АКТИВАТОРОВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ВУЛКАНИЗАЦИИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

В настоящее время комбинация оксида цинка (ZnO) и стеариновой кислоты является наиболее успешной системой активаторов вулканизации эластомерных композиций. Однако следует отметить, что сейчас возникает все больше беспокойств по влиянию оксида цинка на окружающую среду и организм человека. Это связано с тем, что в процессе производства, в течение использования резиновых изделий (в том числе шин), в процессе утилизации, например, через выщелачивание в участках закапывания мусора происходит выброс оксида цинка в окружающую среду. Еще не найдено вещество, которое способно полностью заменить собой оксид цинка, при этом не уступающее ему по функциональным свойствам [1]. Таким образом, разработка рецептур эластомерных композиций с использованием новых активаторов вулканизации, содержащих пониженную дозировку оксида цинка, является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось исследование влияния нового комплексного активатора вулканизации на кинетические параметры процесса вулканизации эластомерных композиций. Новые комплексные активаторы были получены на базе лаборатории ФГБОУ ВО «Воронежского государственного университета инженерных технологий».

В качестве объектов исследования применялись резиновые смеси, содержащие различные по составу и свойствам комплексные активаторы вулканизации в виде сплава стеариновой кислоты, бентонита и оксида цинка. Следует отметить, что содержание стеариновой кислоты при синтезе всех активаторов было постоянным. Соотношение бентонита и оксида цинка было разным и варьировалось при различных температурах  $T_{\text{компл}}$ :

- при  $T_{\text{компл}}=70^{\circ}\text{C}$ : 80:20; 60:40; 40:60 и 20:80;
- при  $T_{\text{компл}}=90^{\circ}\text{C}$ : 70:30; 50:50 и 30:70;
- при  $T_{\text{компл}}=110^{\circ}\text{C}$ : 80:20; 60:40; 40:60 и 20:80.

Исследования осуществлялись с использованием модельных рецептур (таблица 1) на основе натурального каучука НК.

**Таблица 1 – Рецептура исследуемых резиновых смесей на основе НК**

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
НК	100,00
Сера	2,25
Акселератор TBBS	0,70
Оксид цинка	5,00
Стеариновая кислота	2,00

Исследование кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций осуществлялось по кривым, полученных на виброреометре ODR2000 в соответствии с ГОСТ 12535-84 [2].

Вулканизация – это завершающий процесс производства резинотехнических изделий, который во многом определяет их поведение при эксплуатации [3]. Определение кинетических параметров вулканизации позволяет оценить влияние различных ингредиентов на изменение свойств эластомерных композиций в процессе формирования пространственной сетки вулканизата. В таблице 2 представлены результаты определения основных кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей на основе натурального каучука НК в зависимости от температуры получения активатора вулканизации и соотношения в нем бентонита и ZnO.

Сравнительный анализ вулканизационных характеристик показал, что минимальные крутящие моменты  $M_L$ , характеризующие вязкость смеси в присутствии новых комплексных активаторов вулканизации несколько ниже показателей стандартной резиновой смеси. Так, для всех исследуемых композиций данный показатель находится в пределах от 1,3 до 1,5 дН·м при  $143^{\circ}\text{C}$  и от 1,2 до 1,3 при  $153^{\circ}\text{C}$ , а для смеси, содержащей в своем составе цинковые белила в индивидуальном виде, минимальный крутящий момент равен 1,6 и 1,7 дН·м при

143°C и 153°C соответственно. Максимальные крутящие моменты  $M_H$ , связанные с жесткостью вулканизата, у всех исследуемых эластомерных композициях ниже (до 54,0% при 143°C и до 56,5% при 153°C), чем у стандартного образца.

**Таблица 2 – Кинетические параметры процесса вулканизации эластомерных композиций**

Вид активатора вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	143°C×45 мин					153°C×30 мин				
		$M_L$ , дН·м	$M_H$ , дН·м	$t_{s2}$ , мин	$t_{(90)}$ , мин	$R_v$ , дН·м/мин	$M_L$ , дН·м	$M_H$ , дН·м	$t_{s2}$ , мин	$t_{(90)}$ , мин	$R_v$ , дН·м/мин
Оксид цинка		1,7	23,5	9,4	17,6	4,3	1,6	23,0	5,7	10,3	6,5
$T_{\text{компл}} = 70^\circ\text{C}$											
Бентонит:ZnO	80:20	1,5	10,8	7,0	10,7	3,9	1,3	10,0	4,3	6,2	6,8
	60:40	1,3	17,6	9,7	15,2	4,2	1,3	17,1	5,8	8,5	8,0
	40:60	1,4	20,9	10,4	18,2	4,3	1,3	20,5	6,2	10,5	7,8
	20:80	1,4	22,1	11,9	20,1	4,0	1,3	22,4	6,4	11,3	7,6
$T_{\text{компл}} = 90^\circ\text{C}$											
Бентонит:ZnO	70:30	1,4	17,9	10,6	14,3	4,7	1,3	17,3	6,5	7,6	7,6
	50:50	1,4	20,4	10,8	18,4	4,1	1,3	20,5	6,3	10,1	7,9
	30:70	1,4	21,6	10,8	19,1	3,7	1,2	21,0	6,4	10,8	7,2
$T_{\text{компл}} = 110^\circ\text{C}$											
Бентонит:ZnO	80:20	1,1	15,9	10,5	14,9	4,8	1,2	15,3	7,0	9,2	8,6
	60:40	1,4	19,4	11,2	18,0	4,4	1,2	19,0	7,0	10,6	7,2
	40:60	1,4	21,5	10,9	19,1	3,9	1,2	20,7	7,2	11,4	6,9
	20:80	1,3	21,5	10,6	19,2	3,7	1,2	21,7	6,4	10,9	6,9

*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;  $t_{(90)}$  – оптимальное время вулканизации, мин;  $R_v$  – показатель скорости вулканизации, дН·м/мин.

Оптимум вулканизации, или оптимальное время вулканизации ( $t_{(90)}$ ), – это наименьшая продолжительность вулканизации, за которую достигаются оптимальные показатели основных физико-механических свойств [4, 5].

Установлено, что наиболее существенное влияние на время достижения оптимальной степени вулканизации оказывает введение в эластомерные композиции на основе НК активаторов вулканизации с наибольшим содержанием бентонита. Так, значение оптимума вулканизации для резиновой смеси, содержащей оксид цинка, составляет 17,6 мин (при 143°C×45 мин) и 10,3 мин (при 153°C×30 мин), в то время как для композиции с Бентонит:ZnO = 80:20 ( $T_{\text{компл}}=70^\circ\text{C}$ ) – 10,7 и 6,2 мин соответственно. Следует отметить, что увеличение содержания цинковых белил в составе комплексных активаторов вулканизации приводит к увеличению показателя  $t_{(90)}$ . В данном случае снижение оптимума вулканизации для смеси, содержащей Бентонит:ZnO = 70:30 ( $T_{\text{компл}}=90^\circ\text{C}$ ) по сравнению с композицией, содержащей Бен-

тонит:ZnO = 30:70 ( $T_{\text{компл}}=90^{\circ}\text{C}$ ), составляет до 1,3 раз (при  $143^{\circ}\text{C}\times 45$  мин) и до 1,4 раза (при  $153^{\circ}\text{C}\times 30$  мин). Активирующее и замедляющее действие исследуемых активаторов вулканизации может быть связано с механизмом взаимодействия компонентов, входящих в состав добавок, с вулканизирующим агентом и ускорителем вулканизации на различных стадиях вулканизации.

Таким образом установлены зависимости изменения кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций на основе натурального каучука от температуры получения и соотношения исходных компонентов в исследуемых добавках. Выявлено, что замена экологически небезопасного оксида цинка на комплексные активаторы вулканизации в резиновых смесях на основе НК приводит к сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации до 1,6 раз при температуре  $143^{\circ}\text{C}$  и до 1,7 раз при  $153^{\circ}\text{C}$ . 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.

*Работа проводилась в рамках выполнения совместного проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере для молодых ученых «БРФФИ–ФСРПМ-2022» Т22РПМ-005.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Астахова Е. А. Новые вулканизирующие системы для композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06. Москва, 2013. – 24 с.
2. 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.
3. Овчаров В. И., Бурмистр М. В. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. – М.: Санкт-ТМ, 2001. – 400 с.
4. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
5. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: Изд-во КНИТУ, 2016. 420 с.

Е. И. Кордикова, доц., канд. техн. наук;  
Г. Н. Дьякова, ст. преп. (БГТУ, г. Минск);  
Е. Ю. Шалай, магистрант (ОАО «Пеленг», г. Минск)

## ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФИЛАМЕНТА НА КАЧЕСТВО ПЕЧАТИ

Благодаря своей способности создавать сложные изделия 3D-печать быстро завоевала популярность. При этом качество получаемого продукта определяется многими факторами: технологическими параметрами 3D-печати, несовершенством конструкции 3D-принтера, недостатками поставляемых филаментов и др. [1].

К недостаткам филаментов можно отнести такие показатели, как непостоянство диаметра по длине и эллиптичность сечения. В идеале диаметр обладает постоянной величиной по длине; при производственном процессе всегда есть допуск, в пределах которого будет варьироваться диаметр филамента. В соответствии с ГОСТ Р 59100-2020 предельное отклонение по диаметру должно составлять не более  $\pm 0,03$  мм.

При изготовлении нить филамента всегда подвергается некоторому сжатию, что уменьшает округлость его сечения. Но этот эффект постоянен по всей длине катушки, поэтому практически не влияет на качество печати.

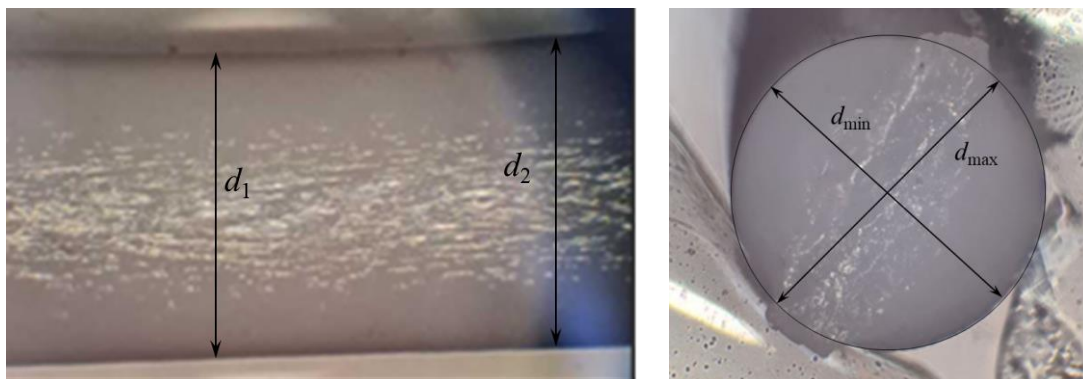
Нерегулярный диаметр и эллиптичность нити могут привести к различным проблемам, включая неравномерную скорость экструзии, вызывая непостоянный поток материала, и, как следствие, к видимым поверхностным дефектам на напечатанном изделии.

В данной работе исследовали PETG-пластик от российского производителя «Некрасовский полимер». Номинальный заявленный диаметр прутка филамента равен 1,75 мм.

Проверку качества печати проводили на 3D-принтере Anycubic 4Max Pro (КНР) с соплом диаметром 0,4 мм. В качестве программы-слайсера использовано программное обеспечение (ПО) UltiMaker CURA 5.4, технологические режимы взяты на основании исследований [2] –  $T_s = 230^\circ$ ,  $v = 40$  мм/с,  $h = 0,2$  мм.

Для определения однородности диаметра и овальности поперечного сечения филамента замеры производили в видимых местах увеличения или уменьшения диаметра (рисунок 1, *a*), а если таковых не наблюдалось, то по длине нити через 50 мм с использованием цифрового штангенциркуля с точностью 0,01 мм. Аналогичным образом определяли размеры поперечного сечения нитей (наибольший  $d_{\max}$  и

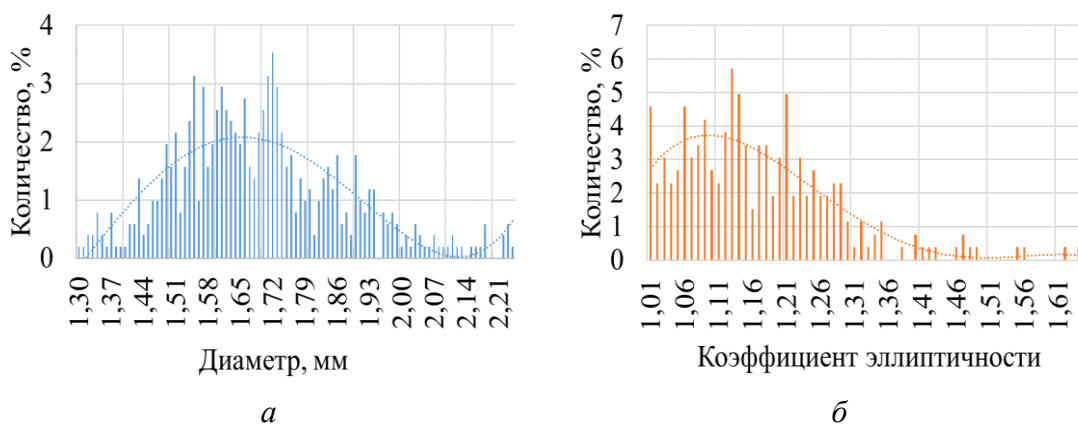
наименьший  $d_{\min}$ ) и рассчитывали показатель эллиптичности  $d_{\max}/d_{\min}$  (рисунок 1, а и б).



*a* – продольное сечение, *б* – поперечное сечение

**Рисунок 1 – Фотографии филамента**

На основе проведенных замеров построены зависимости относительного содержания диаметров определенного размера (рисунок 2, *a*) и эллиптичности филамента в выборке (рисунок 2, *б*).



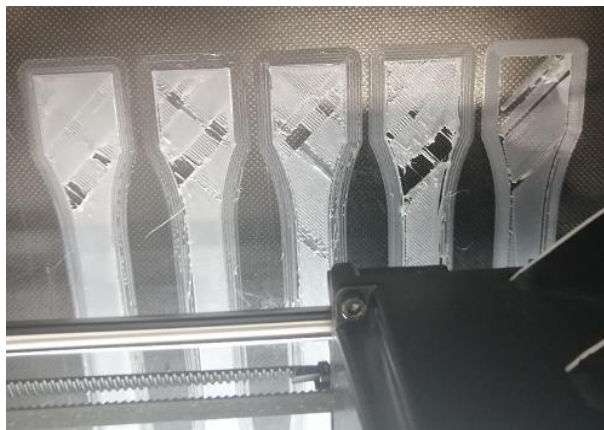
*a* – величина диаметра; *б* – величина эллиптичности

**Рисунок 2 – Распределение геометрических параметров филамента**

Как видно из рисунка 2, *a* наблюдается высокий уровень неоднородности диаметра прутка филамента – изменение от 1,3 до 2,25 мм. Наиболее высокое значение по частоте появления показали интервал диаметров 1,5–1,74 мм, среднее значение диаметра в выборке составляет 1,62 мм.

При этом овальность (рисунок 2, *б*), т.е. различие размера диаметра в двух взаимно перпендикулярных направлениях, составляет в большинстве случаев 1,01–1,28, что также сказывается на качестве печати.

Вариабельность диаметра и эллиптичность филамента приводят к недоэкструзии материала, неравномерной подаче и пропускам печати (рисунок 3).

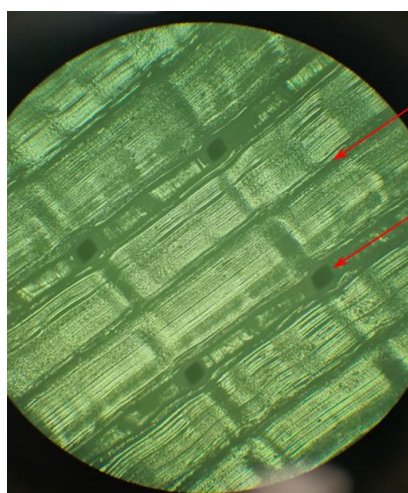


**Рисунок 3 – Дефекты печати**

Программное обеспечение, управляющее 3D принтером, вычисляет объем экструзии на основании диаметров филамента и сопла, а также скорости экструзии. Это означает, что принтер контролирует поток расплава или количество полимера, которое выталкивается из сопла при вращении подающих шестеренок. Вычислим поток расплава на единицу длины  $L$  при использовании филамента номинального  $d_n$  и среднего диаметров  $d_{cp}$  по формуле:

$$V = \frac{\pi \cdot d_n^2 (d_{cp}^2)}{4} \cdot L.$$

Для диаметра 1,75 мм поток составляет 2,40 мм<sup>3</sup>, для 1,62 – 2,06 мм<sup>3</sup>, т.е. уменьшение потока составляет 14,2%, что приводит к видимым дефектам структуры (рисунок 4).



Щели между дорожками

Пустота на пересечении слоев

**Рисунок 4 – Дефекты структуры из-за недоэкструзии**

Высокая степень эллиптичности приводит к возможному проскальзыванию филамента в прижимных шестеренках, что сказывается на постоянстве потока полимера, но в меньшей степени. Для нивелирования изменения диаметра филамента при печати в настройках про-

граммы-слайсере Cura необходимо изменить параметр «Поток» во вкладке «Параметры печати», отвечающий за объем экструдированного филамента, который необходимо увеличить на рассчитанные 14,2%. Изменение параметра позволяет получить качественно отпечатанный образец (рисунок 5).



**Рисунок 5 – Качественная печать**

В работе показано влияние непостоянства диаметра и овальности филамента на качество отпечатанного образца на примере PETG, приводящие к пропускам полимера в слое и зазорам между экструдированными слоями. Чтобы избежать проявления такого дефекта требуется изменить настройки программы слайсера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zagidullin R. S., Zezin N. I., Rodionov N. V. Improving the quality of FDM 3D printing of UAV and aircraft parts and assemblies by parametric software changes // IOP Conference series: materials science and engineering, 2021. – Vol. 1027. DOI: 10.1088/1757-899X/1027/1/012031.
2. Кордикова Е. И., Дьякова Г. Н., Шалай Е. Ю. Использование температурной калибровочной шкалы для определения оптимальных параметров печати филаментом // Технологическая независимость и конкурентоспособность Союзного Государства, стран СНГ, ЕАЭС и ШОС: сб. ст. VI Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения-2023». – Минск: БГТУ, 2023. – Т. 2. – С. 215–219.



УДК 547.594.4

С. Г. Михаленок, доц., зав. кафедрой ОХ, канд. хим. наук;  
Н. М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук;  
В. С. Безбородов, проф., д-р хим. наук;  
А. И. Савельев, зав. лабораторией ОХ;  
Д. И. Макуцня, студ.; Я. И. Рыбакова, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ 3-АРИЛ-6-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНОВ**

Среди имеющегося арсенала химически активных веществ перспективны соединения, содержащие циклогексеноновый фрагмент. Интерес к подобным соединениям очевиден, поскольку в их структуре имеется ряд реакционноспособных функциональных групп, что может служить основой для получения широкого круга природных и синтетических соединений [1–3]. В последние годы 6-ацилзамещенные циклогексен-2-оны активно используются как исходные синтоны для получения биологически активных соединений с карбо- и гетероциклическими структурными фрагментами в качестве фармакоактивных субстанций направленного действия [4].

Методы синтеза 6-ацилзамещенных циклогекс-2-енонов условно могут быть разделены на две основные группы: введение ациклической карбонильной группы в циклогекс-2-еноновый цикл по заданному положению или формирование циклогексенонового кольца с одновременной локализацией ацилзамещенного фрагмента в положении 6.

Доступность замещенных циклогексенонов делает достаточно распространенным способ получения 6-ацилзамещенных производных путем введения ацильной группы в положение 6. Однако известно, что енолят-ацилирование часто образует смеси продуктов О- и С-ацилирования. Природа электрофила, противоиона металла, растворителя, температура реакции, стехиометрия реагента или структура самого субстрата существенно влияют на региоселективность таких реакций ацилирования. Региоселективный синтез 1,3-дикетонов и 1,3-кетэфиров путем С-ацилирования простых енолятов кетонов исследован с использованием множества ацилирующих реагентов, включая формиаты и оксалаты, ангидриды, хлорангидриды кислот, диалкилкарбонаты, метилметоксимагнийкарбонат, N-ацилимидазолы и в последнее время ацилцианиды. Косвенные методы ацилирования углерода, используемые для эффективного получения β-дикарбонильных соединений, включают миграцию ацильной группы из эфиров енолов, использование синтонов карбонильных анионов с обращенной полярностью, ацилирование эфиров силиленолов и окисление

$\beta$ -гидроксикарбонильных производных, полученных альдольной конденсацией карбонильных соединений с альдегидами [5, 6]. Некоторые из указанных подходов нашли применение в синтезе б-ацилзамещенных циклогексенонов.

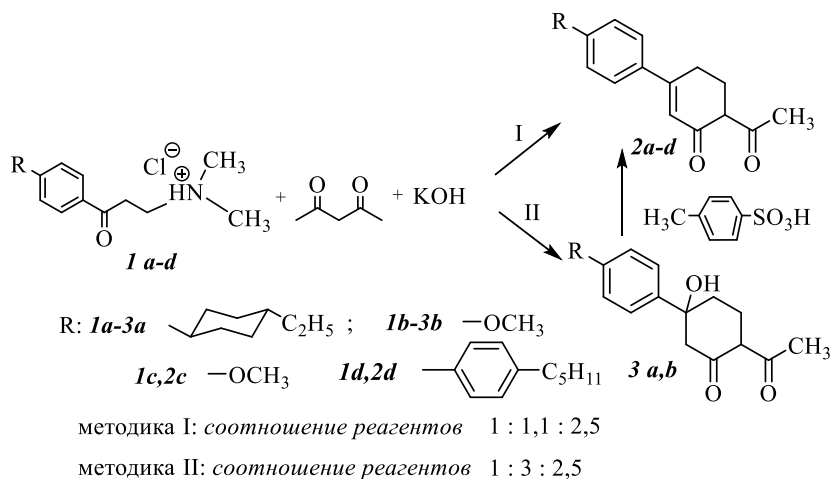
В органической химии важную роль играют реакции кросс-сочетания, так как они позволяют проводить построение углеродного скелета молекулы, но еще важнее реакции, которые одновременно с образованием новой С–С связи позволяют ввести в структуру синтезируемой молекулы какую-либо функциональную группу. Реализация серии тандемных реакций приводит к требуемой структуре с заданной функционализацией.

Мощным синтетическим инструментом, позволяющим конструировать циклогексеновую систему, является взаимодействие  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с 1,3-дикарбонильными соединениями. Основные закономерности данного взаимодействия хорошо изучены и включают присоединение по Михаэлю енолята карбонильного соединения к винилкетону с образованием 1,5-дикетона, который далее претерпевает внутримолекулярную альдольно-кетоновую конденсацию. На практике описанная последовательность реализуется в виде тандем-процесса, что позволяет фактически за одну стадию построить циклогексеновую структуру. В синтетической органической химии вместо высоко реакционноспособных винилкетонов часто в качестве синтетических эквивалентов используют соли или основания Манниха. Возможность подобного использования основывается на том, что основания Манниха довольно легко отщепляют диалкиламинную группу (дезаминирование) при нагревании, что является общим способом получения  $\alpha$ -метилкарбонильных соединений.

В рамках систематических исследований в области направленного органического синтеза функционализированных циклогекс-2-енонов, проводимых на кафедре органической химии БГТУ, была изучена реакция солей Манниха с ацетилацетоном, которая, как оказалось, является весьма чувствительной к ряду факторов и в зависимости от условий может приводить к сложной смеси соединений или индивидуальному веществу. Цель настоящей работы заключалась в разработке препаративного метода синтеза 4-арилзамещенных циклогексен-2-онов, содержащих ацетильную группу в положении-6.

После выполнения серии экспериментальных опытов на примере соли Манниха *1a* с ацетилацетоном и КОН нами установлено, что проведение реакции при соотношении реагентов 1 : 1,1 : 2,5 в кипящем диоксане в течение 4 ч с выдерживанием реакционной смеси при комнатной температуре в течении 10 ч после подкисления 10%-ой

серной кислотой, экстрагирования метиленхлоридом и колоночной хроматографии позволяет выделить наряду с другими аддуктами целевой 6-ацетил-3-(4-(4-этилциклогексил)фенил)циклогекс-2-енон **2a** с выходом не более и 28%.

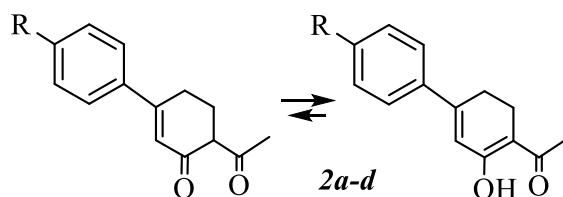


Снижение температурного режима реакции до 70–80°C и трехкратное увеличение количества ацетилацетона приводит к образованию 2-ацетил-5-гидрокси-5-(4-метоксифенил) циклогексанона **3a** с высоким выходом (80-87%) в качестве единственного продукта. Аналогичный результат был получен при введении в реакцию соли **1b**.

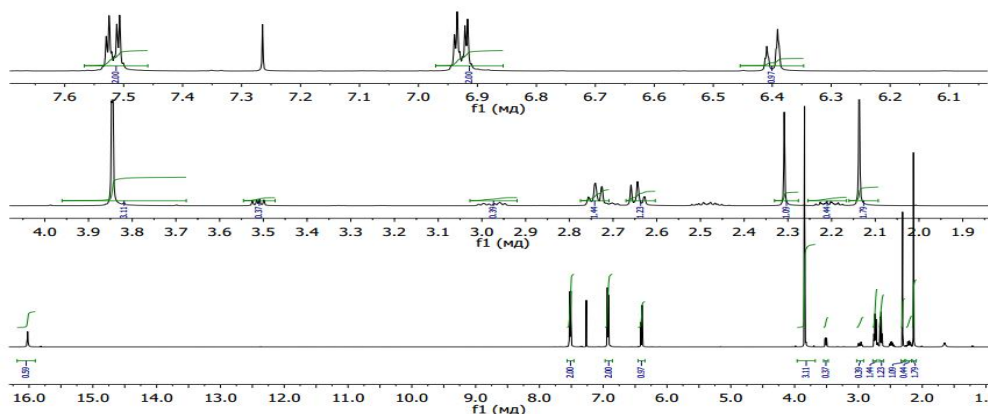
Образование 5-гидроксициклогексанонов **3a,b** из продуктов моноприсоединения Асас к винилкетону по Михаэлю путем внутримолекулярной альдольной конденсации является преимущественным превращением при использовании по крайней мере 3-х кратного избытка Асас. При этом, как показали экспериментальные результаты, следует избегать избытка щелочи, вызывающей нежелательный процесс кислотного расщепления ациклического моно-аддукта с образованием 1,5-дикетонов, последующая альдольно-кетоновая конденсация которых, приводит к незамещенным циклогексенонам. Для осуществления трансформации соединения **3a,b** в циклогексеноны **2a,b** использовался кислотный катализ. Дегидратация количественно осуществляется при нагревании с эквимолярным количеством п-толуолсульфокислоты при температуре от 40° до 100°C, при этом значительное повышение температуры снижает выход 6-ацетилзамещенных циклогексенонов вследствие осмоления. В процессе синтеза нет необходимости выделять промежуточные альдоли из раствора экстрагента после реакции альдольной конденсации, а сразу можно добавлять кислотный катализатор, способствующий кетоновой конденсации. По такой методике был осуществлен синтез соединений **2c,d**.

Как следует из данных <sup>1</sup>H ЯМР спектров 6-ацетилциклогексен-

2-онов **2 a- d**), эти соединения существуют в виде равновесной смеси кетонной и енольной форм, при этом последняя является преобладающей.



Это подтверждается присутствием в спектрах сигнала енольного протона при 16,0 м.д. и синглетного сигнала протонов ацетильной группы при 2,13 м.д. енольной формы, интегральные интенсивности которых согласуются с числом этих протонов, в то время как сигнал ацетильного протона дикетонной формы расположен при 2,30 м.д. (рисунок 1).



**Рисунок 1 – <sup>1</sup>H ЯМР спектр 6-ацетил-3-(4-метоксифенил)циклогекс-2-енона **2b****

Интересно отметить, что сигнал метинного протона при C<sub>6</sub> циклогексенового кольца дикетонной формы проявляется в виде характерного дублет дублета при 3,52 м.д., а сигналы протонов при C<sub>4</sub> и C<sub>5</sub> представляют собой сложные мультиплеты в отличие от сигналов этих протонов енольной формы, представляющих собой пару четких триплетов.

Таким образом, по предложенному методу был осуществлен синтез четырех новых, ранее не описанных 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов с выходом 53–87%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Guttroff C. [et al.] Polycyclic Polyprenylated Acylphloroglucinols: An Emerging Class of Non-Peptide-Based MRSA- and VRE-Active Antibiotics / *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – Vol. 56. – № 50. – P. 15852–15856.
2. Lindermayr K., Plietker B. The Bidirectional Total Synthesis of Sampsonione P and Hyperibone I / *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. –

Vol. 52. – № 46. – P. 12183–12186.

3. Jones K. E., Park B., Doering N. A., Baik M.-H., Sarpong R. Rearrangements of the Chrysanthenol Core: Application to a Formal Synthesis of Xishacorene B / J. Am. Chem. Soc. – 2021. – Vol. 143. – № 48. – P. 20482–20490.

4. Heterocyclic derivatives for the treatment of cystic fibrosis. Pat. WO 2018167690 / T. Bandiera, F. Bertozzi, P. Di Fruscia, F. Sorana, F. Berti, A. Rodriguez Gimeno, E. Caci, L. Ferrera, N. Pedemonte, L.J.V. Galiotta. – Publ. date 20.09.2018.

5. Indazole compounds and pharmaceutical compositions for inhibiting protein kinases, and methods for their use. Pat. US 6531491 / R. S. Kania, S. L. Bender, A. J. Borchardt, S. J. Cripps, C. L. Palmer, A. M. Tempczyk-Russell, M. D. Varney, M. R. Collins. – Publ. date 03.11.2003.

6. Mander L. N., Sethi S. P. Regioselective synthesis of  $\beta$ -ketoesters from lithium enolates and methyl cyanofornate / Tetrahedron Lett. – 1983. – Vol. 24. – № 48. – P. 5425–5428.

УДК 665.775.4

М. В. Дуброва, магистрант;  
А. О. Шрубок, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СЫРОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА НА КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИТУМА**

Битум является одним из компонентов асфальтобетонного покрытия, определяющим его эксплуатационные характеристики и долговечность. Он представляет собой термопластичный материал, обладающий высокоупругими свойствами, которые обуславливают различное поведение дорожного покрытия при транспортных нагрузках в зависимости от тяжести, продолжительности и условий нагрузки [1].

Установлено [2], что для обеспечения долговечности асфальтобетонного покрытия в условиях постоянных деформационных воздействий, вяжущее, используемое для приготовления асфальтобетонных смесей, должно обладать оптимальным структурно-групповым составом: доля асфальтенов в общей массе асфальтосмолистых веществ – не менее 0,34, а по отношению к сумме углеводов и смол – менее 0,22.

С ужесточением требований к глубине переработки нефти значительно ухудшается структурно-групповой состав нефтяных гудронов – сырья для производства окисленных битумов, что также приводит к ухудшению их качественных характеристик.

Для обеспечения оптимального структурно-группового состава окисленных битумов необходимо вводить в них пластифицирующие агенты. Применение пластификатора будет способствовать улучше-

нию эксплуатационных характеристик битумов, а также улучшению их совместимости с полимерными модификаторами. Представляет интерес в качестве пластифицирующего агента рассмотреть талловое масло – многотоннажный отход, образующийся при производстве сульфатной беленой целлюлозы на ОАО «Светлогорский ЦКК» [3]. В Республике Беларусь образуется около 20 тыс. тонн в год сырого таллового масла, которое не находит квалифицированного применения, однако, обладающее значительным количеством ценных компонентов сырое талловое масло (СТМ) позволяет использовать его как компонент битумных вяжущих. Сырое талловое масло представляет собой темную вязкую жидкость с плотностью 0,96–0,99 г/см<sup>3</sup>, которая получается путем разложения сульфатного мыла, являющегося побочным продуктом сульфатной варки целлюлозы серной кислотой. Сырое талловое масло содержит более 50% смоляных кислот (C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOH), около 35% жирных кислот, среди которых присутствуют пальмитиновая (C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH), олеиновая (C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH), линоленовая (C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>COOH) и другие нейтральные вещества, окисленные вещества, влагу и небольшое количество сернистых соединений. Процентное соотношение основных компонентов может быть различным в зависимости от породы древесины, из которой получают талловое масло. Наиболее часто дистиллированное талловое масло применяют в качестве смазочной добавки или исходного компонента для производства эмульгаторов, кроме того, анализ научно-технической информации показал возможность применения продуктов дистилляции таллового масла в дорожном строительстве для улучшения качественных характеристик битумных вяжущих [4]. В связи с вышеизложенным, представляют интерес исследования, направленные на изучение влияния сырого таллового масла и продуктов его переработки на качественные характеристики нефтяных битумов.

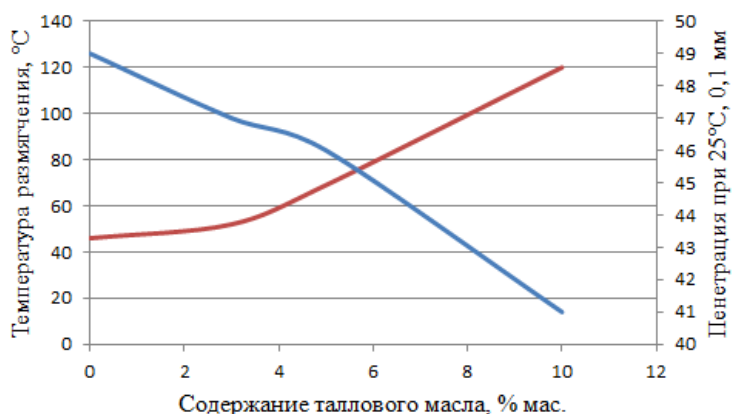
Целью данной работы являлось изучение возможности использования сырого таллового масла и продуктов его переработки (ОАО «Светлогорский ЦКК») в качестве пластифицирующего агента для нефтяных битумов. В качестве объектов исследования были исследованы битумные вяжущие, полученные путем смешения нефтяного битума марки БНД 70/100 с сырым талловым маслом в количестве 3–10 мас. % при температуре 140±15°C и интенсивном перемешивании (лопастная мешалка, скорость перемешивания – 1200 об/мин) в течение 1 часа.

Для полученных битумных вяжущих определяли следующие качественные показатели: пенетрацию при 0 и 25°C, температуру размягчения по методу кольца и шара, температуру хрупкости по Фраасу, индекс пенетрации.

Влияние добавок сырого таллового масла на температуру размягчения и пенетрацию битума отображено на рисунке. Введение таллового масла оказывает пластифицирующее действие на битум: уменьшается его температура размягчения и увеличивается пенетрация при 25°C. При увеличении количества таллового масла до 10% мас. в битуме наблюдается резкое возрастание пенетрации при 25°C, что обусловлено изменением структурно-группового состава битума за счет введения в него сырого таллового масла.

Исследование низкотемпературных свойств битумных вяжущих позволило установить, что СТМ практически не оказывает влияния на температуру хрупкости получаемых битумных вяжущих.

Таким образом, установлено, что сырое талловое масло может использоваться в качестве пластифицирующего агента при производстве битумных вяжущих. Регулируя количество введенного СТМ в битум, можно достичь заданных значений эксплуатационных показателей.



**Рисунок 1 – График зависимости температуры размягчения и пенетрации битума от количества введенного таллового масла**

*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, конструкции, технологии» (2021–2025 гг.)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Read J. Whiteoak D. The Shell Bitumen Handbook. / J. Read, D. W. Hunter, D. Whiteoak – Thomas Telford: London. – 2003. – 460 p.
2. Колбановская А. С. Дорожные битумы / А. С. Колбановская, В. В. Михайлов. – М: Транспорт, 1973. – 263 с.
3. ОАО «Светлогорский ЦКК» Масло талловое сырое / URL: <https://sckk.by/produkcija/maslo-tallovoe-syroe-28>.
4. Бычков Б. Н. Химия и химические продукты / Б.Н. Бычков // Тез. докл. отчетной конф. – 2001. – С. 18.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННОГО МАСЛА**

Несмотря на то, что отработанные моторные масла относят к отходам 3-ей группы опасности, они являются экологической угрозой за счет наличия вредных и опасных примесей, образующихся в процессе их эксплуатации: полихлоридфенилы (синтетические трансформаторные масла), сложные эфиры фосфорной кислоты (негорючие гидравлические жидкости), тяжёлые металлы (продукты износа деталей), поверхностно-активные вещества (присадки к маслам), полициклические ароматические углеводороды (продукты старения масла) [1]. В связи с этим необходима переработка отработанного масла с извлечением и утилизацией образовавшихся вредных примесей, что позволит увеличить сырьевую базу для получения различных нефтепродуктов за счет возврата в переработку очищенного масла и улучшить экологическую обстановку.

Существует три основных направления использования отработанных масел, которые определяют технологию их переработки [2]:

- сжигание в качестве котельного топлива;
- применение в качестве третьесортного компонента смазочных материалов или технологических средств;
- повторная переработка для получения компонентов различных нефтепродуктов.

Сжигание отработанного масла в составе котельного топлива не относится к рациональному методу переработки, как с экономической, так и с экологической точек зрения. Применение отработанных масел в качестве третьесортного компонента смазочных материалов затруднено, так как их состав не постоянен и нет систематизированного сбора. Производство углеводородных продуктов на основе масляных отходов является оптимальным и экономически более выгодным способом переработки, чем переработка сырой нефти: так из 1,6 кг масляных отходов можно получить 1 кг смазочного масла, в то время как сырой нефти для этого необходимо около 79 кг [3].

Для регенерации отработанных масел используют технологии, основанные на различных физических, физико-химических и химических способах очистки. Наиболее часто применяемые и менее затратные способы очистки – отстаивание и фильтрация [4]. Однако они яв-



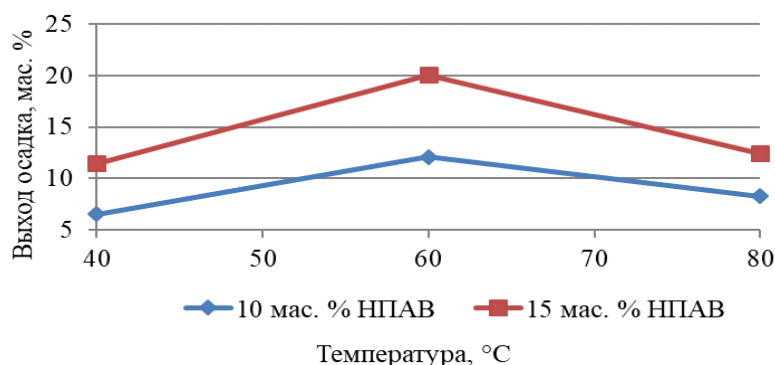
ляются малоэффективными для удаления примесей, образующиеся в процессе эксплуатации, поэтому их комбинируют со следующими химическими и физико-химическими методами:

- сернокислотная и щелочная очистка (недостаток – образование кислых гудронов, шламов, сточных вод);
- коагуляция;
- контактная очистка глинами (недостаток – образование отхода глины, который не регенерируется);
- селективная очистка растворителями пропаном, фенолом и т.д. (недостаток – большой расход растворителя).

Большинство этих методов направлено на отделение вредных примесей от отработанного масла. Очевидно, что для увеличения степени очистки отработанных масел необходимо укрупнять частицы нежелательных примесей (продукты окисления, образующиеся в процессе эксплуатации масла, механические примеси), т.е. проводить коагуляцию.

Цель данной работы являлось разработка коагулянта для очистки отработанных масел. В качестве коагулянта был разработан новый комбинированный реагент, состоящий из водного раствора соли щелочного металла и неионогенного поверхностно-активного вещества (НПАВ). В качестве объекта исследования использовали моторное отработанное синтетическое масло Diesel Estra 10W40.

Для установления оптимальной температуры, необходимой для процесса очистки отработанного масла, на первом этапе исследования изучалось влияние температуры на процесс коагуляции отработанного масла. Смесь коагулянт вводили в количестве 10 мас. % с различным содержанием НПАВ в коагулянте при температурах 40, 60, 80°C (рисунок 1). С увеличением температуры процесса наблюдается увеличение выхода осадка, однако при высоких температурах (80°C) выход осадка снижается, что обусловлено изменением концентрации коагулянта за счет интенсивного испарения его водного раствора.



**Рисунок 1 – Зависимость выхода механических примесей от температуры процесса коагуляции**

После проведения процесса очистки отработанное масло отстаивали в течение одних суток, после чего фильтровали на фильтре «синяя лента» с размерами пор 2–3 мкм. Оценка эффективности коагулянта проводилась на основании выхода твердого остатка.

Наибольший выход осадка наблюдается в случае проведение процесса при 60°C как при содержании НПАВ 10 мас. %, так и при 15 мас. % в смеси коагулянта. Установлено, что оптимальным компонентным составом коагулянта является смесь с содержанием НПАВ равным 15 мас. %, о чем свидетельствует увеличение выхода осадка до 20 мас. %.

Разработан новый коагулянт на основе соли щелочного металла и неионогенного поверхностно-активного вещества. Установлено, что оптимальное содержание неионогенного поверхностно-активного вещества в комбинированном коагулянте составляет 15 мас. %, а оптимальной температурой проведения – 60°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимов А. Ю., Фукс И. Г., Шабалин Т. Н. Смазочные материалы и проблемы экологии. – М.: Нефть и газ, 2000. – 423 с.
2. Станьковский Л., Чередниченко Р. О., Дрогочинская В. А., Молоканоов А. А. Оптимизация схемы переработки отработанных смазочных материалов с учётом современных условий РФ // Мир нефтепродуктов. – 2011. – № 10. – С. 36–41.
3. Семенова С. А., Патраков Ю. Ф. Очистка отработанных моторных масел методом озонирования // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – № 27. – С. 625–632.
4. Керученко Л. С., Мальцева Е. И., Карнюшев Н. А. О повышении очистки отработанных моторных масел в условиях сельскохозяйственных предприятий // Вестник Омского ГАУ. – 2021. – № 2 (24). – С. 106–112.

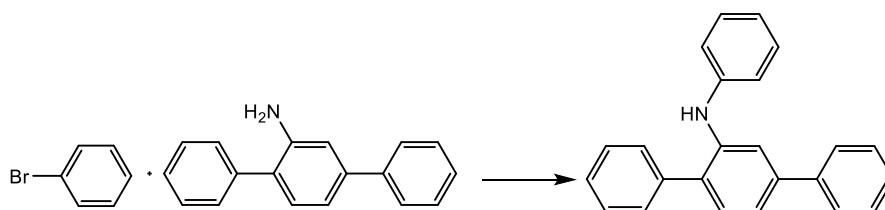
УДК 547.554.057

В. С. Безбородов, проф., д-р хим. наук;  
С. Г. Михаленок, зав. кафедрой ОХ, канд. хим. наук;  
Н. М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук;  
А. И. Савельев, зав. лабораторией ОХ;  
А. С. Орел, ассист. (БГТУ, г. Минск)

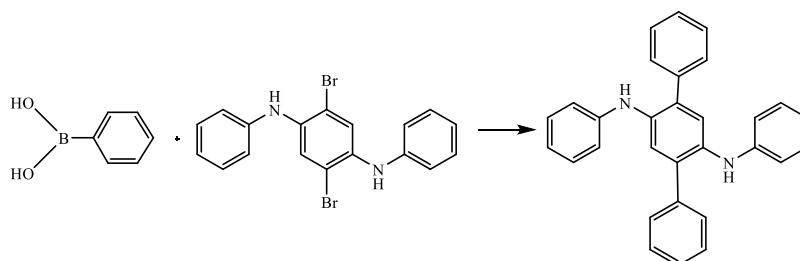
### **СИНТЕЗ N-АРИЛАНИЛИНОВ НА ОСНОВЕ 3,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ**

Интерес фармацевтических компаний и производителей электролюминесцентных материалов и дисплеев к диариламинам в последние годы подтверждается рядом публикаций и патентов, посвя-

ценных направленному синтезу и изучению полезных свойств соединений этого ряда [1-3]. В большинстве описанных методик арилирование анилинов, используемых в качестве исходных субстратов, протекает только в присутствии катализаторов на основе благородных металлов. Это создает определенные проблемы, обусловленные необходимостью выделения последних, их очистки и регенерации, что безусловно значительно удорожает и усложняет предлагаемые технологические решения. К числу таких подходов к синтезу несимметричных диариламинов можно отнести арилирование первичных ароматических аминов галогенаренами в присутствии катализаторов на основе солей палладия. Необходимость использования специфических катализаторов, в качестве которых используются соли благородных металлов обусловлена малой подвижностью галогена, связанного с ароматическим ядром. Так в ряде патентов сообщается о синтезе незамещенных и алкилзамещенных N-фенил-2,5-дифениланилинов с выходами 63–85% нагреванием бромзамещенных аренов с 2,5-дифениланилином в присутствии диацетата палладия и 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтила в толуоле в атмосфере аргона.



Иной подход для синтеза вторичных диарил-2,5-диаминозамещенных терфенилов основан не на формировании связи Ar-N, а на модификации одного из ароматических колец вторичного амина. В статье [4] для дизайна 2,5-N,N-дифенилтерфенилендиамина в качестве исходного субстрата использован 2,5-N,N-дифенилфенилендиамин, арилирование которого осуществляется фенилборной кислотой в присутствии тетраис(трифенил)фосфина палладия и соды в диметиловом эфире этиленгликоля. [4].



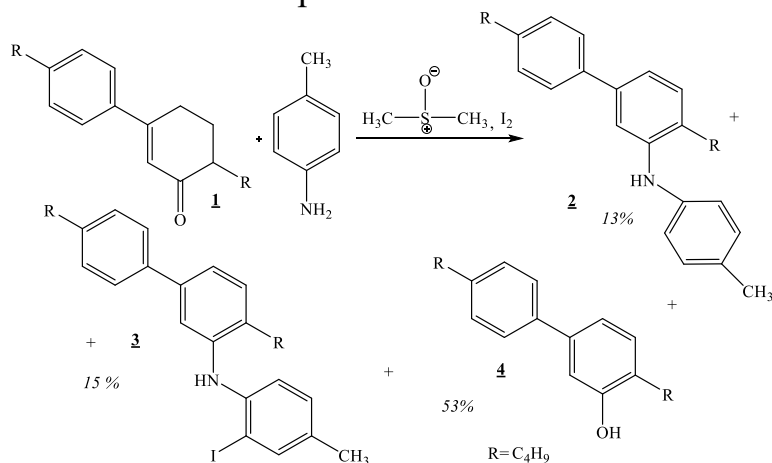
В публикации [5] сообщается об использовании комбинации двух описанных подходов, когда в одной реакции одновременно формируется структурный фрагмент диарилзамещенного вторичного

амин и происходит арилирование одного из циклов под действием замещенной фенилборной кислоты. В синтезе также в качестве катализатора использовались трис(дибензилиденацетон)дипалладий ( $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ), фторид калия, и три-третбутилфосфониумтетрафторборат в тетрагидрофуране. В связи с упомянутыми осложнениями в последние годы химики обратили внимание на разработку способов получения диариламинов реакцией сочетания алициклических соединений с ароматическими аминами, в которых аминирование сопровождается ароматизацией с участием иода [6].

Цель данной работы состояла в адаптации описанной методики к синтезу вторичных диариламинов на основе 3-арил-6-алкилзамещенных циклогекс-2-енонов и получении нового, ранее не описанного 4,4'-дибутил-N-*n*-толилбифенил-3-амин, который представляет самостоятельный интерес для изучения его физико-химических и люминисцентных свойств.

В качестве исходного субстрата был использован 6-бутил-3-(4-бутилфенил)циклогекс-2-енон **1**, который нагревали с эквимольным количеством пара-толуидина в ДМСО в присутствии 50 % мольного количества иода и 10% мольного количества пара-толуолсульфокислоты в течение 8 часов при 80–90°C. После завершения реакции и обработки реакционной смеси выделенный маслообразный остаток подвергался хроматографическому разделению на колонке с силикагелем при элюировании смесью петролейный эфир – этилацетат 5/1, в результате чего было выделено 3 вещества: 4,4'-дибутил-N-*n*-толилбифенил-3-амин **2**, 4,4'-дибутил-N-(2-иод-4-метилфенил)бифенил-3-амин **3** и 4,4'-дибутилбифенил-3-ол **4**, структурные формулы и выходы которых представлены на схеме.

Состав и строение синтезированных соединений **2–4** доказано с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии.

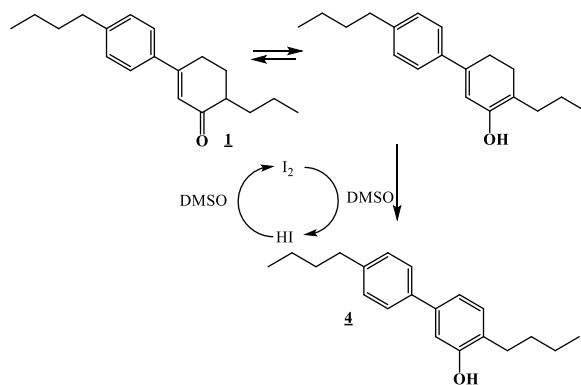


Так в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР соединения **2** наряду с характерными мультиплетными сигналами протонов двух бутильных групп в обла-

сти 0,96, 1,32–1,46, 1,63 и 2,62 м.д. появляются синглетные сигналы протонов метильной группы, связанной с бензольным кольцом, при 2,25 м.д. и аминного протона при 5,40 м.д., а также сигналы протонов двух п-дизамещенных бензольных колец в виде двух АВ-спиновых систем с КССВ 8,0 Гц и характерная группа из трех сигналов 1,2,5-тризамещенного бензольного кольца в виде дублета с КССВ 8,1 Гц, дублет-дублета с КССВ 8,1 и 1,0 Гц и дублета с КССВ 1,0 Гц. Отличительной особенностью спектра ПМР иодзамещенного амина **3** в сравнении с незамещенным аналогом **2** является присутствие характерных групп сигналов связанных протонов одного пара- и двух тризамещенных бензольных колец и смещение в слабое поле до 5,75 м.д. сигнала аминного протона. В спектре ПМР фенола **4** присутствуют сигналы протонов двух ароматических ядер, характерные мультиплеты алифатических протонов (квартет, 2 секстета, квинтет, триплет) и сигнал фенольного протона при 4,76 м.д.

Оценка числа и расположения сигналов в спектрах  $^{13}\text{C}$ -ЯМР соединения **4** дает основание утверждать о соответствии его структуры полученным спектральным характеристикам.

Таким образом, из полученных результатов следует, что в приведенных условиях ароматизация циклогексенона под действием иода в ДМСО является преимущественным направлением реакции. Образование промежуточного имина путем нуклеофильного присоединения п-толуидина по карбонильной группе циклогексенона затруднено, по-видимому, по двум причинам: вследствие, стерических затруднений (наличие бутильной группы в положении 6 и необходимости выведения  $\text{C}=\text{O}$  группы из системы сопряжения на стадии  $A_N$  реакции. Поэтому медленно образующийся вторичный амин подвергается иодированию в присутствии иода, который находится в реакционной смеси в избытке по отношению к образующемуся продукту. Ароматизация циклогекс-2-енона **1** в свою очередь облегчается образованием диеновой системы вследствие енолизации и последующей реакции с иодом.



Подтверждением сделанного предположения может служить отрицательный результат попытки осуществления предварительного синтеза соответствующего имида нагреванием циклогексен-2-она 1 с *n*-толуидином в присутствии пара-толуолсульфокислоты (и без нее) в ДМСО или изопропиловом спирте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pyrene derivative, organic light-emitting medium, and organic electroluminescent element containing pyrene derivative or organic light-emitting medium. Pat. US 10014476 / Y. Mizuki, H. Ito, T. Ikeda, H. Saito, M. Kawamura, Masahiro. – Publ. date 07.04.2022.

2. An electroluminescent compound and an electroluminescent device comprising the same. Pat. KR 20150129486 / Kim J. S., Ryu Y. K., Ko S. W., Lee S. J., Kim J. H., Park J. J. – Publ. date 20.11.2015.

3. Organic compound, electronic element and electronic device. Pat. CN 113896720 / Jia Z., Li Y., Wang R. – Publ. date 07.01.2022.

4. Nishiumi T., Higuchi M., Yamamoto K.  $\pi$ -Conjugated Polymers Exhibiting a Novel Doping Based on Redox of Side Chains / *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – № 17. – P. 6325–6332.

5. Hylland K. T., Øien-Ødegaard S., Tilset M. The Suzuki–Miyaura Cross-Coupling as the Key Step in the Synthesis of 2-Aminobiphenyls and 2,2'-Diaminobiphenyls: Application in the Synthesis of Schiff Base Complexes of Zn / *Eur. J. Org. Chem.* – 2020. – № 27. – P. 4208–4226.

6. Barros M. T., Dey S. S., Maycock C. D., Rodrigues P. Metal-free direct amination/aromatization of 2-cyclohexenones to iodo-*N*-arylanilines and *N*-arylanilines promoted by iodine / *Chem. Comm.* – 2012. – Vol. 48. – № 88. – P. 10901–10903.

УДК 678.746.45:004.925.84

Е. И. Кордикова, доц., канд. техн. наук;  
Г. Н. Дьякова, ст. преп.; Д. В. Кадач, студ.;  
А. С. Вяль, студ.; Е. В. Дайняк, студ. (БГТУ, г. Минск)

#### **ПАРАМЕТРЫ ПЕЧАТИ ПОЛИКАРБОНАТОМ ПО ТЕХНОЛОГИИ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ**

На эксплуатационные характеристики изделий, полученных методом *FDM*-печати, оказывают влияние не только свойства исходного материала, но также температура сопла [1] и стола, толщина слоя, скорость печати [2]. Таким образом, при проектировании 3D-печатных полимерных изделий с заданными характеристиками следует рассматривать систему «материал – параметры печати».

В качестве материала для исследования использовался филамент «*Ultimaker PC White*». Применение поликарбоната в 3D-печати наиболее рационально в случаях, при которых необходимо получить изделие, не уступающее по свойствам и характеристикам изделию, произведенному традиционными методами.

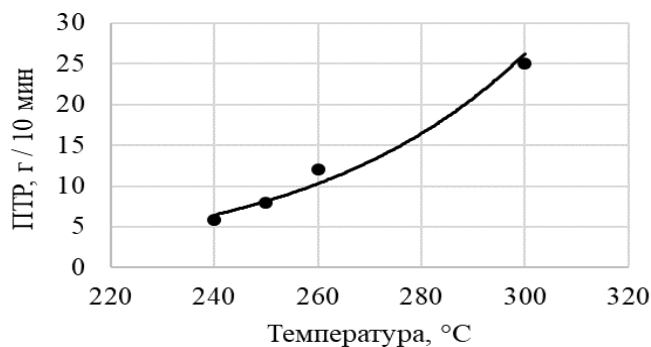
Примечательно, что материал, используемый в процессе FDM, должен обладать особыми реологическими свойствами, которые позволяют ему экструдироваться через сопло, не закупоривая его, а затем осаждаться на слой и сохранять свою форму.

Для изучения зависимости вязкости поликарбоната от температуры определяли показатель текучести расплава в диапазоне 240–300°C и нагрузке 1,2 кг, соответствующей указанной производителем в технической документации на материал. Исследования проводили на приборе ИИРТ в соответствии с ГОСТ 11645-2021 (ISO 1133).

При увеличении температуры с 240 до 300°C значение показателя текучести расплава увеличилось в 5 раз (рисунок 1), что может привести к дефектам печати за счет переэкструзии, которая сопровождается «наплывами» и «потеками» материала.

В качестве основного испытания для выявления влияния параметров печати на физико-механические характеристики материала выбрано испытание на растяжение.

Образцы для испытаний получали методом послойного наплавления (FDM-технология) на 3D-принтере «*Ultimaker 3*» с рабочей областью 215×215×200 мм. Предварительно материал сушился в течение 8 часов при температуре 80°C в сушилке для хранения филамента «*eBOX*» фирмы «*eSUN*». Рабочий стол для повышения адгезии покрывался специальным клеем для 3D-печати «*Basic*» фирмы «*Ateco*».



**Рисунок 1 – Зависимость показателя текучести расплава от температуры**

Растяжение напечатанных образцов проводилось на универсальной испытательной машине *MTS Criterion Model 43* в соответствии с ГОСТ 11262-2017, тип образцов 1В. Для определения модуля

упругости использовался одноосный экстензометр *MTS*.

Образцы при печати размещали на середине рабочей поверхности, не приближаясь к ее границам. С целью уменьшения анизотропии свойств печать образцов осуществляли под углом  $\pm 45^\circ$ .

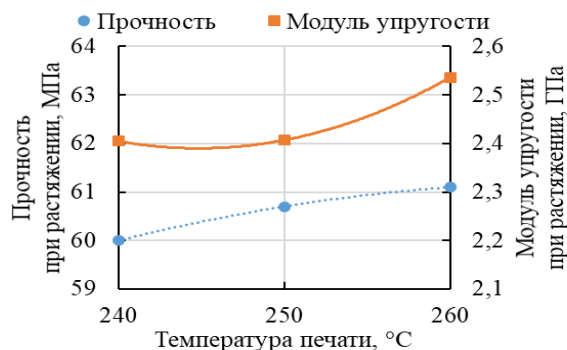
Основные параметры печати поликарбоната приведены в таблице. За исключением исследуемого параметра остальные должны оставаться постоянными для каждой партии образцов.

**Таблица – Основные параметры печати**

Параметры печати	Значение
Температура платформы, °С	100
Температура печати, °С	<b>240, 250, 260</b>
Толщина слоя, мм	<b>0,1, 0,2, 0,3</b>
Скорость печати, мм/с	<b>40, 50, 60</b>
Процент заполнения, %	100
Вид заполнения	Линия
Обдув	Отсутствует

В результате анализа результатов влияния температуры (рисунок 2) при печати со скоростью 40 мм/с и толщине слоя 0,2 мм изменение модуля упругости при повышении температуры с 240 до 260°С составляет 4,2%, при этом погрешность внутри эксперимента находится на уровне 1–3,5%.

Увеличение модуля упругости происходит за счет повышения адгезионной связи между слоями, которая в свою очередь зависит от температуры контакта. Изменение предела прочности при повышении температуры печати в том же диапазоне составляет 1,9%, а погрешность испытаний – 1–3%. Изменение значения напряжения лежит в области погрешности измерения. Таким образом, зависимость прочности при растяжении от температуры печати в исследуемом диапазоне явно не выявлена.

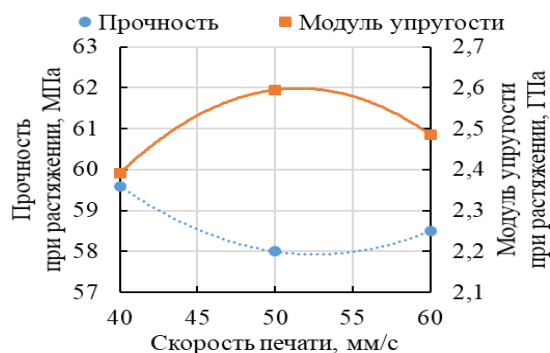


**Рисунок 2 – Изменение упруго-прочностных характеристик от температуры печати**

Изменение модуля упругости в зависимости от скорости печати (рисунок 3) при температуре экструзии 240°С и толщине слоя 0,2 мм в



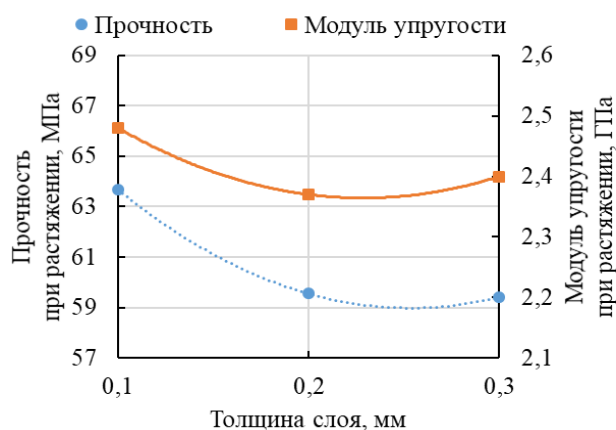
диапазоне, указанном в таблице, показывает экстремум на скорости 50 мм/с, а увеличение составляет 8,3%, при том, что коэффициент вариации внутри эксперимента не превышает 3,5%.



**Рисунок 3 – Изменение упруго-прочностных характеристик от скорости печати**

Также наблюдается снижение прочности с увеличением скорости печати на 2,7%, а погрешность эксперимента составляет 1,2–2,3%. В общем случае напряжение при растяжении с ростом скорости печати имеет тенденцию к уменьшению.

Для образцов, напечатанных при толщине слоя 0,3; 0,2; 0,1 мм, температуре 240°C и скорости 40 мм/с, самым высоким по значению модулем упругости обладают образцы, напечатанные при толщине слоя 0,1 мм. Увеличение составляет  $\approx 5\%$  (рисунок 4), а напряжение при разрыве имеет тенденцию к уменьшению с ростом толщины слоя при печати на  $\approx 7\%$ .



**Рисунок 4 – Изменение упруго-прочностных характеристик от толщины слоя**

При изготовлении изделия в зависимости от поставленной задачи выбирается толщина слоя печати. В случае необходимости повышения детализации/качества поверхности требуется печатать при минимально рекомендованной толщине слоя.

На основании полученных результатов исследований, с целью

повышения качества напечатанного изделия и снижения энергозатрат рекомендуется использовать температуру 240°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Influence of Fused Deposition Modelling Nozzle Temperature on the Rheology and Mechanical Properties of 3D Printed  $\beta$ -Tricalcium Phosphate (TCP) / Polylactic Acid (PLA) Composite [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov> (дата доступа: 01.10.2022).

2. Yishu yan. Effects of printing conditions on properties of polycarbonate samples made by fused filament fabrication process. – Режим доступа: <https://jscholarship.library.jhu.edu/items/356b8264-bffa-410e-9a3c-f3c65de3a089> (дата доступа: 01.10.2022).

УДК 547.828

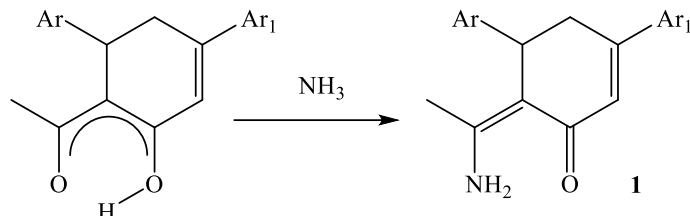
Н. М. Кузьменок, доц., канд. хим. наук;  
В. С. Безбородов, проф., д-р хим. наук;  
С. Г. Михалёнок, зав. кафедрой ОХ, канд. хим. наук;  
А. И. Савельев, зав. лабораторией ОХ;  
А. С. Орел, ассист.; Д. И. Макуценя, студ. (БГТУ, г. Минск)

#### РЕАКЦИИ 3-АРИЛ-6-АЦИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ С N-НУКЛЕОФИЛАМИ

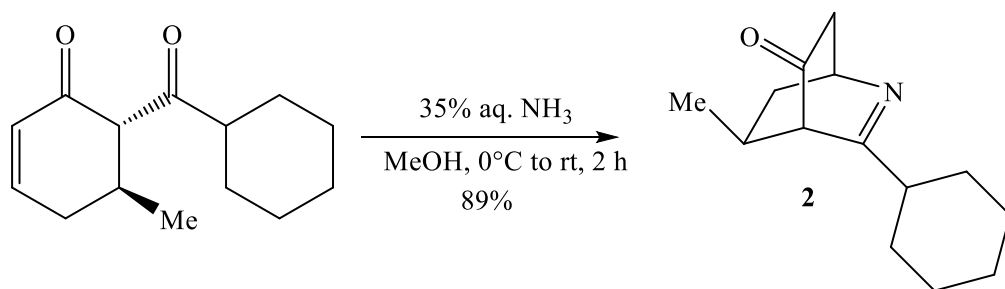
Конденсированные  $\beta$ -дикарбонильные циклогексеноны, существующие в виде равновесной смеси таутомеров, ценны для химического синтеза в качестве ключевых реакционных фрагментов молекулярной структуры, содержащих, с одной стороны, карбонильный, а с другой стороны, гидроксильный фрагменты, и поэтому выступающих как C-электрофилы в реакциях с такими нуклеофилами, как амины. Таутомерия и связанная с этим явлением двойственная реакционная способность (амбидентность) ацилзамещенных циклогексенонов вызывает интерес с точки зрения изучения возможности региоселективного протекания реакции с аммиаком, алифатическими (моноэтанолламином, этилендиамином), жирноароматическими (бензиламином), ароматическими (анилином) аминами и бифункциональными нуклеофилами [1].

Реакция 6-ацилзамещенных циклогекс-2-енонов с аммиаком изучена достаточно подробно [1]. Было установлено, что, несмотря на всестороннее варьирование условий проведения реакции традиционным способом в спирте и применения различных кислот в качестве катализаторов, авторам не удалось зафиксировать продукты реакции.

Но использование в качестве растворителя абсолютного спирта, насыщенного аммиаком (до 7 % масс.), позволило осуществить замещение внециклического кислорода с выделением соответствующего имина **1**.

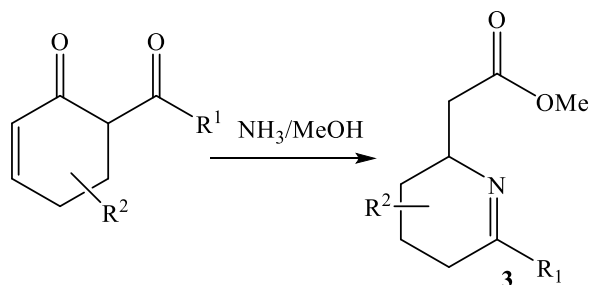


В работе [2] сообщается, что использование 35 % водного раствора аммиака в метаноле в одностадийной реакции с 5 метил-6-ацилзамещенными циклогекс-2-енонами приводит к образованию новых изохиноклидинонов **2**. Само превращение, по мнению авторов, представляет последовательность тандемных реакций аминирования по кратной связи и иминирования по ациклической карбонильной группе путем внутримолекулярной циклизации.



Обнаруженное превращение использовано как эффективный синтез алкалоида элеокарпуса (-)мирзина [2].

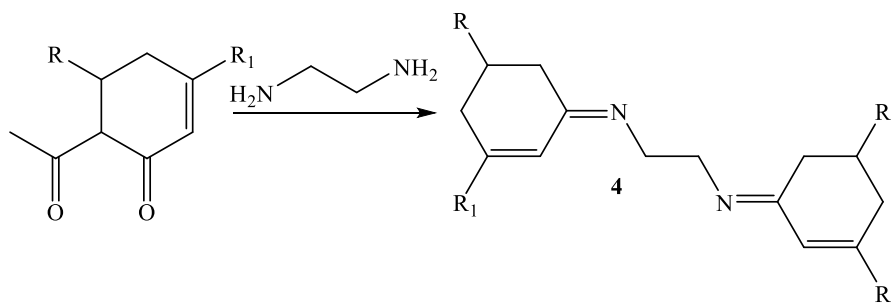
В исследовании [3] описан способ превращения 6-ацилциклогесенонов в 2,6-дизамещенные 2,3,4,5-тетрагидропиридины **3** под действием 35% водного раствора аммиака в метаноле путем тандемных реакций аминирования-иминирования-метанолиза.



Практическое применение данного способа не было изучено, однако учитывая широкое распространение пиперидинов в природе (у амфибий, насекомых, растений и др.), можно предположить их потенциал в фармацевтической промышленности.

Результаты изучения реакции 6-ацетилциклогексенонов с жирноароматическими и ароматическими аминами представлены в работе [1] на примере взаимодействия 6-ацетил 3,5-диарилзамещенных циклогекс-2-енонов с бензиламином и анилином. Реакции проводили в присутствии уксусной кислоты для активации карбонильной группы, и в обоих случаях сообщается о нуклеофильном замещении кислорода внециклической карбонильной группы.

Приступая к изучению взаимодействия 6-ацетилциклогексенонов с этилендиамином, авторы работы [4] предполагали два возможных пути реакции с участием внециклической карбонильной группы субстрата или обоих карбониллов, однако в описанных условиях реакция пошла по неожиданному пути с выделением продуктов **4**, которым на основании спектральных исследований приписана структура N1-2[3,5-дизамещенных-2-циклогекселиденамино]этил-3,5-дизамещенных-2-циклогексен-1-иминов.

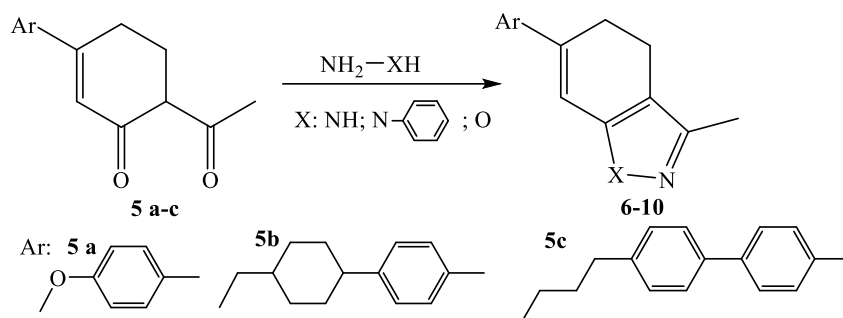


Чтобы объяснить полученные результаты было сделано предположение, что в ходе реакции с этилендиамином происходит кетонное расщепление (ретроальдовый распад) промежуточных полуаминалей, а образующийся в результате циклогексенон дает с этилендиамином выделенный бис-аддукт **4**.

Представленный анализ показывает, что реакция 6-ацетилзамещенных циклогексенонов даже с такими простыми *N*-нуклеофилами, как аммиак, не является однозначной и, в зависимости от условий может приводить к неожиданным продуктам.

Будучи *C*-диэлектрофилами, 6-ацетилзамещенные циклогекс-2-еноны могут вступать в реакции с бинуклеофильными соединениями. Это свойство  $\beta$ -дикарбонильных соединений широко используется для образования продуктов циклизации с выходом на конденсированные азотсодержащие гетероциклы. Цель настоящей работы заключалась в изучении реакции 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов **5a-c** с бифункциональными нуклеофилами общей формулы  $\text{NH}_2\text{-XH}$  (гидразином, фенилгидразином, гидроксиламином) для получения конденси-

рованных азотсодержащих гетероциклических соединений и выяснения региохимии реакции в случае несимметричных реагентов, к числу которых относятся два последних.



Проведение реакции 6-ацетилциклогекс-2-енонов **5a-c** гидразином и **5c** с фенилгидразином при кипячении в метаноле позволило получить 3-арилзамещенные 4,5-дигидро-1*H* индазолы **6-8** и *N*-фенилзамещенный индазол **9**. Следует подчеркнуть, что последний образуется в реакции с фенилгидразином в качестве единственного продукта, что указывает на региоселективное протекание реакции. Результаты синтеза представлены в таблице.

**Таблица – Результаты синтеза соединений 6-10**

№ соед.	Ar	X	Т пл. °С	Выход, %
<b>6</b>		NH	205-206	72
<b>7</b>		NH	218-222	80
<b>8</b>		NH	201-204	74
<b>9</b>		N-Ph	107-110	90
<b>10</b>		O	152-156	95

Синтез 4,5-дигидробензо[*d*]изоксазола **10** был осуществлен кипячением циклогекс-2-енона **5c** с гидросиламином солянокислым в толуоле в присутствии ацетата натрия, в то время как кипячение в спирте ведет к образованию оксима по внециклической карбонильной группе.

Строение полученных новых соединений **6-10** было подтверждено при помощи ИК-, <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР-спектроскопии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Реакции 3,5-дизамещенных 6-ацетил-2-циклогексен-1-онов и 4,6-дизамещенных этил 2-оксо-3-циклогексен-1-карбоксилатов с ами-

нами / Е. Р. Шпербер [и др.]: монография. – Краснодар, 2006. – 159 с.

2. Cuthbertson J. D., Taylor R. J. K. A telescoped Route to 2,6-Disubstituted 2,3,4,5-Tetrahydropyridines and 2,6-syn-Disubstituted Piperidines: Total Synthesis of Grandisine G // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – № 5 – P. 1490–1493.

3. Cuthbertson J. D., Godfrey A. A., Taylor R. J. K. Synthesis of isoquinuclidinones via a tandem amination/imination sequence: application to the synthesis of (-)-mearsine // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52. – № 17. – P. 2024–2027.

4. Усова Е. Б., Лысенко Л. И., Крапивин Г. Д. Синтез и свойства 6-ацетил 3- и 5-фурилциклогексенонов // *Химия и технологии фурановых соединений. Ч. 1: Сб. науч. тр. / Кубан. гос. технол. ун-т.* – Краснодар. – 1997. – С. 43–49.

УДК 678.027.3:001.895

В. Г. Василевич, инж.;  
О. И. Карпович, зав. кафедрой МиК, канд. техн. наук;  
Г. А. Величко, студ. (БГТУ, г. Минск)

## **ВЯЗКОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЭКСТРУЗИИ МАТЕРИАЛОВ**

В связи с большой ролью, которую играют в настоящее время полимеры как конструкционные материалы в промышленности, строительстве, медицине, а также в связи с проблемой переработки их в изделия, изучение механических свойств полимеров в условиях, приближенных к эксплуатационным, приобретает исключительно важное значение. С учетом того, что характеристики полимеров и композиций на их основе существенно зависят от условий внешней среды, а особенно температуры, сведения о таких зависимостях необходимы. Также надо учитывать факт, что свойства материалов в изделиях, получаемых с использованием аддитивного синтеза, как правило ниже, чем у изделий, получаемых с использованием традиционных технологий.

Вязкоупругое поведение следует принимать в расчет на стадии разработки и моделирования изделий, что позволяет предсказать реакцию полимера на различные виды нагрузок и деформаций. Производители материалов для аддитивного синтеза не приводят данные о вязкоупругих характеристиках при температурах, превышающих комнатную, а исследования в литературе отсутствуют.

Цель работы – исследование влияния температуры эксплуатации на вязкоупругие характеристики материалов, используемых для

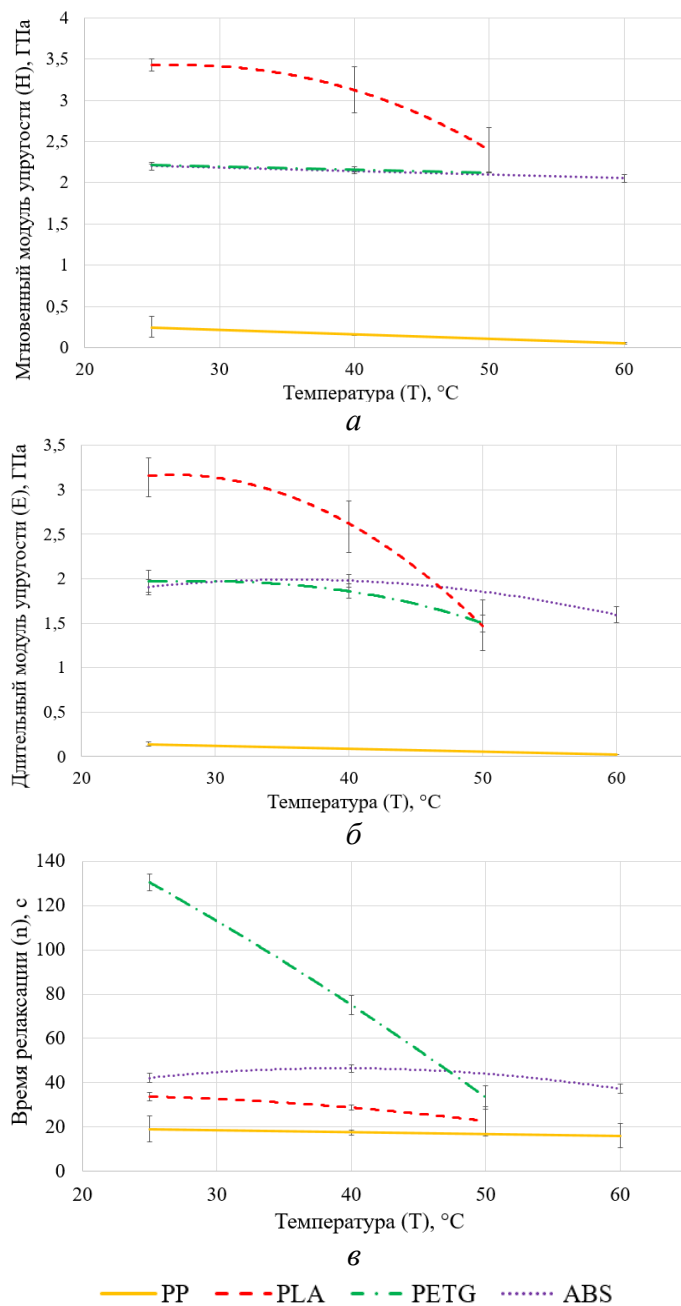
получения изделий методом аддитивного синтеза (экструзия материала). Для исследований использовали распространенные термопластичные полимеры: ABS-пластик, PETG, PLA, PP. Изготовление образцов с помощью аддитивных технологий проводили методом экструзии материала (FDM). Образцы получали с использованием 3D-принтеров Ultimaker 2+ (для PLA, PETG, PP) и Anycubic 4MAX Pro 2.0 (для ABS). Режимы изготовления образцов принимали из диапазонов, рекомендуемых производителем [1].

Сущность исследования вязкоупругих характеристик при повышенных температурах заключается в приложении к образцу постоянной нагрузки и фиксации его деформаций в течение длительного времени при постоянной температуре [2]. Температуры испытаний для образцов из ABS и PP составляли 25°C, 40°C и 60°C, для PETG и PLA – 25°C, 40°C и 50°C, нагрузка – 30% от разрушающей при соответствующих температурах [1]. Однако в связи со значительным удлинением образцов из PETG и PLA даже при 10% от разрушающей нагрузки при 60°C и 55°C принято решение снизить температуры экспериментов на 10°C и 5°C соответственно. Таким образом определяли параметры вязкоупругости: мгновенный ( $H$ ) и длительный ( $E$ ) модули упругости и время релаксации ( $n$ ), значения которых приведены в таблице. По полученным данным построены температурные зависимости вязкоупругих характеристик исследуемых полимерных материалов при растяжении (рисунок 1).

Для образцов из ABS длительный модуль упругости при 40°C оказался выше, чем при 25°C. Такой результат может объясняться дефектами печати и тем, что в этом полимере при данной температуре еще не происходит смещений и деформаций молекулярных цепочек.

Для более полного представления о влиянии изменения внешней температуры в интервале от 25°C до 60°C на рисунке 2 приведены данные по тепловому изменению не в абсолютных величинах механических свойств, а значения вязкоупругих характеристик при той или иной температуре  $T$ , отнесенных к их величине, определенной при стандартной  $T=25^\circ\text{C}$ , т.е.

$$\Psi_{\sigma} = \frac{\sigma_{p(T)}}{\sigma_{p(T=25^\circ\text{C})}}.$$



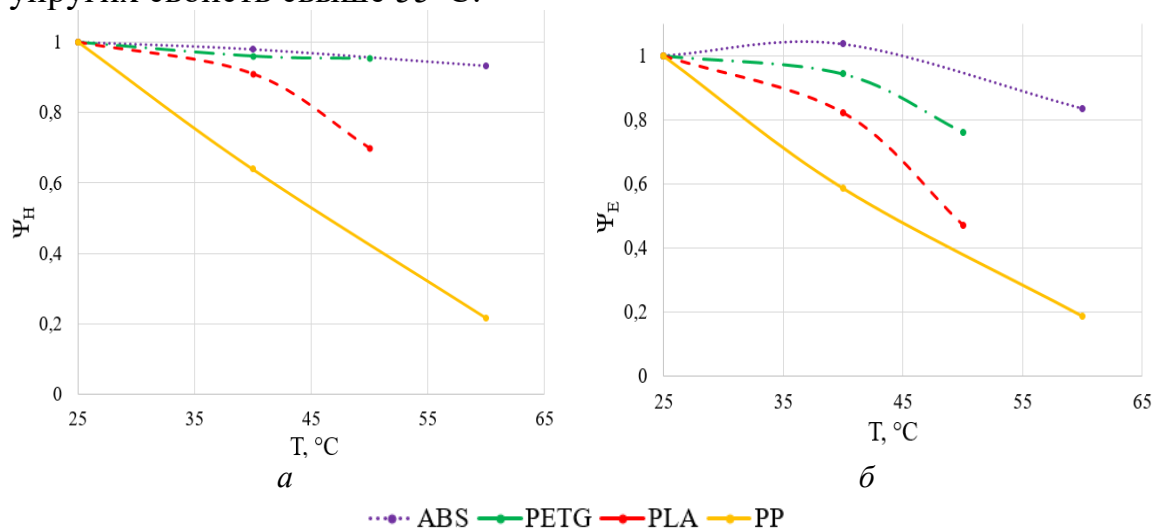
**Рисунок 1 – Температурные зависимости параметров вязкоупругости при растяжении: мгновенного (а) и длительного (б) модулей упругости, времени релаксации (в)**

**Таблица – Значения вязкоупругих параметров при растяжении**

Материал	25°C			40°C			60°C (50°C)		
	Н, ГПа	Е, ГПа	п, с	Н, ГПа	Е, ГПа	п, с	Н, ГПа	Е, ГПа	п, с
ABS	2,20	1,91	42,21	2,15	1,98	46,56	2,05	1,59	37,24
PETG	2,23	1,97	130,5	2,14	1,86	75,17	2,13	1,50	33,32
PLA	3,43	3,14	33,77	3,12	2,58	28,78	2,40	1,48	22,69
PP	0,248	0,141	19,27	0,159	0,083	17,53	0,054	0,026	16,17



Наиболее существенные изменения мгновенного и длительного модулей упругости выявлены у PP; значительные изменения наблюдались при 50°C у PLA; а PETG демонстрировал полную потерю упругих свойств свыше 55°C.



**Рисунок 2 – Зависимость относительных модулей упругости при растяжении от температуры: *a* – мгновенного, *б* – длительного**

Полученные данные можно использовать при проектировании изделий, изготавливаемых с использованием аддитивных технологий и эксплуатирующихся при повышенных температурах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Василевич В. Г., Карпович О. И. Температурные зависимости эксплуатационных характеристик материалов аддитивного синтеза // Технология органических веществ: материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск 31 января – 17 февраля 2023 г. – Минск: БГТУ, 2023. – С. 150–153.

2. Ставров В. П. Механика композиционных материалов: учеб. пособие для студентов специальностей «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов» / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2008. – 262 с.

## **ВЫБОР ЭФФЕКТИВНЫХ СООТНОШЕНИЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ЛКМ**

На сегодняшний день наименее затратным способом защиты металлоконструкций от высокотемпературного воздействия во время пожаров является применение огнезащитных лакокрасочных материалов (ОЛКМ). При нанесении такого рода материалов на субстрат формируются покрытия, образующие при высокотемпературном воздействии пенококсовый слой, который действует как физический барьер за счет значений теплопроводностей близких к теплопроводности воздуха, сдерживания доступа кислорода к поверхности горения и снижения потока тепла от пламени к субстрату.

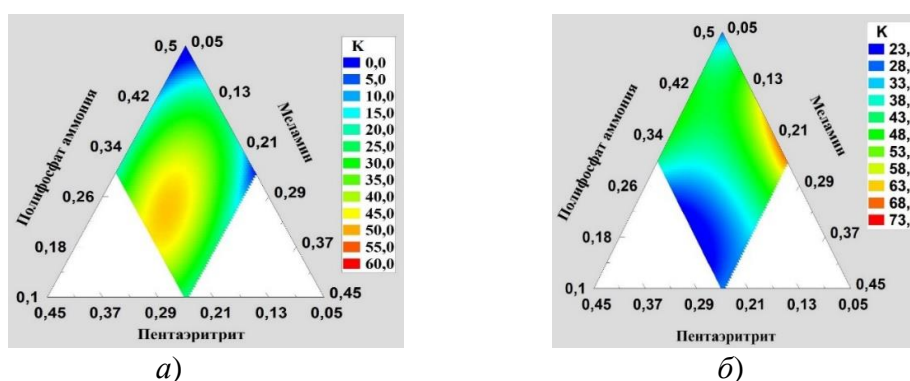
Выполненная правильным образом огнезащита конструкций позволит выдерживать воздействие пламени в течение нормативных 0,5–1,5 часов без ухудшения свойств металлов. Однако качественный огнезащитный состав должен количественно удовлетворять ряду характеристик, позволяющих обеспечить саму защиту металла. Одной из них является кратность пены или коэффициент вспенивания материала ( $K_{всп}$ ) – отношение толщины образовавшегося пенококса к исходной толщине сформированного покрытия. По многочисленным опытным данным было принято, что  $K_{всп}$  для ОЛКМ должен иметь величину не менее 10, иначе покрытие считается не вспенивающимся и, следовательно, неэффективным. Качество огнезащиты также зависит от применяемых в составах функциональных компонентов и полимерных матриц, играющих роль связующего. Огнезащитные материалы являются многокомпонентными системами, содержащими в основном коксообразователи, кислотные компоненты (источники неорганических кислот), вспенивающие агенты. Данные вещества принято называть функциональными наполнителями (ФН), а их соотношение в огнезащитном составе напрямую влияет на многие показатели.

В данной работе внимание уделялось огнезащитным составам (ОЗС) на основе термопластичных (акриловая смола Neocryl B-725) и термореактивных (эпоксидная смола YD-011) связующих, а в качестве ФН использовались полифосфат аммония (ПФА) как источник неорганической кислоты, пентаэритрит (ПЭ) как источник углерода, меламин (МЛ) как вспенивающий агент.

Для изучения влияния состава и количества функциональных наполнителей на эффективность вспенивания был разработан сим-

плекс-решетчатый план эксперимента для трехкомпонентной смеси в программе StatGraphics Centurion 18. Лучшее вспенивание составов, согласно ранее проведенным исследованиям [3], наблюдалось при степени наполнения 60%, поэтому вариации соотношений планировались при данном фиксированном значении. В соответствии с планом эксперимента было изготовлено 13 составов с различным соотношением ПФА : ПЭ : МЛ для каждого связующего. Далее готовые составы наносили на заранее подготовленные металлические подложки при помощи аппликатора. Формирование покрытия с акриловым связующим осуществлялось в течение суток, эпоксидном – в течение недели.

Эффективность полученных покрытий определяли путем теплоудара в муфельной печи при температуре  $600 \pm 10$  °С в течение 5 минут [1]. Далее измеряли высоту образовавшегося пенококсового слоя и определяли  $K_{всп}$ . Высоту вспененного слоя определяли, как среднее арифметическое 6 его точек. Толщины покрытий составляли  $(400 \pm 10)$  мкм. Полученные значения представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Значение коэффициентов вспенивания для трехкомпонентной смеси ФН со степенью наполнения 60%**

*а)* для акриловых ОЗС; *б)* для эпоксидных ОЗС

Таким образом установлено, что наилучшим соотношением ПФА : ПЭ : МЛ, обеспечивающим высокий коэффициент вспенивания и, соответственно, высокие барьерные свойства в ОЗС на акриловом связующем является 24 : 21 : 15. Значение коэффициента вспенивания при этом будет равно 48. Из 13 изготовленных акриловых образцов наилучшими оказались образцы с соотношениями компонентов 20 : 20 : 20, 20 : 25 : 15 и 30 : 15 : 15. Для составов на эпоксидном связующем эффективным является соотношение ФН равное 30 : 5 : 25. Значения коэффициента вспенивания при этом будет 65 соответственно. Из 13 изготовленных эпоксидных образцов наилучшими оказались образцы с соотношениями компонентов 30 : 5 : 25, 40 : 15 : 5 и 40 : 5 : 15. Анализируя рисунок 1 *а*, можно сделать вывод, что изменение коэффициента вспенивания для всего диапазона отмечается в ради-

альном направлении. При слишком высоком содержании полифосфата аммония и одновременно слишком низком содержании меламина  $K_{всп}$  будет меньше 10, а значит покрытие не будет вспениваться, следовательно, в качестве огнезащитного оно является непригодным. Такая же ситуация будет наблюдаться в составах с незначительным содержанием пентаэритрита. Наивысшее значение  $K_{всп}$  наблюдается в случае содержания ПФА в количестве 20–30%, ПЭ в количестве 25–35%, МЛ в количестве 15–25%. В данном диапазоне значений наблюдается резкое увеличение  $K_{всп}$  до 50. Поэтому для достижения огнезащитного эффекта рекомендуется исследовать составы в данных диапазонах содержания функциональных компонентов.

При анализе области на рисунке 1 б можно заметить, что самое высокое значение  $K_{всп}$  будет наблюдаться при увеличении содержания ПФА от 30% и значительном снижении содержания ПЭ в составе вплоть до 5%. Количество МЛ находится в среднем диапазоне 15–30%. Область средних значений наблюдается при увеличении содержания ПФА в составах вплоть до самого максимального значения, при этом содержания меламина увеличивается незначительно – 10–35%. При этом содержание пентаэритрита имеет довольно широкий диапазон, что дает возможность предположить о меньшем влиянии его в реакции с ПФА и уделить большее внимание самому связующему.

Сравнивая полученные области значений на рисунке 1 можно заметить, что при одинаковых соотношениях ФН для каждого связующего области высоких значений  $K_{всп}$  не пересекаются, что наталкивает на мысль о вкладе полимерной матрицы на процесс интумесценции.

В научно-технической литературе встречаются единичные исследования, посвященные влиянию определенных связующих на огнезащитные характеристики вспенивающегося состава, однако связующее играет важную роль в развитии процесса вспенивания. Известно, что полимерные связующие могут ингибировать этот процесс, поэтому их содержание должно строго фиксироваться. Как правило, наиболее широко применяются связующие, которые представляют собой дисперсии, а также эпоксидные, кремнийорганические и акриловые полимеры [2]. С целью определения влияния полимерных матриц различной природы на эффективность вспенивания, был разработан ряд огнезащитных композиций на ранее упомянутых связующих: акриловая смола Neocryl B-725, эпоксидная смола YD-011 в комплексе с отвердителем G 5022. Также для получения более обширных данных была использована эпоксидная смола KER-300 в комплексе с полиамидным отвердителем.

Для разработки рецептур были взяты ранее упомянутые ФН с

соотношениями «ФН – связующее» в количестве 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 % от массы всего состава. Данный выбор был сделан с целью исследования влияния содержания полимера на огнезащитные характеристики, а также определения оптимального количества полимерной матрицы в огнезащитном составе с разным связующим. Количественный состав функциональных компонентов ПФА : ПЭ : МЛ для акриловой смолы приняли эквивалентными соотношению 24 : 21 : 15, а для эпоксидных смол – 30 : 5 : 25, так как при данных соотношениях наблюдался высокий коэффициент вспенивания согласно результатам в вышеупомянутом эксперименте. Результаты исследований представлены в таблице.

**Таблица – Коэффициенты вспенивания огнезащитных составов**

Соотношение «наполнитель- полимер», %	Коэффициент вспенивания (мм)		
	Акриловая смола Neocryl B-725	Эпоксидная смола	
		YD-011	KER-300
40/60	16,99	66,13	49,16
50/50	44,66	72,53	43,77
60/40	54,79	83,67	20,67
70/30	83,50	33,67	13,92
80/20	27,23	27,76	11,15

Согласно полученным данным установлено, что для каждого вида смол высокое значение  $K_{всп}$  достигается при разных соотношениях матрицы и наполнителей. Так, для акриловых ОЗС наибольшее значение вспенивания будет наблюдаться при большем содержании ФН (до 70%) и меньшем содержании связующего (до 30%), в то время как у эпоксидных ОЗС пик вспенивания наблюдается при содержании ФН до 40% (KER-300) и 60% (YD-011) и содержании матрицы 60% и 40% соответственно. Интерес вызывает и то, что одинаковые по виду смолы дают совершенно разные результаты. Возможно, это связано со значением эпоксидной эквивалентной массы. Так, в смоле KER-300 ее значение варьируется от 600 до 666 [3], в то время как в YD-011 имеет величину 450–500 [4]. Соответственно, в эпоксидной смоле KER-300 имеется меньшее количество эпоксидных групп. Вероятно, реакция интумесценции требует наличия какого-то определенного «порогового» количества функциональных групп, при котором процесс вспенивания будет более полным и завершенным. Следовательно, для получения нужного значения реакционноспособных функциональных групп для смолы с низким их содержанием необходима компенсация за счет увеличения доли смолы в составе. Однако данное предположение основывается на одних лишь на догадках автора. Известно лишь то, что влияние на процесс протекания реакции пенообразования влияет степень пиролиза полимера и наличие гидроксильных групп в его составе.

Таким образом установлено, что на коэффициент вспенивания огнезащитных составов влияет количество и соотношение функциональных наполнителей. По результатам проведенных экспериментов установлено, что эпоксидные ОЗС имеют бóльшие коэффициенты вспенивания, чем акриловые, при степени наполнения 60%. Также установлены соотношения, обеспечивающие максимальное увеличение кратности пены: 25 : 21 : 15 для акриловых составов, 30 : 5 : 25 для эпоксидных. Соответственно, использование эпоксидной смолы будет способствовать бóльшему пенообразованию и, соответственно, лучшей защите субстрата от высокотемпературного воздействия. Высокое значение вспенивания в эпоксидных составах будет достигаться при содержании ПФА от 30 %, а МЛ до 30%, при этом строгого фиксирования содержания ПЭ не требуется. Для получения хорошо вспенивающихся акриловых ОЗС необходимо фиксировать все три ФН в определенных диапазонах, значение которых составляют 20–30% для ПФА, 25–35% для ПЭ, 15–25% для МЛ.

Как видно из таблицы, составы на основе эпоксидной смолы YD-011 имеют большее значение коэффициента вспенивания, чем составы со смолой KER-300. Также установлено, что при меньшем содержании функциональных наполнителей акриловые составы имеют меньший коэффициент вспенивания, чем эпоксидные, а при содержании наполнителей от 60 до 70% наблюдается резкое его увеличение в акриловых составах, что для эпоксидов составов не характерно и может говорить о влиянии природы и качества связующего на эффективность огнезащитных ЛКМ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по оценке качества огнезащиты и установления вида огнезащитных покрытий на объектах. – Москва: ВНИИПО, 2011.
2. Ненахов С. А., Пименова В. П. Влияние наполнителей на структуру пенококса на основе полифосфата аммония// Пожаровзрывобезопасность. Сер. 7. – 2009. – Т. 18. – С. 51–58.
3. ООО «AVOGADRO». Epoxy resin YD-011x75. Технические характеристики. / ООО «AVOGADRO» // Оптовая торговля промышленной химией. Каталог продукции [Электронный ресурс]. – 2024. – Режим доступа: <https://www.avogadro.su/>. – Дата доступа: 15.01.2024.
4. «Kumho P&B Chemicals». Technical Datasheet of epoxy resin KER 3001-x-75. / «Kumho P&B Chemicals» // The material selection platform. Product Catalog [Электронный ресурс]. – 2024. – Режим доступа: <https://omnexus.specialchem.com/>. – Дата доступа: 15.01.2024.

Д. Н. Сабанцева, студ.;  
Т. С. Полупанова, студ.;  
Р. М. Садуртинова, студ.;  
Е. С. Широкова, доц., канд. хим. наук  
(ФГБОУ ВО «ВятГУ», г. Киров, Российская Федерация)

## **ИСПЫТАНИЕ В СОСТАВЕ БИТУМА ДОРОЖНОГО ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И БУТИЛОВОГО КОМПАУНДА РЕГЕНЕРИРОВАННОГО**

Битумы – это органические вязущие вещества, состоящие из смеси высокомолекулярных углеводородов нафтенового, ароматического и метанового рядов и их кислородных, сернистых и азотистых производных [1]. Битум представляет собой твердое черное или темно-коричневый вещество при температуре окружающей среды, а при нагревании размягчается, постепенно превращаясь в вязкую жидкость. Вязкоупругие и термопластичные свойства битумов играют ключевую роль в эксплуатационных характеристиках [2]. Битум используется, как в дорожном строительстве, так и для производства кровельных материалов и мастик. Часто в битумы вводят модифицирующие добавки с целью улучшить характеристики. Для модификации битумов применяют каучуки, термопластичные и терморезактивные полимеры, серу, резиновую крошку, термоэластопласты [3].

В данной работе рассмотрена возможность использования модификатора на основе бутилового компаунда регенерированного и полипропилена для модификации битумов.

Модификатор изготавливали смешением на лабораторном микромесителе типа Vrabender полипропилена и бутилового компаунда регенерированного (далее регенерат) при температуре 180°C, скорости вращения роторов 60 об/мин в течении 10 мин. В последующем данный модификатор предполагается производить в гранулированном виде. Для оценки возможности экструзии и гранулирования был оценен показатель текучести расплава по ГОСТ 11645-2021. При температуре 190°C и нагрузке 5 кг ПТР составил 14,7 г/10 мин (данный показатель велик для экструзии, однако он может быть снижен понижением температуры процесса).

Полученный модификатор в количестве 3 мас. % вводился в битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90, свойства которого представлены в таблице 1, при температуре 170–180°C. После введения, смесь перемешивалась лопастной мешалкой в течении времени необходимого для получения однородной композиции. Однородность полученной композиции оценивали визуально.

**Таблица 1 – Показатели свойств битума нефтяного дорожного марки  
БНД 60/90 по ГОСТ 22245–90**

Характеристика	Норма
	БНД 60/90
Глубина проникновения иглы 0,1 мм при 25°C при 0°C, не менее	61–90 20
Температура размягчения по кольцу и шару, °C, не ниже	47
Растяжимость, см, не менее: при 25°C при 0°C	55 3,5
Температура хрупкости, °C, не выше	–15
Температура вспышки, °C, не ниже	230
Изменение температуры размягчения после прогрева, °C, не более	5
Индекс пенетрации	от –1,0 до +1,0

Для исходного и модифицированного битума оценивали технологические (динамическую вязкость) и эксплуатационные характеристики (температуру размягчения по кольцу и шару).

Динамическую вязкость оценивали при температуре 135 °C в соответствии с ГОСТ 33137-2014 на динамическом сдвиговом реометре «StressTech» ф. «REOLOGICA Instruments AB». Сначала проводили оценку динамической вязкости при скорости сдвига  $1,5 \text{ с}^{-1}$  ( $\eta_1$ ). Далее повышали многократно сдвиговую нагрузку до значения  $30 \text{ с}^{-1}$  и поддерживали данную скорость сдвига в течение 3 минут; затем снижали скорость сдвига до первоначального значения и вновь проводили измерение динамической вязкости при скорости сдвига  $1,5 \text{ с}^{-1}$  ( $\eta_2$ ). Полученные значения использовали для расчета процентного изменения динамической вязкости при воздействии сдвиговой нагрузки.

Температуру размягчения по кольцу и шару оценивали по ГОСТ 32054-2013. Температура размягчения показывает, при какой температуре битум из твердого состояния переходит в вязко-текучее и определяет, его температурные зоны дальнейшей эксплуатации.

Результаты оценки эффективности использования предлагаемого состава для модификации битума представлены в таблице 2.

Как можно видеть из представленной таблицы, введение модификатора ожидаемо вызывает увеличение динамической вязкости, однако ее значение не превышает 3 Па·с, установленных ГОСТ 33137-2014.



**Таблица 2 – Результаты оценки температуры размягчения по кольцу и шару и динамической вязкости**

Показатель	Образец	
	без добавки	с добавкой модификатора
Температура размягчения по кольцу и шару, °С	46	59
Динамическая вязкость при 135°С, Па·с ( $\eta_1$ )	0,7	1,7
Динамическая вязкость при 135°С, Па·с ( $\eta_2$ )	0,6	1,6
Изменение динамической вязкости после воздействия сдвиговой нагрузки, %	12	5

Также при введении модификатора отмечается повышение сопротивления битума воздействию сдвиговой нагрузки и повышение температуры размягчения по кольцу и шару до 59°С.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбьев И. А., Казеннова Е. П., Кузнецова Л. Г., Тихомирова Т. Е. Материаловедение в строительстве: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: Издат. центр «Академия», 2006. – 528 с.
2. Гурова Е. В., Галдина В. Д. Определение технических свойств нефтяных битумов: методические указания для лабораторной работы по дисциплине «Дорожные и строительные материалы». – Омск: СибАДИ, 2014. – 40 с.
3. Галдина В. Д. Модифицированные битумы: учебное пособие. – Омск: СибАДИ, 2009. – 228 с.

УДК 541.64:536.7

Л. Б. Якимцова, доц., канд. хим. наук (БГУ, г. Минск);  
Э. Т. Крутько, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

#### **ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ**

Гелеобразующие композиции на основе водных растворов сополимеров (СП) 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa) и акриламида нашли применение в нефтедобывающей промышленности для технологий ограничения водопритоков в нефтяных пластах [1]. Наиболее востребованы гидрогели из координационно-сшитых водорастворимых гомополимеров и СП, сформированные из водных полимерных растворов в присутствии солей поливалентных металлов ( $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  и др.) под действием повышенной темпера-

туры нефтяного пласта [2].

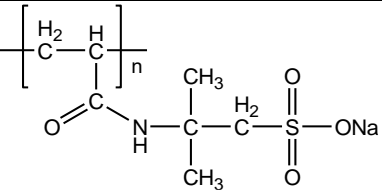
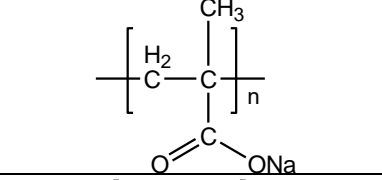
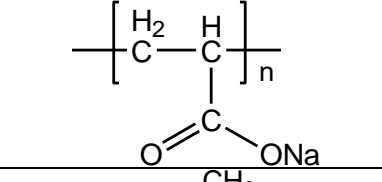
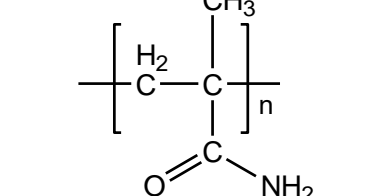
Сополимеры на основе новых пар мономеров не только совмещают, но могут и усиливать свойства гомополимеров. Поэтому для создания гелеобразующих композиций использовали гомо- и сополимеры АМПСNa с акрилатом (ANa) и метакрилатом (MANa) натрия, метакриламидом (MAA), полученные радикальной полимеризацией в водном растворе в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы, состоящей из персульфата аммония и сульфата натрия. Состав СП определяли с помощью ИК спектроскопии [3]. Молекулярную массу СП ввиду отсутствия констант в уравнении Марка-Куна-Хаувинка оценивали по величине характеристической вязкости путем сравнения с таким же показателем у гомополимеров, для которых была установлена средневязкостная молекулярная масса [3]. В качестве сшивающего агента в композициях использовали триацетат хрома (АХ). Для получения материалов с практически важными свойствами необходимо было установить влияние химического строения СП на основе АМПСNa, их концентрации, а также концентрации АХ на образование гидрогелей при температурах, моделирующих пластовые.

Гелеобразующие композиции получали растворением порошкообразного полимера в дистиллированной воде с последующим добавлением АХ. Герметично закупоренные растворы композиций в прозрачной посуде помещали в термостат, нагретый до температуры 95°C. Через определенные промежутки времени пробы извлекали из термостата, чтобы оценить их внешний вид и консистенцию, следуя процедуре бутылочного теста, описанного в [4].

Время начала гелеобразования определяли в момент перехода консистенции композиции из состояния вязкий раствор (код В) в состояние очень пластичный, высокотекучий гель (код С). Технологически приемлемое время начала гелеобразования композиций при пластовой температуре должно составлять не менее 4 и не более 24 ч. Концентрацию полимера в воде изменяли от 1 до 10 % мас., концентрацию  $Cr^{3+}$  – от 200 до 1600 мг/л.

Средневязкостные молекулярные массы гомополимеров и характеристические вязкости гомо- и сополимеров представлены в таблице 1. Композиции на основе гомополимера АМПСNa и АХ гелеобразующими свойствами не обладали. Увеличение концентрации гомополимера до 10%, как и увеличение концентрации ионов хрома до 1600 мг/л не приводили к формированию геля. Нагревание композиций на основе гомополимера ANa с различными концентрациями АХ приводило к выпадению в осадок порошка полиакрилата хрома.

**Таблица 1 – Значения молекулярной массы гомополимеров  
и характеристической вязкости гомо- и сополимеров**

Гомо- полимеры	Формулы гомополимеров	$M_v$ , Да	$[\eta]_{\text{гомо}}$ , дл/г	СП с АМПСNa	$[\eta]_{\text{СП}}$ , дл/г
АМПСNa		$2,31 \cdot 10^6$	2,03	–	–
MANa		$(1-2) \cdot 10^6$	1,13	MANa	1,72
ANa		$2,8 \cdot 10^5$	1,95	ANa	1,47
MAA		$2,3 \cdot 10^3$	0,12	MAA	0,41

Гидрогели при нагревании образовали композиции на основе СП АМПСNa и ANa, сшиваясь при концентрации СП 10 % мас. и концентрации ионов хрома 800 мг/л. Сополимеризация АМПСNa и ANa в водных растворах приводила к обогащению СП звеньями ANa, а так как [5] сшивание происходит в результате взаимодействия катионов Cr (III) только с карбоксилатными группами, то высокое содержание звеньев ANa привело к увеличению густоты сшивки и снижению водопоглощения гидрогеля. Чтобы снизить концентрацию карбоксилатных групп ANa при сополимеризации с АМПСNa заменили натриевой солью метакриловой кислоты. Замена сомономера позволила снизить концентрацию СП в гелеобразующей композиции до 2 % мас. Динамика гелеобразования композиций с АХ на основе 2%-х растворов СП АМПСNa и MANa, а также полиметакрилата натрия в дистиллированной воде и в модели грунтовой воды в процессе их выдерживания при температуре 95°C, показана в таблице 2.

Динамика гелеобразования дала возможность определить оптимальное содержание звеньев MANa в сополимере с АМПСNa, составившее 0,24 – 0,38 мол. долей.

**Таблица 2 – Динамика гелеобразования композиций на основе 2%-х растворов СП АМПСNa и МАНa с АХ при температуре 95°C**

Раствор, идентичный грунтовой воде, pH=7								
Мол. доля МАНa в смеси мономеров	Мол. доля звеньев МАНa в СП	Продолжительность нагревания, ч						
		0	4	6	10	15	20	24
0,2	0,15	B	B/C			C		
0,3	0,24		B/C	C	C/D	D		
0,5	0,38		B	B/C	C	C/D		
0,7	0,59		B/C					
1	1		B		B/C		C	
Дистиллированная вода, pH=6,5								
0,2	0,15	B	B/C			C		
0,3	0,24		B/C	C		C/D		
0,5	0,38		B	B/C	C			
0,7	0,59		B/C					
1	1		B		B/C		C	

Проведенная оценка применения СП АМПСNa и метакриламида в целях создания гелеобразующих композиций показала, что из-за невысокой молекулярной массы полиметакриламида и СП с МАА необходимо использовать полимерные растворы с концентрацией больше 10 % мас. даже при максимальном содержании АХ, что экономически нецелесообразно.

Таким образом, из всех исследованных в данной работе сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия возможность практического применения для создания гелеобразующих композиций имеет сополимер АМПСNa и МАНa с содержанием звеньев метакрилата натрия от 0,24 до 0,38 мол. долей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Koohi A. D. Rheological characteristics of sulphonated polyacrylamide / chromium triacetate hydrogels designed for water shut-off / A. D. Koohi, M. V. Seftie, A. Z. Ghalam // *Iranian Polymer Journal*. – 2010. – Vol. 19. – № 10. – P. 757–770.
2. Lockhart T. P. Chemical Properties of Chromium/Polyacrylamide Gels / T. P. Lockhart // *SPE Advanced Technology Series*. – 1994. - Vol. 2. – № 2. – P. 199-205.
3. Yakimtsova L. B., Martinkevich Ya. K., Krut`ko E. T. Adhesive materials based on copolymers of sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate. *Polymer Science, Series D*. – 2023. – Vol. 16. – № 4. – P. 936–940. DOI: 10.1134/S1995421223040378.
4. Kakadjian S. Dynamic rheology as a method for quantify gel strength of water shutoff systems / S. Kakadjian, O. Rauseo, F. Mejias //

SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 16-19 February 1999, Houston, Texas. – SPE Paper 50751.

5. Шахно О. В. Состав макромолекулярных металлокомплексов в полиэлектролитных гидрогелях на основе функционализированных полиакриламидов, сшитых ацетатом хрома (III) / О. В. Шахно, Е. В. Гринюк, Л. П. Круль // Докл. НАН Беларуси. – 2013. – Т. 57, № 3. - С. 63–69.

УДК 678.674+677.027.625.16

Л. Б. Якимцова, доц., канд. хим. наук (БГУ, г. Минск);  
Э. Т. Крутько, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **СИНТЕЗ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ИОНООБМЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Придание высокомолекулярным соединениям ионообменных свойств достигается введением карбоксильных групп в основную цепь полимера, что приводит к появлению новых и значительному изменению технически важных свойств полимерных материалов, таких как ионообменные свойства, изменение прочности, теплостойкости, газо- и паропроницаемости, адгезионных характеристик и др. [1]. Карбоксилсодержащие полимеры полимеризационного типа обычно получают сополимеризацией виниловых мономеров с ненасыщенными карбоновыми кислотами или их эфирами, а также прививкой ненасыщенных карбоновых кислот на полимерные матрицы, реакциями полимераналогичных превращений на полимерных субстратах. Получение же карбоксилсодержащих полимеров поликонденсационного типа, в частности, полиэфиров путем сополиконденсации мономеров весьма затруднительно, поскольку карбоксильные группы мономера, являясь реакционноспособными, участвуют в процессе образования макромолекулярных цепей. В этой связи для получения карбоксилсодержащих полиэфиров наиболее приемлемы методы полимераналогичных превращений.

В данной работе показана принципиальная возможность получения ионообменного полиэтилентерефталата (ПЭТФ) путем озонирования модифицированного ПЭТФ с последующим разложением синтезированных полимерных озонидов. Установлена принципиальная возможность получения ионообменного ПЭТФ путем озонирования модифицированного диметилловым эфиром бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (ДМЭ-АБГК) полиэтилентерефталата с последующим разложением синтезированных полимерных озонидов.

Диметиловый эфир бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты синтезировали, используя в качестве исходного продукта ангидрид бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (АБГК).

АБГК получали конденсацией циклопентадиена с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера [2] (рисунок 1) следующим образом: в реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, вводили расчетное количество малеинового ангидрида, растворенного в свежеперегнанном бензоле, затем медленно при интенсивном перемешивании с избытком добавляли циклопентадиен, поддерживая температуру реакционной среды 40°C. После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы ангидрида бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир (1:1), получали АБГК с выходом 60%, из которого синтезировали диметиловый эфир.

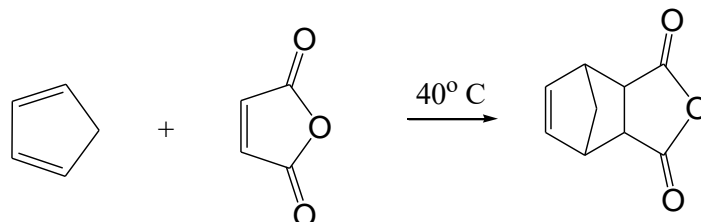
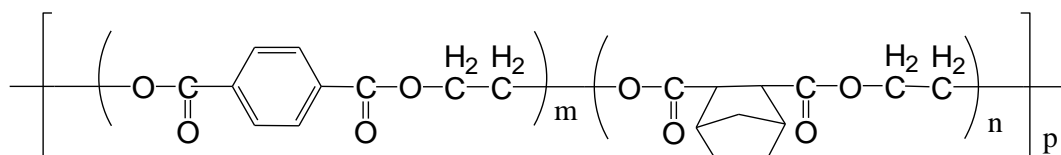


Рисунок 1 – Схема получения АБГК по реакции Дильса-Альдера

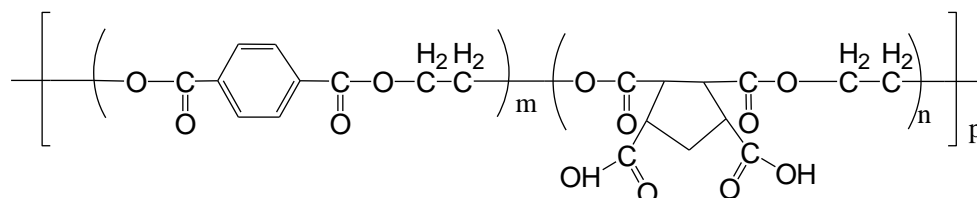
Синтез модифицированного ПЭТФ осуществляли в две стадии. На первой стадии проводили реакцию переэтерификации диметиловых эфиров терефталевой кислоты и диметилового эфира бицикло(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (модификатор) этиленгликолем с образованием диэтиленгликоль производных дикарбоновых кислот с выделением низкомолекулярного соединения – метанола. Процесс протекает в присутствии каталитических количеств ацетата марганца.

Вторая стадия синтеза полимера, протекающая в расплаве, катализируется оксидом сурьмы. При введении вышеуказанного модифицирующего компонента в структуру основной цепи макромолекул сложного полиэфира в них появляются алициклические группировки с непредельными (олефиновыми) связями, способными взаимодействовать с окислителями (рисунок 2).

В результате протекания окислительных процессов в структуре синтезированного высокомолекулярного соединения появляются дополнительно к концевым новые карбоксильные группы (рисунок 3).



**Рисунок 2 – Формула полиэтилентерефталата, содержащего звенья бицикло-(2,2,1)-гепт-5-еновой структуры**



**Рисунок 3 – Формула полиэтилентерефталата с ионогенными группами бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты  
( $m = 0,97$ ;  $n = 0,03$ ;  $p = 52$ )**

Известно, что среди окислителей наиболее высокоселективным по отношению к олефиновым связям при получении кислот является озон. В этой связи в данной работе для изучения возможности проведения реакций полимераналогичных превращений на полиэтилентерефталате, модифицированном диметилловым эфиром бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты, содержащим в структуре молекулы неопредельную связь, использовали озон. Для этого через 3–5% растворы образцов модифицированных полимеров, содержащих 1–10 мол. % звеньев бицикло-гептеновой структуры, в дихлоруксусной кислоте или в смеси тетрахлорэтана и трихлоруксусной кислоты (1:1) пропускали озон при температуре 0–10°C. Последующее разложение полимерных озонидов проводили в присутствии молекулярного кислорода при скорости его подачи 150 мл/мин., или надуксусной кислоты при 60–80°C с выделением целевых продуктов.

После переосаждения полученных соединений определяли их характеристики – температуру плавления, вязкость, содержание карбоксильных групп. Как показали результаты испытаний, синтезированный ПЭТФ содержал от  $58 \cdot 10^{-6}$  до  $415 \cdot 10^{-6}$  г-экв / г карбоксильных групп. Статическая обменная емкость модифицированного ПЭТФ, обладающего ионообменными свойствами, находилась в диапазоне от 0,06 до 0,48 мг-экв / г, что почти на два порядка превышает исходные образцы.

Принимая во внимание то, что немодифицированный ПЭТФ имеет реакционноспособных карбоксильных групп в основной цепи макромолекулы (за исключением концевых), синтез макромолекул этого сложного полиэфира с ионогенными бицикло-(2,2,1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты группами в составе макромолекул, открывает широкие возможности для дальнейшей модификации крупнотон-

нажно производимого в Республике Беларусь полимера. Использование такого полиэфира в качестве стабилизатора ПЭТФ при производстве кордных волокон и тканей, применяемых в технологии изготовления резинотехнических изделий, шин различного назначения и многих других изделий технического назначения позволит повысить адгезионную связь полиэфирного корда с полимерной основой за счет чего улучшить качество производимой продукции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
2. Травень В. Ф., Щекотихин А. Е. Практикум по органической химии. – Бином, 2014. – С. 188.

УДК 678.04

Ж. С. Шашок, проф., д-р техн. наук;  
Е. П. Усс, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
С. Н. Каюшников, нач. инж.-техн. центра, канд. техн. наук;  
А. Ю. Люштык, нач. лаб. – гл. химик (ОАО «Белшина», г. Бобруйск);  
О. В. Карманова, зав. кафедрой ТОСиПП, д-р техн. наук;  
С. Г. Тихомиров, проф., д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

#### **НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С БУТИЛОВЫМ РЕГЕНЕРАТОМ**

Регенерированный каучук представляет собой смесь каучука, технического углерода, масла, оксида цинка, стеариновой кислоты и других ингредиентов, используемых в исходных соединениях [1–3]. Одним из перспективных путей вторичного использования резины является применение регенерата в составе композиций для обувной и автомобильной промышленности, что позволяет уменьшить не только себестоимость продукции, но решить ряд экологических проблем [4, 5]. При радиационной регенерации резин на основе бутилкаучука с помощью процесса деструкции получается сырье с заданными пластическими свойствами. Изменяя дозу облучения, можно регулировать свойства регенерата: чем больше доза, тем пластичнее получается продукт. В зависимости от применяемого сырья можно получать регенерат для разных областей использования. Так, из резины на основе бутилкаучука смоляной вулканизации после облучения можно получить регенерат, применяемый в качестве добавок при производ-



стве варочных камер, кровельных покрытий, защитных мастик. Из резин на основе бутилкаучука серной вулканизации, можно получить регенерат, применяемый в качестве добавок при производстве медицинской пробки и других изделий [6].

Широкое применение бутилкаучукового материала в современных отраслях промышленности объясняется его хорошими демпфирующими свойствами и показателями герметичности [7]. Бутиловый регенерат характеризуется хорошими пластоэластическими свойствами и высокой скоростью вулканизации [8].

Целью работы являлось определение влияния бутилового регенерата на технологические свойства эластомерных композиций. В качестве объекта исследования использовался бутиловый регенерат производства ООО «Совтех» (г. Воронеж), который вводился в резиновые смеси на основе СКИ-3 в дозировках 5,0; 10,0 и 15,0 мас. ч.

В таблице приведены результаты определения технологических свойств резиновых смесей на основе СКИ-3 с бутиловым регенератом.

На основании полученных результатов выявлено, что увеличение содержания бутилового регенерата в составе эластомерных композиций приводит к увеличению (до 6 усл. ед. Муни) вязкости по Муни резиновых смесей. При этом минимальная замена каучука на бутиловый регенерат практически не оказывает влияния на вязкость композиций. Определение стойкости к подвулканизации резиновых смесей показало, что бутиловый регенерат способствует ускорению начала процесса структурирования, при чем эластомерные композиции с большим содержанием регенерата характеризуются наименьшей стойкостью к подвулканизации.

Следует отметить, что использование регенерата в составе рецептуры технологической прослойки позволяет повысить (на 8,8–45,6%) когезионную прочность резиновых смесей.

В результате определения кинетических параметров вулканизации резиновых смесей установлено, что время достижения оптимальной степени вулканизации практически не изменяется (изменение составило до 3,4%) для всех композиций с бутиловым регенератом по сравнению с композицией без регенерата, при этом возрастает в 1,14–1,21 раза скорость вулканизации резиновых смесей, содержащих 10,00 и 15,00 мас. ч. регенерата.

В данном случае не выявлены существенные различия гистерезисных свойств композиций как с регенератом, так и без него, поскольку показатели тангенса угла механических потерь при минимальном крутящем моменте и максимальном крутящем моменте имеют практически одинаковые значения.

**Таблица – Технологические свойства эластомерных композиций  
на основе СКИ-3 с бутиловым регенератом**

Наименование показателя	Дозировка бутилового регенерата, мас. ч. / значение показателя			
	без регенера- та	5,0 мас. ч.	10,0 мас. ч.	15,0 мас. ч.
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	78	77	82	84
Соппротивление подвулканизации, мин:				
$t_5$	50	48	43	38
$t_{35}$	59	56	51	49
$\Delta t$	9	8	8	11
Когезионная прочность, МПа	0,57	0,62	0,75	0,83
<i>Вулканизационные свойства</i>				
Минимальный крутящий момент ( $M_L$ ), дН·м	2,95	2,98	3,09	3,23
Максимальный крутящий момент ( $M_H$ ), дН·м	12,60	12,76	13,53	14,23
Время увеличения минимального крутя- щего момента на 2 единицы ( $t_{s2}$ ), мин	16,78	16,75	16,31	15,04
Время достижения заданной степени вулканизации ( $t_{50}$ ), мин	21,77	21,77	21,46	20,33
Время достижения оптимальной степени вулканизации ( $t_{90}$ ), мин	35,42	35,12	35,17	34,22
Скорость вулканизации ( $R_h$ ), дН·м/мин	0,63	0,65	0,72	0,76
Разница между максимальным и мини- мальным крутящими моментами ( $\Delta S$ ), дН·м	9,65	9,78	10,44	11,00
Тангенс угла механических потерь при максимальном крутящем моменте ( $\text{tg}\delta(MH)$ )	0,08	0,08	0,08	0,09
Тангенс угла механических потерь при минимальном крутящем моменте ( $\text{tg}\delta(ML)$ )	0,57	0,57	0,58	0,57

Таким образом, на основании полученных результатов исследо-  
вания были определены наиболее приемлемые дозировки бутилового  
регенерата, позволяющие получать эластомерные композиции с удо-  
влетворительным комплексом технологических свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Palani Yu., Rao J. R., Fathima N. N., Nmg N. Complete replace-  
ment of carbon black filler in rubber sole with CaO embedded activated  
carbon derived from tannery solid waste // Journal of Cleaner Production –  
2018. – Vol. 170. – P. 446–450.
2. Fazli A., Rodrigue D. Recycling waste tires into ground tire rubber  
(GTR)/rubber compounds: A review // Journal of Composites Science –

2020. – Vol. 4, No. 12. – P. 103.

3. Isayev A. I., Kim S. H., Levin V. Y. Superior mechanical properties of reclaimed SBR with bimodal network // *Rubber Chemistry and Technology* – 1997. – Vol. 70, No. 2. P. 194-201.

4. Hejna A., Klein M., Saeb M.R., Formela K. Towards understanding the role of peroxide initiators on compatibilization efficiency of thermoplastic elastomers highly filled with reclaimed GTR // *Polymer Testing* – 2019. – Vol. 73. – P. 143–151.

5. Xiaojie Zh., Sinha T. K., Ahn Yo., Kim J. K. Temperature dependent amphoteric behavior of Bis [3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide towards recycling of waste rubber: A triboelectric investigation // *Journal of Cleaner Production* – 2019. – Vol. 213. P. 569–576.

6. Ванцова Р. Р., Макаров Т. В., Вольфсон С. И. Термостойкость резин на основе бутилового регенерата // *Каучук и резина*. – 2007. – № 2. – С. 11–15.

7. Xiang K., Huang G., Zheng J., Wang X. Investigation on the thermal oxidative aging mechanism and lifetime prediction of butyl rubber // *Macromolecular Research* – 2013. – Vol. 21, No. 1. P. 10–16.

8. Abidin Z. Z., Mamauod S. N. R., Khooi D., Sarkawi S. S. Studies of carboxylated nitrile butadiene rubber/butyl reclaimed rubber (XNBR/BRR) blends for shoe soles application // *Journal of the Mechanical Behavior of Materials* – 2021. – Vol. 30, No. 1. – P. 179–187.

УДК 678.04

Ж. С. Шашок, проф., д-р техн. наук

Е. П. Усс, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);

С. Н. Каюшников, нач. инж.-техн. центра, канд. техн. наук;

А. Ю. Люштык, нач. лаборатории – гл. химик;

С. А. Перфильева, зам. нач. лаборатории, канд. техн. наук;

Ю. В. Грабко, нач. иссл. сектора лаб. (ОАО «Белшина», г. Бобруйск)

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНИРОВАННОГО КАУЧУКА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Галогенированные бутилкаучуки – это продукты взаимодействия бутилкаучука с хлором или бромом, содержащие около одного атома галогена на изопреновое звено. Галогенированные бутилкаучуки, сохраняя все ценные свойства бутилкаучука, имеют ряд преимуществ, основными из которых являются совулканизация с высоконе-предельными каучуками, высокая скорость вулканизации, возможность получения теплостойких резин с относительно простыми вулканизирующими группами [1].

Многие свойства бромбутилкаучука (ББК) и хлорбутилкаучука (ХБК) идентичны. Однако замена ХБК на ББК во многих рецептах может привести к резкому уменьшению сопротивления подвулканизации. В этих случаях необходима тщательная корректировка дозировок и состава вулканизирующей группы. Галогенированные БК можно использовать для изготовления бескамерных шин, боковин радиальных автошин, теплостойких изделий, а также изделий медицинского и пищевого назначения [2].

Недостатком галогенированных бутилкаучуков являются неудовлетворительные технологические свойства резиновых смесей на их основе из-за склонности смесей к подвулканизации вследствие повышенной реакционной способности каучуков [3].

Целью работы являлось определение влияния природы галогенированного каучука на реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций.

В качестве объектов исследования использовались резиновые смеси на основе хлорбутилкаучука ХБК-139 и бромбутилкаучука ББК-232. Исследования эластомерных композиций проводились в соответствии с ГОСТ Р 54552-2011 и ГОСТ 13525-84.

Из представленных данных (таблица) видно, что вязкость эластомерных композиций на основе галогенированных каучуков различается незначительно. Так, для резиновой смеси на основе ХБК значение вязкости по Муни составляет 57 усл. ед. Муни, а для смеси на основе ББК указанный показатель равен 55 усл. ед. Муни.

Выявлено, что эластомерная композиция на основе бромбутилкаучука имеют большую склонность к подвулканизации по сравнению с композицией на основе хлорбутилкаучука. В данном случае время до начала подвулканизации для резиновой смеси на основе ХБК составляет 33 мин, а для смеси на основе ББК – 24 мин. При этом индекс вулканизации композиции на основе ХБК равен 16 мин, а для ББК – 21 мин.

Определение кинетических параметров вулканизации смесей на основе галогенированных бутилкаучуков показало, что значения минимального крутящего момента и максимального крутящего момента различаются незначительно. Однако значение времени достижения оптимальной степени вулканизации меньше для композиции на основе ХБК по сравнению с композицией на основе ББК. Так, для смеси на основе ББК значение  $t_{90}$  составляет 32,4 мин, а для смеси на основе ХБК данный показатель имеет значение 28,0 мин. Следует отметить, что значение показателя разности между максимальным и минимальным крутящими моментами ( $\Delta M$ ), косвенно характеризующего плот-

ность поперечного сшивания, для композиции на основе ББК меньше на 13,1%, чем для композиции на основе ХБК.

**Таблица – Технологические свойства эластомерных композиций на основе галогенированных бутилкаучуков**

Наименование показателя	Марка каучука / значение показателя	
	ХБК-139	ББК-232
Вязкость по Муни, усл. ед. Муни	57	55
Соппротивление подвулканизации, мин:		
$t_5$	33	24
$t_{35}$	49	45
$\Delta t$	16	21
Когезионная прочность, МПа	0,33	0,27
Вулканизационные свойства 143°C×60 мин		
Минимальный крутящий момент ( $M_L$ ), дН·м	4,9	5,3
Максимальный крутящий момент ( $M_H$ ), дН·м;	17,0	16,0
Время увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы ( $t_{s2}$ ), мин	9,6	10,9
Время достижения заданной степени вулканизации ( $t_{50}$ ), мин	17,2	18,7
Время достижения оптимальной степени вулканизации ( $t_{90}$ ), мин	28,0	32,4
Скорость вулканизации ( $R_h$ ), дН·м/мин	0,95	0,54
Разница между максимальным и минимальным крутящими моментами ( $\Delta M$ ), дН·м	12,1	10,7

Таким образом установлено, что вязкость по Муни резиновых смесей на основе галогенированных каучуков не имеет существенных различий, при этом композиции на основе ББК характеризуются повышенной склонностью к подвулканизации, но и имеют большие значения оптимума вулканизации.

Выявленный характер кинетических параметров вулканизации свидетельствует о различиях процесса формирования пространственной сетки вулканизата, что может оказывать влияние на физико-механические свойства резин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И. М., Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука: учеб пособие. – Химия: Колос, 2008. – 357 с.

2. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Кракшин М. А. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности. – Волгоград: ВолгГТУ, 2008. – 321 с.

3. Дик Дж. С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. Практическое руководство. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

Е. П. Усс, доц., канд. техн. наук;  
Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси;  
Ж. С. Шашок, проф., д-р техн. наук;  
О. А. Кротова, доц., канд. техн. наук;  
А. В. Лешкевич, ст. преп., канд. техн. наук;  
А. Ю. Ключев, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С НОВЫМИ ЗАМЕНИТЕЛЯМИ КАНИФОЛИ И НАНОРАЗМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Разработка новых заменителей канифоли является актуальным направлением научно-исследовательских работ, позволяющим расширить ассортимент применяемых повысителей клейкости, а также придать требуемые пластоэластические, адгезионные и физико-механические свойства эластомерным материалам.

Для модификации свойств эластомерных композиций широко используются наноразмерные компоненты различной природы. Введение таких материалов в весьма малых количествах в полимерные системы позволяет изменить свойства самой полимерной матрицы, а также придать ей новые свойства [1, 2].

Целью данной работы являлось исследование влияния канифолетерпеностирольномалеинового аддукта (КТСМА) в присутствии наноразмерных модификаторов различных типов на конфекционную клейкость эластомерных композиций.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового (СКИ-3) и полибутадиенового (СКД) каучуков, предназначенные для изготовления боковины шины. Данные композиции не содержали применяемые в промышленности пластифицирующие добавки и повысители клейкости. В исследуемые резиновые смеси вводили канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт, полученный путем обработки смеси терпентина и стирола в соотношении 95:5 мас. % при содержании малеинового ангидрида в количестве 46 % от массы реакционной смеси. Дозировка опытного аддукта в резиновых смесях составляла 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Образцом сравнения являлась наполненная резиновая смесь с промышленным повысителем клейкости – канифолью сосновой, которая применялась в равнозначной дозировке с аддуктом КТСМА. Сравнительная характеристика опытного аддукта КТСМА 95:5 и канифоли сосновой приведена в таблице 1.

**Таблица 1 – Характеристика канифолесодержащих добавок**

Наименование добавки	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
КТСМА 95:5	276	84
Канифоль сосновая	168	68

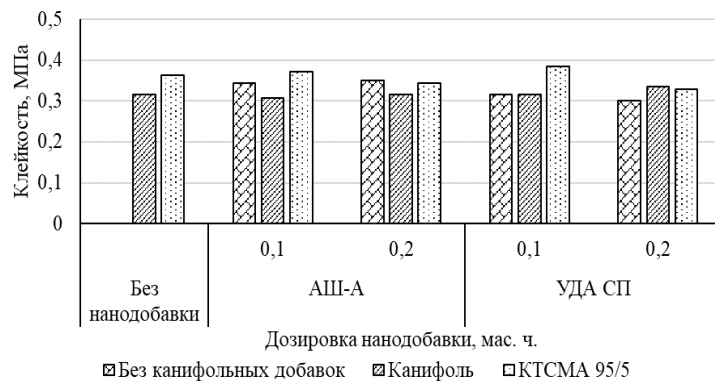
В эластомерные композиции также вводились наноразмерные компоненты в виде алмазосодержащей шихты марки АШ-А и ультрадисперсного алмаза марки УДА СП производства НП АО «Синта» (г. Минск, Республика Беларусь). Наномодификаторы вводили в состав наполненных эластомерных композиций в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100,00 мас. ч. каучука. Характеристика наноалмазных модификаторов приведена в таблице 2.

Определение конфекционной клейкости резиновых смесей с лесохимическими продуктами осуществлялось с помощью прибора Tel-Tak. Метод определения заключается в измерении условного напряжения, необходимого для разделения двух идентичных образцов, изготовленных из резиновой смеси, после предварительного контакта в течение 30 с при контактной нагрузке 16 унций и скорости деформирования 25,4 мм/мин.

**Таблица 2 – Характеристика наноалмазных модификаторов**

Наименование показателя	АШ-А	УДА СП
Метод получения	Детонационный синтез	Химическая очистка АШ-В
Внешний вид	Черный порошок	Серый порошок
Размер и форма	Полидисперсный порошок (1–100 мкм) с неправильными частицами округлой формы	Полидисперсные порошки: 30; 40; 90; 100; 700; 900 нм со сферическими частицами
Размер единичного кристалла, нм	10	4–6
Окисляемые формы углерода, %	53,4	1,2
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	404	295
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	1,245	0,84
Удельная адсорбция потенциалопределяющих ионов, мг-экв/г	0,112·10 <sup>-3</sup>	0,495·10 <sup>-3</sup>
Функциональные поверхностные группы	COOH, CH <sub>x</sub> , C <sub>6</sub> X <sub>x</sub>	COOH, COOR, CH <sub>x</sub> , C–N, C=N, COO, OH, CO

Измерение условного напряжения для исследуемых смесей проводили после их хранения в течение 3 сут [3]. На рисунке 1 представлена клейкость исследуемых резиновых смесей с канифолесодержащими и наноразмерными добавками в процессе хранения композиций в течение 3 суток.



**Рисунок 1 – Клейкость резиновых смесей с канифолесодержащими и наноразмерными добавками**

Из данных, представленных на рисунке, видно, что по склеивающей способности образцы с канифолью несколько уступают резиновым смесям с КТСМА 95:5, введенным в равнозначной дозировке с канифолью. Так, клейкость резиновых смесей с канифолью при времени вылежки в течение 3 суток составляет 0,315 МПа, а для смесей с КТСМА 95:5 клейкость равна 0,364 МПа.

Определено, что применение алмазосодержащей шихты АШ-А в составе эластомерных композиций обеспечивает клейкость резиновым смесям несколько выше, чем введение ультрадисперсного алмаза. При этом дозировка наноконпонента практически не оказывает влияние на склеивающую способность (изменение не превышает 4,4 %).

Совместное применение нанодобавок и канифоли в резиновых смесях на основе комбинации каучуков СКИ-3 и СКД выявило значения показателя клейкости смесей на уровне образца с канифолью независимо от качественного и количественного состава наномодификаторов (изменение показателя составляет не более 6,7 %).

Для эластомерных композиций с КТСМА 95:5 и наномодификаторами АШ-А или УДА СП в дозировке 0,1 мас. ч. определена их склеивающая способность фактически на уровне смеси с аддуктом КТСМА 95:5. Выявлено небольшое (до 5,8 %) повышение клейкости резиновых смесей с КТСМА 95:5 и наноконпонентами по сравнению с образцом, содержащим только КТСМА 95:5. Отмечено, что при увеличении дозировки АШ-А или УДА СП до 0,2 мас. ч. происходит снижение показателя клейкости на 7,5–14,5 %. Обращает внимание тот факт, что конфекционная клейкость образцов с КТСМА 95:5 и наномодификаторами в дозировке 0,2 мас. ч. характеризуется значениями показателя клейкости на уровне или несколько выше, чем у резиновых смесей с индивидуальными наноконпонентами при том же содержании или их комбинации с канифолью.



Таким образом, результаты исследований показали, что склеивающая способность композиций в целом определяется типом вводимой нанодобавки и ее дозировкой, а также природой канифолесодержащего продукта. Введение наноматериалов АШ-А или УДА СП в дозировке 0,1 мас. ч. в эластомерные композиции, не содержащие пластифицирующих добавок, приводит к некоторому увеличению (до 10,3 %) или сохранению конфекционной клейкости эластомерных композиций на уровне смесей с промышленным повысителем клейкости – канифолью. Анализ данных по определению клейкости эластомерных композиций с указанными наноразмерными модификаторами в дозировке 0,1 мас. ч. и опытным аддуктом КТСМА 95:5 показал, что клейкость композиций соответственно возрастает до 22,2 % по сравнению с образцом, содержащим канифоль. Кроме того, введение АШ-А или УДА СП в дозировке 0,1 мас. ч. в композиции с канифолью также обеспечивает повышение их клейкости на 12,8–17,9 %. Изменение конфекционных свойств исследуемых композиций в присутствии наномодификаторов можно объяснить, по-видимому, их влиянием на уровень межфазного взаимодействия на границе контакта образцов резиновых смесей.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Хакимуллин Ю. Н., Курбангалеева А. Р. Нанокompозиты на основе эластомеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 12. – С. 78–81.
3. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.

А. И. Богданова, магистрант;  
Р. А. Антипов, магистрант;  
Л. Ю. Закирова, доц., канд. техн. наук  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»), г. Казань, Российская Федерация)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕНСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИИ**

Гидроизоляционные материалы, выполненные из полимеров, превосходят битумные и битумно-полимерные материалы тем, что они гибкие и эластичные, пожаробезопасны и их легко монтировать, а высокая стоимость материала, как правило, компенсируется его экономической эффективностью в долгосрочной перспективе, не требуя ремонта в течении 20–30 лет [1–3]. Для изготовления этих материалов применяют атмосферо-, свето- и озоностойкие полимеры: поливинилхлорид, хлорсульфированный полиэтилен, полиизобутилен, бутилкаучук и этиленпропиленовый каучук. Еще больший эффект дает применение смесевых термоэластопластов (ТЭП), заключающийся в совокупном эффекте полиолефинов и каучуков [4–5]. Композиты ТЭП могут быть изготовлены с использованием различных типов наполнителей, таких как тальк, технический углерод, кенафовое волокно, волокно из листьев ананаса и т. д.

Целью работы явилось создание гидроизоляционного материала на основе смесевых термоэластопластов. Эти материалы имеют ряд преимуществ: экологически чистые т. к. нет канцерогенного наполнителя битума; нет вулканизирующей группы и отсутствует дорогостоящая стадия вулканизации; также они обладают повышенной водостойкостью; могут применяться в различных климатических зонах, долговечны.

*Материалы и методы исследования.* Для изготовления смесевых термоэластопластов использовались следующие ингредиенты. Каучук синтетический бутадиен-метилстирольный СКМС-30 АРКМ-15 (ГОСТ 11138-2019), ООО «Тольяттикаучук». Полиэтилен высокого давления ПЭВД 15803-020 (ГОСТ 16337-77), ПАО «Казаньоргсинтез». Присадка загущающая КП-20 ГОСТ 20799-75, ПКФ РУСМА. Петролатум ГОСТ 4096-62.

Приготовление термопластичной композиции производили в смесительной камере лабораторного смесителя фирмы «Brabender GmbH & Co. KG» (Германия) при температуре 130°C и скорости вращения роторов 60 об/мин., общее время смещения 7–8 мин. В первую

очередь в камеру вводили каучук СКМС-30 АРКМ-15 при скорости вращения роторов 40 об/мин. Через 30 секунд после введения каучука добавляли наполнитель, петролатум, присадку КП – 020, через 1 минуту вводили ПЭВД. Готовую смесь листовали на микровальцах, после чего из ленты изготавливались образцы для дальнейших испытаний.

Определение прочностных свойств резин, относительное остаточное удлинение при разрыве, напряжение при заданном удлинении проводили с использованием образцов – лопаток, на разрывной машине РМИ-5 при скорости движения нижнего зажима 100 мм/мин в соответствии с ГОСТ 270-75.

Определение показателя текучести расплава (ПТР) термопластов определяли на приборе ИИРТ-5. Метод оценки ПТР стандартизирован ГОСТ 11645-73, которому соответствует стандарт ИСО 1183-76. ПТР образцов измеряли под воздействием груза 5 кг и внутренним диаметром капилляра (2 мм) при 190°C.

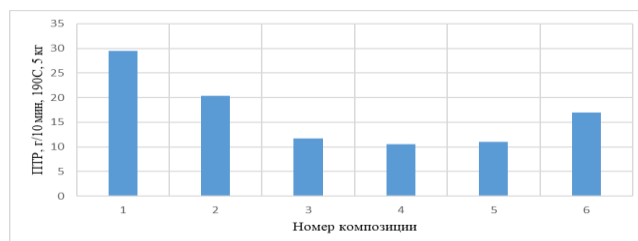
*Результаты и их обсуждение.* На первом этапе были изучены физико-механические свойства гидроизоляционных материалов ТЭП композиций на основе каучука СКМС и ПЭВД. Соотношение каучук:пластик составляло 30:70 и 40:60. Содержание петролатума варьировали в диапазоне 0-10 мас.ч., соотношение компонентов представлено в таблице (в мас.ч.).

**Таблица – Состав и свойства ТЭП композиций**

Ингредиенты	Номер композиции					
	1	2	3	4	5	6
СКМС-30-АРКМ-15	30	30	30	40	40	40
Полиэтилен-020	70	70	70	60	60	60
Присадка КП-20	40	40	40	40	50	50
Петролатум	10	5	–	5	5	10
Условная прочность при растяжении, МПа	1,5	4,1	4,4	4,4	5,1	2,5
Относительное удлинение при разрыве, %	37	45	71	67	61	29
Относительное остаточное удлинение, %	6	8	11	12	9	5
Твердость, ед. Шор А	71	81	81	62	79	74

Результаты исследования, приведенные в таблице, показывают, что условная прочность при растяжении композиций находится на одном уровне, и уменьшается при содержании петролатума до 10 мас.ч. Твердость композиций с соотношением каучук:пластик 40:60 меньше, чем у композиций с соотношением 30:70, что связано с большим содержанием термопласта. Термоэластопласты можно перерабатывать как методами, обычными для термопластов (экструзия, литье под давлением), так и методами, характерными для эластомеров

(вальцевание, каландрование). Оптимальная температура переработки термоэластопластов литьем и экструзией 150–200°C; при более низких температурах может протекать интенсивная механодеструкция, при более высоких – окисление. Для выбора технологии и оптимального режима переработки ТЭП надо знать показатель текучести расплава (ПТР), который в свою очередь зависит от строения термопласта и каучука. Результаты определения ПТР композиций приведены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Показатель текучести расплава композиций**

Как видно из данных рисунка, ПТР исследуемых композиций находится в диапазоне от 11 до 30 г/10 мин, при содержании каучук:пластик 40:60 значение ПТР композиций уменьшается в два раза, что можно объяснить большей вязкостью каучука. Наибольшее значение ПТР соответствует смеси 1 содержащей СКМС/ПЭВД 30/70, и 10 мас. ч. петролатума, который выполняет роль пластификатора в композиции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тухарели В. Д., Тухарели А. В., Габлия А. А. Современные тенденции развития технологий гидроизоляции зданий и сооружений // Инженерный вестник Дона, 2017. – Т. 46, № 3. – С. 110.
2. Пузакова Е. В., Закирова Л. Ю., Вольфсон И. С., Хакимуллин Ю. Н., Аюпов Д. А., Мурафа А. В., Хозин В. Г. Влияние состава термоэластопластов на свойства модифицированных битумов // Вестник Казанского технологического университета, 2013. – Т. 16, № 1. – С. 120–121.
3. Порываев И. А., Калошина С. В. Современные рулонные гидроизоляционные кровельные материалы. Современные технологии в строительстве // Теория и практика, 2018. – Т. 2. – С. 124–130.
4. Wang L., Lang F., Li S., Du F., Wang Z. Thermoplastic elastomers based on high-density polyethylene and waste ground rubber tire composites compatibilized by styrene–butadiene block copolymer // Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2014. – Vol. 27, № 11. – P. 1479–1492.
5. Ахмедгораева А. Р., Бирюков А. А., Закирова Л. Ю., Закиров М. Э., Ефимова А. Р. Исследование влияния технологической до-

бавки на термические свойства динамического термоэластопласта методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа // Бутлеровские сообщения, 2017. – Т. 50, № 4. – С. 85–89.

УДК 544.6.018.47-036.5

Д. В. Ежов, магистрант;  
В. В. Климов, доц., канд. хим. наук;  
А. Н. Гайдадин, доц., канд. техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

### **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

На протяжении многих лет человечество использовало аккумуляторы на основе жидких электролитов, представляющих собой растворы солей в органических и неорганических растворителях. Такие изделия отличаются хорошей ёмкостью и проводимостью, в связи с чем они долго не имели альтернативы. Однако с 80-х годов XX века стали изучаться твёрдые полимерные электролиты (ТПЭ), состоящие из полимерной матрицы и соли-генератора иона, и практически не имеющие растворителя. Позднее началось изучение гель-полимерных электролитов (ГПЭ), отличающихся от ТПЭ присутствием растворителя [1].

Преимущество полимерных электролитов перед классическими жидкими заключается в повышенной пожаробезопасности, экологичности, допустимости эксплуатации при повышенных температурах (свыше 70°C), а также возможности создавать аккумуляторы любых размеров и форм, благодаря тому, что полимерные электролиты представляют собой плёночные материалы. ТПЭ отличаются высокой механической прочностью, однако обладают сравнительно низкой проводимостью при комнатной температуре, и хороши только при повышенных температурах. В свою очередь ГПЭ при худшей механической прочности, чем у ТПЭ, имеют более высокую при комнатной температуре проводимость порядка  $10^{-3}$  См/см.

Чтобы решить проблемы каждого из типов полимерных электролитов, было предложено создавать полимерные электролиты на основе ТПЭ или ГПЭ, используя ни один, а два полимера в качестве матрицы, как описывается, например, в статье [2]. Предполагается, что на границе разделов фаз двух полимеров образуется область с повышенным содержанием соли, которая увеличивает ионную проводи-

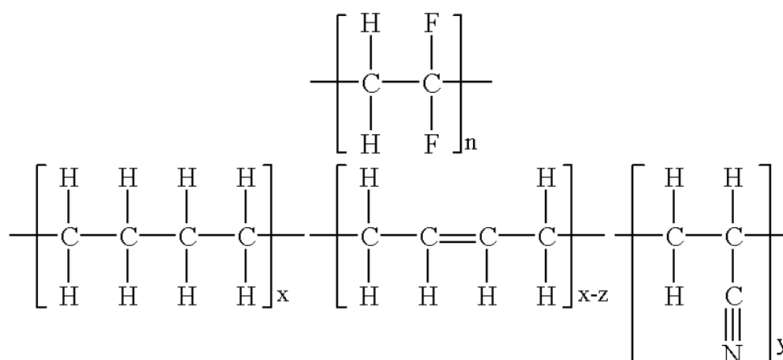
мость электролита. При создании полимерных электролитов из пары полимеров важно учитывать их совместимость, чтобы избежать потерь проводимости, ухудшения механической прочности и других негативных последствий. Обычно прогнозирование совместимости проводят с помощью методов, использующих сравнение параметров совместимости/растворимости (параметры Гильдебранда), причём многие способы прогнозирования основаны на теории Флори-Хаггинса и её модификациях [3]. Одним из довольно точных методов прогноза совместимости является метод Аскадского [4], основанный на расчёте разности параметров растворимости полимеров.

Также большую роль в прогнозировании совместимости играет оценка изменения энергии Гиббса в зависимости от соотношения полимеров в диапазоне между температурами стеклования и деструкции, что проводилось в нашей предыдущей работе для пары поливинилиденфторид (ПВДФ) – сополимер бутадиена с акрилонитрилом (БНАК) [5], по результатам которой было сделано предположение о совместимости изучаемой полимерной пары.

В данной работе была произведена попытка подтвердить результаты наших прошлых исследований с помощью квантовохимического анализа в программном пакете HyperChem 8.0. Для проведения анализа в первую очередь осуществлялось построение структурных моделей ПВДФ и БНАК в двух отдельных файлах, а также построение пары полимеров в третьем файле. Структурные формулы ПВДФ и БНАК представлены на рисунке 1.

После построения моделей осуществлялась геометрическая оптимизация молекул с помощью полуэмпирического метода. Данная группа методов решает уравнение Шрёдингера для атомов и молекул с использованием упрощений и приближений, а также некоторых параметров, полученных экспериментально. Использование экспериментальных параметров исключает необходимость расчёта некоторых величин и корректирует ошибки, связанные с использованием приближений.

В качестве полуэмпирического метода был выбран метод PM3. Он позволяет вычислять электронную структуру, рассчитывать полную энергию и теплоты образования, а также оптимизировать геометрию молекул. Отличается от других полуэмпирических методов наиболее точными значениями экспериментальных параметров за счёт сравнения большего числа и вида экспериментов с результатами расчётов.



**Рисунок 1 – Структурные формулы ПВДФ и БНАК**

В результате проведённой геометрической оптимизации полуэмпирическим методом PM3 был получен ряд, рассчитанных программой, физических величин полимеров и их пары. Так, для ПВДФ значение полной энергии составило минус 848693 ккал/моль, для БНАК это минус 238543 ккал/моль. При расчёте полимерной пары значение полной энергии заняло промежуточное значение и составило минус 545077 ккал/моль, что подтверждает предположение о совместимости данной пары полимеров, построенное ранее при расчёте по методу Аскадского.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ярмоленко О. В. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития / О. В. Ярмоленко, К. Г. Хамтуллина // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2010. – № 3. – С. 59–76.
2. Zhu Y. A. trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries / Y. Zhu, S. Xiao, Y. Shi // *Journal of Materials Chemistry*, 2013. – Vol. 26. – P. 7790–7797.
3. Аскадский А. А. Прогнозирование совместимости полимеров, анализ состава микрофаз и ряда свойств смесей / А. А. Аскадский, Т. А. Мацевич, М. Н. Попова // *Высокомолекулярные соединения*, 2015. – Т. 57. – С. 162–175.
4. Аскадский А. А. Введение в физикохимию полимеров / А.А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
5. Завидов О. В., Иванов И. Д., Ежов Д. В. Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов // *Химическая технология и техника: материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием)*. – Минск: БГТУ, 2023. – 401 с.

И. Д. Иванов, магистрант;  
В. В. Климов, доц., канд. хим. наук;  
А. Н. Гайдадин, доц., канд. тех. наук  
(ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация);  
А. Н. Бушуев, мл. науч. сотр.;  
И. В. Толстобров, мл. науч. сотр.  
(ФГБОУ ВО «ВятГУ», г. Киров, Российская Федерация)

## **ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ**

В настоящее время, с развитием электромобилей и общим повышением потребности устройств в электроэнергии, существует большая необходимость в создании литий-ионных аккумуляторов высокой плотности энергии. Однако этой цели препятствуют ограничения, связанные с использованием электролитов, состоящих из неорганических жидкостей. Батареи с ними имеют повышенную опасность при использовании и нестабильность при высоких температурах. При заряде-разряде со временем на поверхности анода образуется нерастворимые отложения – дендриты лития. Это не только уменьшает емкость аккумулятора, вследствие уменьшения содержания ионов лития в электролите, но и увеличивает вероятность короткого замыкания из-за соприкосновения дендритов с катодом, что может вызвать, в лучшем случае выход из строя, а в худшем пожар или даже взрыв аккумулятора. Одним из перспективных решений является замена жидких на твердые полимерные электролиты (ТПЭ) [1]. Использование твердотельного электролита не только повышает безопасность из-за уменьшения образования дендритов и обеспечивает стабильность работы, но также увеличивает мощность и ёмкость аккумуляторов.

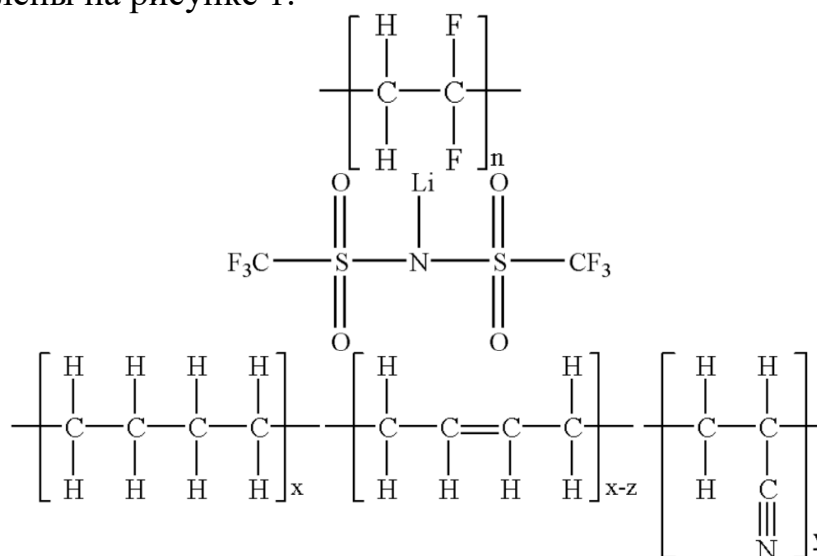
Однако у существующих ТПЭ есть ряд проблем, связанных с низким показателем ионной проводимости [2]. Перспективным решением данной проблемы является создание электролитов на основе полимерных смесей. Предполагается, что в полимерных смесях, благодаря синергетическому эффекту функциональных групп двух разных полимеров, формируются особые структуры на границе раздела фаз полимеров. Это способствует увеличению ионной проводимости твердых полимерных электролитов [3].

Для систем из смеси полимеров существует множество параметров, влияющих на конечные свойства материала. Одним из главных является совместимость полимеров [4]. Для смесевых электролитов важно, чтобы система состояла из совместимых полимеров. В связи с этим предполагается использовать полимерную пару поливинилиденфторид (ПВДФ) и гидрированный сополимера дивинила и нит-



рила акриловой кислоты (ГБНК). По результатам расчета по методу Аскадского было выяснено, что данная система является предположительно термодинамически совместимой. Из этого можно сделать вывод, что смесевые электролиты на ее основе могут обладать улучшенными характеристиками.

В качестве литийсодержащей соли использовалась соль бис-(три-фторметансульфонил) имид лития (LiTFSI). Анализ ионной проводимости осуществляли с использованием потенциостата-гальваностата PS-50. Структурные формулы используемых веществ представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Структурные формулы полимеров и соли лития**

Так, при исследовании систем на основе приведенных выше полимеров было выяснено, что ионная проводимость монополимерных электролитов составляет  $2,8 \cdot 10^{-4}$  См/см для ПВДФ и  $1,5 \cdot 10^{-5}$  См/см для ГБНК. При смешении двух полимеров получается смесевой электролит с ионной проводимостью  $2,2 \cdot 10^{-4}$  См/см, и, хотя это не обеспечивает увеличение ионной проводимости, это открывает намного больше возможностей для модернизации системы.

Также было проведено исследование влияния молекулярной массы одного из полимеров на ионную проводимость, а именно ПВДФ, поскольку он оказывает большее влияние на проводящие свойства системы.

Изучив монополимерные электролиты на основе ПВДФ были получены данные, представленные в таблице.

По этим данным можно судить, что явно выраженной зависимости изменения ионной проводимости от молекулярной массы не наблюдается, но ситуация меняется при введении в состав ГБНК.

**Таблица – Зависимость ионной проводимости от молекулярной массы поливинилиденфторида**

Молекулярная масса, а.е.м.·10 <sup>3</sup>	Ионная проводимость, См/см
~1 000	2,3·10 <sup>-4</sup>
~81	2,1·10 <sup>-5</sup>
~70	7,2·10 <sup>-4</sup>
~34	2,2·10 <sup>-5</sup>
~22	7,3·10 <sup>-4</sup>

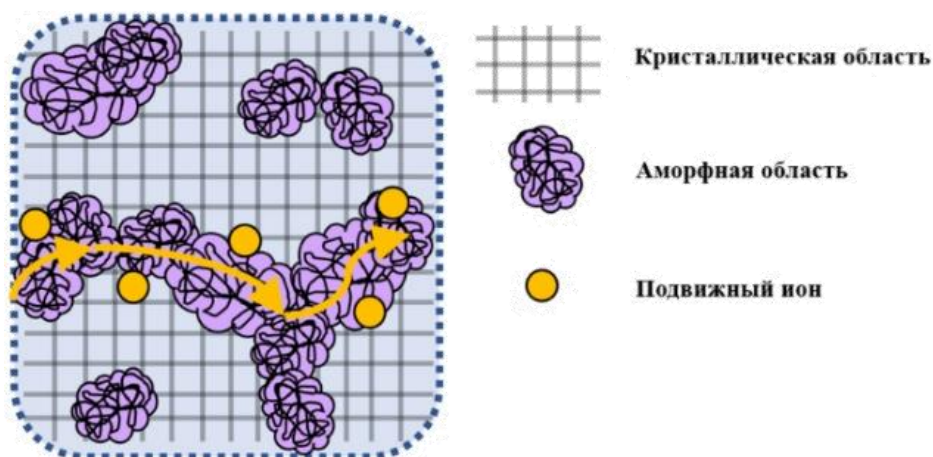
Так, в смеси на основе высокомолекулярного поливинилиденфторида (около 1 000 000 а. е. м.) ионная проводимость составляет  $2,2 \cdot 10^{-4}$  См/см, а при использовании низкомолекулярного ПВДФ (около 70 000 а. е. м.) наблюдается ее увеличение до  $5,79 \cdot 10^{-4}$  См/см.

Предполагается, что данный эффект связан присутствием низкомолекулярного ПВДФ, макромолекула которого обладает большей сегментной подвижностью, что потенциально способствует увеличению ионной проводимости.

Повышение сегментальной подвижности может быть обеспечена за счет добавки пластифицирующих добавок. В данной работе в качестве пластификатора был выбран пропиленкарбонат (ПК).

Предполагается, что ПК и соль лития концентрируется на границе раздела фаз двух полимеров, создавая на ней гелеобразные структуры, увеличивающие ионную проводимость твердого полимерного электролита.

Схематично данный эффект представлен на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Образование гелеобразных проводящих структур внутри твердого полимерного электролита**

Установлено, что использование системы поливинилиденфторид, гидрированный сополимер дивинила и нитрила акриловой кислоты, соль бис-(трифторметансульфонил) имид лития и пропиленкарбо-

нат позволяет повысить ионную проводимость на 68% по сравнению с непластифицированной системой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ярмоленко О. В., Хатмуллин К. Г. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития / О. В. Ярмоленко, К. Г. Хатмуллина // АЭЭ, 2010. – № 3. – С. 18.

2. A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries. / Z. Song, [et al.] // Nat Commun, 2023. – Vol. 13. – С 14.

3. Исследование твердых электролитов на основе смеси полимеров поливинилиденфторида и гидрированного бутадиен-нитрильного каучука. / О. В. Завидов [и др.] // Известие ВолгГТУ, 2023. – №12(283). – С. 54–61.

4. Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов / О. В. Завидов [и др.] // Химическая технология и техника: материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием). – Минск: БГТУ, 2023. – С. 238–240.

УДК 678.01:539.5, 547.371

А. Б. Жураев, проф., д-р техн. наук;  
М. Г. Алимухамедов, проф., д-р техн. наук;  
Р. И. Адиллов, проф., д-р техн. наук;  
А. Т. Худайбердиев, науч. сотр.;  
М. Тохиров, науч. сотр.  
(ТХТИ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

### **РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ТРУБ НА ОСНОВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ ИЗ ПЭТ-СОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

Благодаря ценным свойствам ненасыщенные полиэферы (НПЭФ) находят применение в качестве конструкционных деталей, изделий общетехнического назначения и ширпотреба, а также сантехнических изделий и лакокрасочных материалов [1].

В Республике Узбекистан за последние годы организованы ряд предприятия по производству стеклопластиков, сантехнических изделий, труб на основе НПЭФ. Это привело к появлению спроса на этот тип полимерных материалов.

Одним из перспективных направлений исследований в этой области является вовлечение вторичного полиэтилентерефталатной упаковки в цикл производства полиольных составляющих НПЭФ.

В исследовании были синтезированы НПЭФ, полученные при различных соотношениях ВПЭТФ:диэтиленгликоль (ДЭГ) = 1:4 и 1:1,18 эл. звено/моль и продолжительности реакции 6 часов. Все операций проводили при постоянном пропускании через колбу азота. Процесс контролировали определением кислотного числа НПЭФ [2]. Пригодность НПЭФ к переработке оценивали по следующим технологическим параметрам, принятых в производстве труб: внешний вид – визуально, условная вязкость – на приборе Брукфильт при 23°C, время желатинизации, максимальная температура экзотермии при отверждении и продолжительность саморазогрева определяли по ГОСТ 22181-91.

В Республике Узбекистан трубы на основе НПЭФ производятся на СП «Asia pipe plast». В соответствии с технологией, реализованной на данном предприятии, используются два вида НПЭФ, имеющие фирменное название «Боди» и «Лайнер». При этом по объему использования НПЭФ типа «Боди» превосходит НПЭФ типа «Лайнер». На его основе изготавливается композиция для отливки жесткого каркаса труб. В исследованиях изучены следующие технологические свойства: вязкость по Брукфильту 180–250 мПа·с, кислотное число 17–22 мгКОН/г, время гелеобразования 7–12 с, максимальная температура экзотермии 150–190°C, продолжительность саморазогрева 15–30 мин [3]. Ранее нами и другими исследователями были проведены исследования по синтезу НПЭФ на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата (ПАВПЭТ), изучены их физико-химические свойства и была показана возможность регулирования физико-химических свойств НПЭФ путем целенаправленного варьирования условий алкоголиза ВПЭТФ [4, 5].

Первоначально изучено технологические и прочностные свойства НПЭФ марки на основе ПАВПЭТ и «Боди», полученные данные показали, что технологические свойства НПЭФ полученные в лаборатории практически соответствуют, но по механическим свойствам ПН-МА-01 уступает полиэфир «Боди».

Известно, что для улучшения показателя модуля эластичности труб необходимо повысить гибкость цепи между узлами шивки макромолекул НПЭФ [1, 6, 7]. При этом можно ожидать улучшения значений технологических показателей смол в процессе отверждения и их перерабатываемость.

Для этого нами было изменено концентрация двойных связей и удлинения участков цепи между двойными связями в НПЭФ с помощью ВПЭТФ:ДЭГ от 1:4 (продукт 140) до 1:1,18 (продукт 118) моль эл. звено/моль. В качестве отверждающей системы в образцах использовали перекиси метилэтилкетона (ПМЭК):нафтенат кобальта (НК) в соотношении 2:1. Изменение участков цепи двойных связи НПЭФ с помощью продукта 118 привело улучшению таких показателей как время желатинизации, максимальная температура экзотермии и продолжительность саморазогрева, но обладает более высокой условной вязкостью. Снижение вязкости НПЭФ можно благодаря нарушению регулярности строения макромолекул, приводящих к снижению межмолекулярного взаимодействия, а также увеличением доли статистических звеньев в составе макромолекул [5–7].

Для достижения цели изменена рецептура НПЭФ путем замены части ПАВПЭТФ традиционными гликолями (пропиленгликоль) и частичной заменой малеинового ангидрида фталевым. Технологические свойства синтезированного модифицированного НПЭФ (МНПЭФ) приведены в таблице 1.

Установлено, что модифицированный НПЭФ из ПАВПЭТФ имеет сравнимые по всем показателям со смолой типа «Боди» технологические свойства и ее можно использовать для производства труб. Нарботанный в лабораторных условиях модифицированный НПЭФ был передан для испытаний в центральную лабораторию СП «Asia pipe plast». Результаты испытаний в заводской лаборатории приведены в таблице 2.

**Таблица 1 – Технологические свойства НПЭФ, синтезированных в лабораторных условиях**

№	Наименование показателей	Ненасыщенный полиэфир		
		показатели согласно сертификату качества на «Боди»	типа «Боди»	модифицированный из ПАВПЭТФ
1	Вязкость, по Брукфильду, 23°C, мПа·с	180–250	217	206
2	Кислотное число, мгКОН/г	17–22	19	18,2
3	Время желетинизации, мин	7–12	11,5	12
4	Максимальная температура экзотермии, °C	150–190	188	186
5	Продолжительность саморазогрева, мин	15–30	20	23

Данные таблицы подтверждают результаты, полученные в нашей лаборатории и позволяют предложить синтезированный НПЭФ в качестве связующего труб взамен импортного аналогичного полиэфира типа «Боди».

**Таблица 2 – Результаты испытаний в заводской лаборатории  
модифицированной НПЭФ на основе ПАВПЭТ**

№	Наименование показателей	Ненасыщенный полиэфир		
		показатели согласно сертификату качества на «Боди»	типа «Боди»	модифицированный НПЭФ из ПАВПЭТФ
1	Вязкость, по Брукфильду, 23°C, мПа·с	180–250	212	202
2	Кислотное число, мгКОН/г	17–22	19	18,2
3	Время желатинизации, мин	7–12	11	12
4	Максимальная температура экзотермии, °С	150–190	158*	169*
5	Продолжительность саморазогрева, мин	15–30	27	28
6	Жесткость кольца, МПа	не нормируется	0,788	0,765
7	Модуль эластичности, МПа	≥3000	3186	3182

Примечание: \* – Максимальная температура экзотермии определяли на приборе Julabo-25, снабженной самописцом.

Таким образом, проведенные комплексные исследования показали принципиальную возможность получения НПЭФ на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата, не уступающий промышленным аналогам, и позволили рекомендовать для производства полимерных труб.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев И. К. Коррозионно-стойкие трубы и емкости из стекло-пластиков: материалы, свойства, технологии. – М.: Энас, 2015. – 448 с.
2. Жураев А. Б., Низамов Т. А., Адилев Р. И., Алимухаммедов М. Г. ПЭТ содержащие бытовые отходы как источник сырья для синтеза ненасыщенных полиэфинов // Пластические массы, 2011. – № 4. – С. 55–59.
3. Каталог нормы спецификации по сырью фирмы «Хобас», 2008 г.
4. Sunain Katoch. Kinetics study of Unsaturated Polyester synthesized from waste PET // Asian Journal of advanced basis sciences, 2013. – № 1. – P. 87–92.
5. Juraev A. B., Magrupov F. A., Alimukhamedov M. G., Adilov R. I., Shokirova M. M., Studying the Curing Conditions of Unsaturated Polyesters from Secondary Polyethylene Terephthalate Alcoholysis Products // Open Journal of Polymer Chemistry, 2020. – Vol. 10. – P. 77–86.
6. Седов Л. Н. Михайлова З. В. Ненасыщенные полиэфиры. – М.: Химия, 1977. – 232с.
7. Ульрих П. Полиэфиры и алкидные смолы. – М.: Пэйт-Медиа, 2009. – 475 с.

И. А. Шарафиев, асп.; Д. Р. Хисамиева, асп.;  
Р. Ю. Галимзянова, доц., канд. техн. наук;  
А. А. Никифоров, доц., канд. техн. наук;  
Ю. Н. Хакимуллин, проф., д-р техн. наук;  
С. И. Вольфсон, зав. кафедрой ХТПЭ, д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация);  
А. В. Касперович, зав. кафедрой ПКМ, канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ КАК СОВМЕСТИТЕЛЬ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРАХМАЛА**

Особое внимание в сфере новых материалов медицинского назначения занимают композиции на основе термопластичного крахмала (ТПК), ввиду того что гидрофильная природа термопластичного крахмала влияет на биodeградацию биоразлагаемых имплантатов, таких как билиарные стенты и костные пластины. Принимая во внимание необходимость обеспечения механической прочности, актуальным является использование прочных биоразлагаемых материалов, таких как полимолочная кислота (ПМК) [1].

Полимолочная кислота имеет гидрофобную природу, что ухудшает совместимость с термопластичным крахмалом, что приводит к плохой межфазной адгезией между ПМК и ТПК. Поэтому наблюдается падение прочности при растяжении для композиции ПМК/ТПК по сравнению с чистой полимолочной кислотой, особенно при высоких концентрациях крахмала.

Известно, что для получения термопластичного крахмала используются различные добавки, такие как глицерин, сорбит. Однако низкомолекулярная природа пластификаторов, содержащихся в ТПК, способствует их миграции на поверхность полученных композиций, что является негативным фактором для дальнейшего применения полученных материалов, например, в области тканевой инженерии [2].

Для решения этой проблемы предлагается использование полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) в качестве совместителя в композициях на основе ПМК и ТПК. ПЭГ также способствует улучшению процессов формования и обработки композиций ПМК/ТПК. Он может использоваться в качестве пластификатора, улучшающего текучесть смеси и способствующего получению более однородных и гладких изделий. Кроме того, ПЭГ обладает биосовместимостью и биорезорбируемостью [3], что позволяет использовать композиции на основе ПМК/ТПК в различных медицинских приложениях, включая создание костных имплантатов и швейных материалов. Полиэтиленгликоль

можно вводить в композицию в виде отдельного компонента или в качестве добавки к основным компонентам ПМК и ТПК. Оптимальные концентрации ПЭГ в композиции зависят от требуемых свойств конечного продукта и могут быть определены путем проведения соответствующих испытаний и экспериментов [4]. ПЭГ не вызывает токсических или иммунных реакций в организме и может быть разлагаемым продуктом обмена веществ. Это позволяет использовать композиции ПМК/ТПК на основе ПЭГ в медицинских изделиях, где требуется временное замещение тканей или имплантация биорезорбируемых материалов. Композиции на основе ПЭГ могут быть применены в различных медицинских изделиях, в том числе при стентировании билиарных протоков и в костной инженерии, где необходим биорезорбируемый материал с требуемыми свойствами [5].

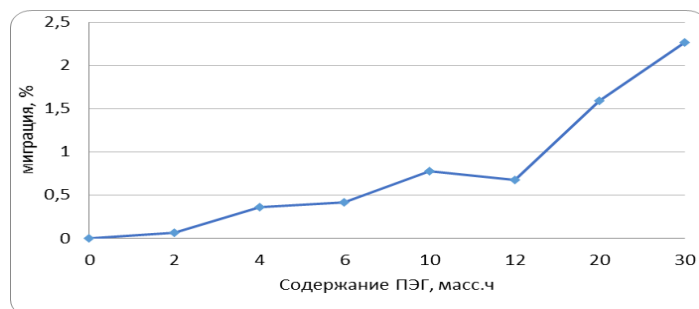
Композиции получали путем смешения полимолочной кислоты и термопластичного крахмала в соответствии с рецептурой: 100 мас. ч. ТПК (кукурузный крахмал 60%, глицерин 27%, сорбит 13%), 100 мас. ч. ПЛА с добавлением ПЭГ-400 в количестве 2 мас. ч., 4 мас. ч., 8 мас. ч., 10 мас. ч., 13 мас. ч., 20 мас. ч. и 30 мас. ч. соответственно на роторном смесителе Brabender Mixer 350 ЕНТ с использованием роликовых роторов при температуре 180°C в течение 5 минут. Далее, полученные компаунды формовались в виде лент на лабораторном одношнековом экструдере 19/25 при 60 оборотах в минуту и температуре 180°C на плоскощелевой головке шириной 50 мм.

Испытания физико-механических свойств показали, что полученные композиции имеют низкий предел прочности при растяжении по сравнению с композицией ПМК/ТПК без добавления ПЭГ. Также, было замечено снижение предела прочности при растяжении по мере роста содержания ПЭГ в составе смесей (от 0 мас. ч до 30 мас. ч.) от 14,8 МПа до 4,84 МПа соответственно. В таблице показана динамика изменения физико-механических показателей в зависимости от содержания ПЭГ.

**Таблица – Физико-механические свойства композиций с различным содержанием ПЭГ**

Содержание компонентов ПЛА/ТПК/ПЭГ, мас. ч	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
100/100/0	16,4	5,1	14,8	27,2
100/100/2	14,8	4,6	13,8	8,9
100/100/4	11,2	3,1	10,2	8,9
100/100/6	10,9	2,8	10,1	11,6
100/100/10	8,37	3,9	7,86	11,2
100/100/12	8,34	4,2	8,01	5,1
100/100/20	7,39	27,1	6,01	24,4
100/100/30	4,84	31,2	4,36	40,3





**Рисунок 1 – Зависимость миграции пластификатора от содержания ПЭГ**

Таким образом, добавление полиэтиленгликоля в качестве компатибилизатора не явилось эффективным для достижения цели улучшения межфазной адгезии ПМК/ТПК и физико-механических свойств композиций, а также снижения миграции пластификатора (глицерин, ПЭГ). Предположительная причина может быть связана с тем, что при концентрации ТПК близких к 50%, введение ПЭГ оказывает отрицательное влияние, которое повышается с увеличением его содержания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Российские биополимеры поддержат экономику и сохраняют окружающую среду [Электронный ресурс]: Режим доступа <https://www.if24.ru/rossijskie-biopolimery-podderzhat-ekonomiku-i-sohranyat-okruzhayushhuyu-sredu/> (Дата обращения: 23.04.2023).

2. Хисамиева Д. Р. Применение термопластичного крахмала в тканевой инженерии / Д. Р. Хисамиева, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин // Наука. Наследие. Университет: сборник материалов Международной 56-й научной студенческой конференции. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2022. – С. 493–495.

3. Роговина С. З., Алексанян К. В., Дерябина Ю. И., Прут Э. В., Берлин А. А. Исследование механических свойств, морфологии и биоразлагаемости композиций полилактида с полисахаридами // Химия растительного сырья, 2015. – № 1. – С. 29–39.

4. Роговина С. З., Алексанян К. В., Горенберг А. Я., Прут Э. В. Влияние олигомеров полиэтиленгликоля на механические свойства и биоразлагаемость композиций на основе полилактида и полисахаридов // Известия ВолгГТУ, 2015. – № 7. – С. 68–71.

5. Патент РФ 2798568 МПК С08К 3/105. Антисептический полимерный композиционный материал конструкционного назначения с заданным комплексом механических свойств. ООО «ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ ТЕЛЕМЕДИЦИНА». Заявка: 2022109483, 11.04.2022. Опубликовано: 23.06.2023 Бюл. № 18.

УДК 678

Р. Ю. Галимзянова, доц., канд. техн. наук;  
А. А. Никифоров, доц., канд. техн. наук;  
Д. Р. Хисамиева, асп.; И. А. Шарафиев, асп.;  
Ю. Н. Хакимуллин, проф., д-р техн. наук;  
С. И. Вольфсон, зав. кафедрой ХТПЭ, д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация);  
А. В. Касперович, зав. кафедрой ПКМ, канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МИГРАЦИЮ ПЛАСТИФИКАТОРОВ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРАХМАЛА**

В настоящее время актуальным является исследование композиций полимолочная кислота (ПМК)/термопластичный крахмал (ТПК). Данные композиции интересны тем, что состоят из природных возобновляемых источников сырья, являются биосовместимыми и биоразлагаемыми. Кроме того, композиции ПМК/ТПК также интересны и в медицине для изготовления биорезорбируемых медицинских изделий, применяемых в травматологии [1, 3].

Активное применение материалов на основе полимолочной кислоты и термопластичного крахмала сдерживается их низкими физико-механическими свойствами. Также композиции ПМК/ТПК характеризуются миграцией пластификаторов, входящих в состав термопластичного крахмала. Эти недостатки композиций ПМК/ТПК связаны с разной природой данных полимеров. Полимолочная кислота – гидрофобный (неполярный), а термопластичный крахмал – гидрофильный (полярный) полимер. В связи с этим ПМК и ТПК имеют плохую совместимость, что сопровождается недостаточной межфазной адгезией между ПМК и ТПК [2]. В составе ТПК содержится достаточно большое количество пластификатора – глицерина, имеющего полярную природу. Совмещение ТПК и ПМК приводит к понижению полярности композиционного материала, что в свою очередь приводит к миграции (выпотеванию) полярного пластификатора глицерина из композиционного материала.

Улучшить взаимодействие между полимолочной кислотой и термопластичным крахмалом и устранить вышеперечисленные недостатки композиций ПМК/ТПК можно попытаться путем добавления поверхностно-активных веществ, а именно стеариновой кислоты. Композиции получали смешением полимолочной кислоты и термопластичного крахмала с добавлением стеариновой кислоты в смесительной камере фирмы Brabender «Plasti-Corder® Lab-Station» при температуре 180°C в течение 5 минут. Соотношения компонентов в

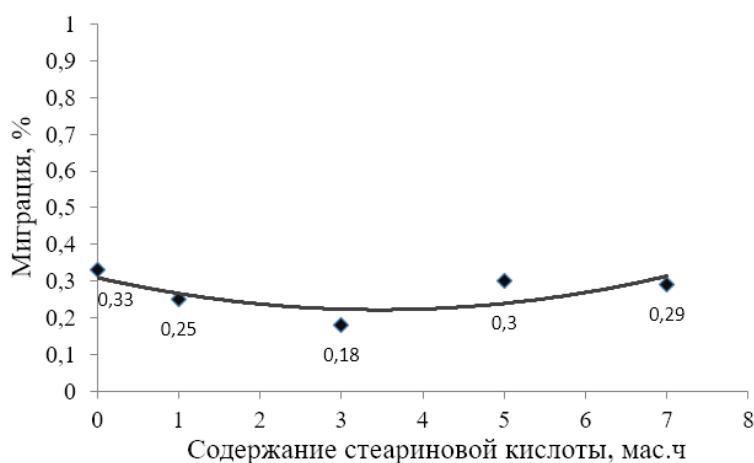
композициях ПМК/ТПК/стеариновая кислота представлены в таблице.

**Таблица – Соотношения компонентов в композициях ПМК/ТПК/стеариновая кислота**

Номер композиции	ПМК	ТПК	Стеариновая кислота
Содержание, мас. ч.			
1	100	50	0
2	100	50	1
3	100	50	3
4	100	50	5
5	100	50	7

Готовые смеси были экструдированы на лабораторном одношнековом экструдере при 80 оборотах и температуре 180°C. Миграцию пластификатора определяли после хранения образцов в течении 14 дней в нормальных условиях.

Миграцию пластификаторов определяли согласно ГОСТ 14926-81 «Пластмассы. Метод определения миграции пластификаторов». Испытания проводили при 70 °С в течение 24 часов. Результаты испытания на миграцию пластификаторов представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Миграция пластификатора в зависимости от содержания стеариновой кислоты**

Во всех полученных композициях миграция пластификаторов составляет менее 1%. В композиции без стеариновой кислоты миграция составляет 0,33%, затем по мере увеличения стеариновой кислоты от 1 мас. ч. до 3 мас. ч. миграция снижается до 0,18%. Дальнейшее увеличение содержания стеариновой кислоты до 7 мас.ч. вновь приводит к повышению миграции до 0,3%. В целом, миграция пластификатора при 70°C в течение 24 часов в композициях не позволяет оценить эффективность использования стеариновой кислоты. Для более

точной оценки требуется кондиционирование образцов в течении более длительного времени.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Galimzyanova R. Y. The use of polylactic acid to obtain biodegradable medical devices / R. Y. Galimzyanova, I. N. Musin, M. S. Lisanevich, D. R. Khisamieva, M. D. Mevliyanova, N. V. Pesternnikova // *Key Engineering Materials*. – 2019. – Vol. 816. – P. 285–289.

2. Villadiego K. M. Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review / K. M. Villadiego, M. J. Arias Tapia, J. Useche, D. E. Macías // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2017. – Vol. 30 – P. 75–91.

3. Хисамиева Д. Р. Применение термопластичного крахмала в тканевой инженерии / Д. Р. Хисамиева, Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин // *Наука. Наследие. Университет: сборник материалов Международной 56-й научной студенческой конференции*. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2022. – С. 493–495.

УДК 678

А. В. Касперович, зав. кафедрой ПКМ, канд. техн. наук;  
В. В. Боброва, науч. сотр., канд. техн. наук;  
В. Н. Фарафонов, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА РЕЗИН**

Производство и переработка полимерных материалов является одной из интенсивно развивающихся областей человеческой деятельности, конечной целью которой является производство изделий, эксплуатирующийся в самых различных условиях. Поэтому для увеличения работоспособности резиновых изделий наряду с совершенствованием конструкций и технологии их изготовления большое значение имеет повышение качества резин. Эту проблему, вероятно, нельзя разрешить только синтезом новых полимеров, поскольку в нем имеются принципиальные ограничения, в настоящее время осложненные экономической ситуацией. Поэтому в научных и прикладных исследованиях последних лет сохраняется тенденция к смещению акцента при решении проблем создания материалов с заранее заданными свойствами в сторону модификации свойств традиционных полимеров [1].

Как известно [2, 3], способы модификации полимеров по методам воздействия разделяют условно на химические и физические. Такое общепринятое разделение достаточно условно, поскольку химические и физические процессы в полимерах почти всегда взаимосвязаны и взаимообусловлены. Химическая модификация всегда является од-

новременно и физической, и химической, однако и в результате применения физических методов (температура, нагрузка, облучение и т.д.) в полимере происходят структурно-физические и химические превращения. Модификация поверхности полимера физическими методами относительно проста, рентабельна и масштабируема. Она также экологична, поскольку не требует использования каких-либо химикатов. Наряду с желаемыми свойствами поверхности, прочность изготовленной полимерной поверхности также важна для ее промышленного применения [4]. Методы физической модификации предлагают полимерные поверхности, которые являются более прочными и абразивно-стойкими по сравнению с полимерами, модифицированными другими методами, такими как химические обработки.

Интенсивно развивается метод модифицирования поверхностных слоев различными видами ионизирующего излучения. Модификация в объеме производится путем введения в резиновую смесь полимеризационноспособных соединений и последующего облучения этой смеси источником ионизирующего излучения в условиях изоляции от кислорода воздуха. Излучение инициирует процесс гомополимеризации таких соединений и их прививку к молекулам каучука. Под действием излучения физическая и химическая структура каучуков претерпевает существенные изменения, характеризующиеся образованием пространственной сетки и деструкцией полимерных цепей, не применяя при этом высоких температур и давлений и не вводя в систему никаких химических соединений иного рода, которые часто отрицательно сказываются на свойствах полимеров при их дальнейшей переработке и эксплуатации. Кроме того, применение ионизирующих излучений дает возможность перерабатывать сырье в любом агрегатном состоянии, а также сочетать этот метод с другими способами интенсификации химических процессов [5].

Ионизирующее излучение – это форма энергии, которая действует путем удаления электронов из атомов и молекул материалов. Некоторые типы излучения обладают достаточной энергией, чтобы выбивать электроны с их орбит вокруг атомов, нарушая баланс электронов и протонов и придавая атому положительный заряд. Электрически заряженные молекулы и атомы называются ионами. Излучение, которое может производить ионы, называется ионизирующим излучением. Существует много видов ионизирующего излучения. Ниже приведены некоторые из соответствующих:

– альфа-излучение состоит из двух протонов и двух нейтронов; поскольку у них нет электронов, они несут положительный заряд. Из-за их размера и заряда альфа-частицы едва способны проникать через плотные материалы и могут быть полностью остановлены листом бумаги;

– бета-излучение состоит из быстро движущихся электронов, выбрасываемых из ядра атома. Бета-излучение имеет отрицательный заряд и оно более проникающее. Тем не менее, его все еще можно остановить с помощью небольшого количества экранирования, такого как лист пластика;

– гамма-излучение – это очень проникающий вид излучения. Обычно он испускается сразу после выброса альфа- или бета-частицы из ядра атома. Поскольку он не имеет массы или заряда, он может проходить через лист бумаги, но поглощается более плотными материалами, такими как бетон или свинец;

– рентгеновские лучи (тормозное излучение) – это форма излучения, аналогичная гамма-излучению, но они производятся в основном искусственными средствами, а не из радиоактивных веществ. Рентгеновские лучи возникают при сильном ускорении заряженных частиц, либо при высокоэнергетических переходах в электронных оболочках атомов или молекул;

– нейтронное излучение возникает, когда нейтроны выбрасываются из ядра в результате ядерного деления и других процессов. Ядерная цепная реакция является примером ядерного деления, когда нейтрон, выбрасываемый из одного расщепленного атома, вызывает деление другого атома, выбрасывая больше нейтронов. В отличие от других излучений, нейтронное излучение поглощается материалами с большим количеством атомов водорода, такими как парафин и пластмассы;

– ультрафиолетовое излучение (УФ-излучение) – электромагнитное излучение, занимающее спектральный диапазон между видимым и рентгеновским излучениями. Длины волн УФ-излучения лежат в интервале от 10 до 400 нм. Ультрафиолетовые лучи обладают способностью изменять химическую структуру материалов;

– ускоренные электроны – пучки высокоэнергетичных заряженных частиц, которые создаются под действием электрических и магнитных полей [6].

Применение радиационно-химических методов в промышленности показывает, что в современных условиях облучение можно рассматривать как такой вид воздействия на химические процессы, который имеет самостоятельное технологическое значение. В ряде случаев использование радиационно-химических методов позволяет упростить технологическую схему производства, снизить себестоимость продукции и улучшить ее качество.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Modification of elastomer composites by ionizing radiation. / A. V. Kasperovich [et. al.] // Journal of Chemical Technology and Metal-

lurgy. – 2022. – Vol. 57, No 5. – P. 895–900.

2. Сиротов А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов, Л.: Химия, 1974. 175 с.

3. Кестельман В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов, М.: Химия, 1980, 223 с.

4. What Do We Need for a Superhydrophobic Surface? A Review on the Recent Progress in the Preparation of Superhydrophobic Surfaces. / X. M. Li [et. al.] // Chemical Society Reviews. – 2007. – Vol. 36, No. 8. – P. 1350–1368.

5. The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE. / D. Gheysari [et. al.] // European Polymer Journal. – 2001. – V.37. – P. 295–302.

6. Accelerated aging and stabilization of radiation-vulcanized EPDM rubber. / A. A. Basfar // Radiation Physics and Chemistry. – 2007. – V. 57. – P. 405–409.

УДК 678.7

О. В. Карманова, зав. кафедрой ТОСиПП, д-р техн. наук;

С. Г. Тихомиров, проф., д-р техн. наук;

А. А. Солодова, асп.; Е. В. Линцова, асп.

(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);

А. В. Касперович, зав. кафедрой ПКМ, канд. техн. наук;

В. В. Боброва, науч. сотр. канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ВЫПУСКА ДЕТАЛЕЙ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН**

В последние годы наблюдается постоянный рост спроса на рынке автомобильных покрышек на продукцию различных типоразмеров и конструкций. Это обусловлено развитием рынка продаж автомобилей и увеличением автопарка. В связи с этим перед шинными компаниями одновременно с вопросом повышения качества готовых изделий появляется новый вызов – увеличение объемов выпускаемой продукции. Ответом на данный вызов становится совершенствование технологии шинного производства.

Автомобильная покрышка состоит из большого числа деталей-полуфабрикатов, изготовленных по различным рецептурам отдельно, которые затем собираются в единую конструкцию. Физико-механические свойства резин, на основе которых получены комплектующие, оказывают влияние на эксплуатационные показатели автомобиля, такие как грузоподъемность, экономичность, управляемость, проходимость и др. Для повышения износостойкости и устойчивости

к различным видам старения резиновых комплектующих применяют эффективные вулканизирующие системы, комбинации высокоструктурных наполнителей, модификаторов свойств [1].

Однако, стоит отметить, что данный подход влечет за собой необходимость разработки новых параметров технологического процесса и удорожание изделий. Другой способ повышения износостойкости изделий – увеличение плотности вулканизационной сетки – может явиться причиной снижения эластических свойств резин.

Среди достижений последних лет в области переработки полимеров значительный интерес вызывает применение радиационных технологий, использование которых позволяет создать продукты, получение которых экономически не выгодно или физически невозможно с применением традиционных методов – химических, термических и др. [2–3]. Известны работы по модифицированию уже готовых изделий с применением  $\gamma$ -излучения, в результате которого достигается поверхностная модификация готового изделия и улучшение эксплуатационных свойств [3]. Таким образом, актуальная задача на сегодняшний день – разработка и использование новых подходов к модификации комплектующих шин.

В качестве объектов для исследования эффекта от радиационной модификации были выбраны три резиновых смеси, предназначенных для изготовления различных деталей шины – каркаса, боковины и беговой протектора. Образцы для испытаний получены вулканизацией по сокращенному режиму (на 10, 20 и 30%) с последующей радиационной обработкой на установке «Электроника У-003» в интервале поглощенных доз 10–60 кГр.

Для установления времени вулканизации по сокращенному режиму с помощью реометра MDR 200 определены вулканизационные характеристики исследуемых резиновых смесей при температуре 160°C в соответствии с ГОСТ 12535-84. Полученные значения представлены в таблице 1. Выполнены расчеты определения оптимального времени вулканизации резиновых смесей по разработанным математическим моделям, включающие уравнения теплопроводности и кинетики процесса [4].

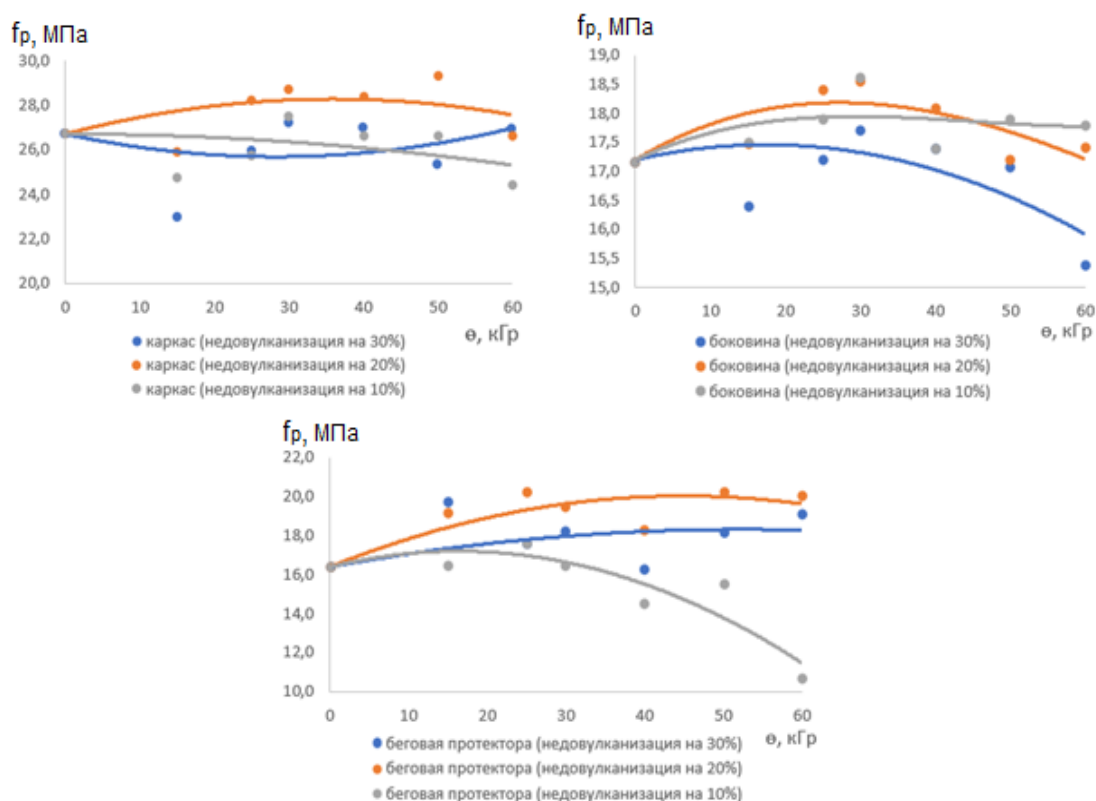
**Таблица 1 – Вулканизационные характеристики исследуемых шинных резиновых смесей**

Наименование показателей	Каркас	Боковина	Беговая протектора
Минимальный крутящий момент, дН·м	2,56	2,33	2,35
Максимальный крутящий момент, дН·м	30,43	13,76	14,48
Время начала вулканизации, мин	0,91	0,82	0,86
Время 70 % вулканизации, мин	2,80	3,25	2,72
Время 80 % вулканизации, мин	3,28	3,64	3,06
Время 90 % вулканизации, мин	4,06	4,28	3,61



Для оценки влияния радиационной обработки на свойства шинных резин с использованием разрывной машины РМИ-60 в соответствии с ГОСТ Р 4553-2019 определены физико-механические показатели (ФМП) исследуемых резин, полученных при 155°C в течение 20 минут. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

Вулканизация по режиму, сокращенному на 10%, позволила значительно повысить прочность при растяжении только для образцов боковины, а уменьшение времени вулканизации на 30% показало положительный результат исключительно для беговой части протектора.



**Рисунок 1 – Зависимости условной прочности при растяжении ( $f_p$ ) от поглощенной дозы ( $\theta$ ) и режима вулканизации**

Следует отметить, что наиболее высокие значения прочности при растяжении для всех трех видов шинных резин были получены для образцов, свулканизованных по сокращенному на 20% режиму и обработанных ускоренными электронами в интервале поглощенных доз 25–30 кГр. Относительное удлинение при данных условиях незначительно возрастает для беговой протектора, а для двух других видов резин остается на уровне исходных значений. Установленные значения свидетельствуют о целесообразности применения обработки ионизирующим излучением в сочетании с укороченным режимом вулканизации для модификации свойств шинных резин.

Для оценки влияния поглощенной дозы ионизирующего излучения на структурные параметры образцов были установлены значения плотности вулканизационной сетки методом равновесного набухания в растворителе с последующим расчетом характеристик на основе уравнения Флори-Ренера. Результаты, полученные согласно данной методике, представлены в таблице 2.

При анализе данных, представленных в таблице 2, отмечено, что воздействие поглощенных доз 25-30 кГр позволяет повысить плотность вулканизационной сетки примерно на 15% для резин каркаса и беговой протектора и более, чем на 40% для образцов боковины.

**Таблица 2 – Плотность вулканизационной сетки исследуемых шинных резин, полученных по сокращенному на 20% режиму вулканизации**

Поглощенная доза, кГр	Плотность поперечного сшивания, $\times 10^4$ моль/см <sup>3</sup>		
	Каркас	Боковина	Протектор
0	29,8	17,51	24,2
15	32,87	25,04	27,58
25	33,51	25,69	28,05
30	32,33	25,61	27,21
40	31,15	26,84	30,14
50	31,78	27,94	28,9
60	32,6	24,92	30,55

Таким образом, применение комбинации радиационной обработки и сокращения режима тепловой вулканизации для производства эластомерных композиций, предназначенных для изготовления деталей шины, является перспективным направлением модификации их свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. – Москва: НППА «Истек», 2005. – 508 с.
2. Karmanova O. V., Tikhomirov S. G., Kayushnikov S. N., Shashok Z. S., Polevoy P. S. Obtaining and using of reclaimed butyl rubber with the use of ionizing radiation // Radiation Physics and Chemistry, 2019. – Vol. 159. – P. 154–158.
3. Ершов Б. Г. радиационные технологии: возможности, состояние и перспективы применения // Вестник РАН, 2013. – Т. 83, № 10. – С. 885–895.
4. Тихомиров С. Г., Карманова О.В., Битюков В.К., Маслов А.А. Программное обеспечение задачи определения оптимального времени вулканизации резиновых смесей // Вестник Воронежского государственного университета, 2018. – № 4. – С. 108–110.

А. С. Казакова, доц., канд. техн. наук;  
А. С. Москалев, доц., канд. техн. наук;  
О. В. Карманова, зав. кафедрой ТОСиПП, д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);  
Ж. С. Шашок, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНООБРАБОТКИ ОБЛУЧЕННЫХ РЕЗИН НА ИХ СВОЙСТВА**

Получение регенерата является широко распространенным способом переработки резиновых отходов. Регенерат представляет собой пластичный материал, который можно повторно использовать в резиновых смесях с последующей вулканизацией. Использование регенерата в составе резиновых смесей позволяет экономить каучук и другие ингредиенты, а также снижать себестоимость резиновых изделий. Особую актуальность имеет применение регенерата бутилкаучука ввиду высокой стоимости исходного полимера.

Получение регенерата является сложным физико-химическим процессом. Резины на основе бутилкаучука могут быть подвергнуты регенерации воздействием излучений высоких энергий, причем в этом случае для регенерации обязательно проводить предварительное тщательное измельчение резины [1].

Реализация процесса термомеханодеструкции в целях регенерации резин (особенно на основе насыщенных каучуков, к которым относится бутилкаучук) требует действия высоких температур и высоких скоростей сдвига. Для интенсификации и повышения глубины процессов разрушения межмолекулярных связей деструкцию полимерных материалов целесообразно проводить при воздействии нескольких физико-химических факторов [2].

В рамках данной работы осуществлен двухстадийный процесс получения бутилрегенерата при последовательном воздействии на полимерную матрицу следующих деформирующих факторов: ионизирующего излучения на первой стадии и механического напряжения при одновременном нагреве полимерного материала на второй стадии [3–4]. Разрыв молекулярных связей на данной стадии технологического процесса обусловлен возникновением термофлуктуаций и воздействием сдвиговых напряжений.

В качестве объектов исследования использовали отработанные диафрагмы форматоров-вулканизаторов на основе бутилкаучука. Диафрагму измельчали на дробильных вальцах Др 800 550/550 до получения крошки размерами около 15×15 мм. Далее крошку помещали в картонные короба и обрабатывали ионизирующим излучением при

поглощенных дозах 30–50 кГр на ускорителе электронов «Электроника У-003».

Анализ качества полученного регенерата включал: определение вязкости по Муни, оценку плотности сшивки, определение содержания гель-фракции. Вязкость по Муни образцов (ML 1+4 при 100°C) определяли согласно ГОСТР 54552–2011 на вискозиметре Муни MV 2000. Оценку плотности поперечных связей проводили методом равновесного набухания в толуоле. Содержание геля в образцах бутилрегенерата определяли методом золь-гель анализа [5].

После облучения крошки дальнейшую её обработку осуществляли в резиносмесителе РС-4,5 при 60 об/мин и температуре 65–85°C в течение 15 мин. Оценивали свойства регенерата в зависимости от дозы облучения (таблица 1).

**Таблица 1 – Влияние дозы излучения на свойства бутилрегенерата**

Средняя поглощенная доза, кГр	Вязкость ML 1+4 при 100°C	Гель-фракция, %	Плотность сшивки $\times 10^{-5}$ , моль/см <sup>3</sup>
33	169	90,5	1,11
45	133	90,1	1,0
46*	133	91,1	0,9

*Примечание.* \*Осуществляли двухстадийное облучение: I стадия – 33кГр; II стадия – дополнительное облучение до 46 кГр.

Плотность поперечных связей необлученных диафрагменных резин колеблется от  $3,7 \times 10^5$  моль/см<sup>3</sup> до  $4,0 \times 10^5$  моль/см<sup>3</sup> (в зависимости от дозы облучения).

Анализ результатов исследований пласто-эластических свойств регенерата показал, что при увеличении поглощенной дозы наблюдается снижение вязкости регенерата. Плотность поперечных связей бутилрегенерата значительно снижается по сравнению с необлученными диафрагменными резинами, но в зависимости от поглощенной дозы меняется незначительно. Содержание гель-фракции также высоко.

Исходя из высоких значений пласто-эластических свойств (более 100 усл. ед. по Муни) предложено на стадии механообработки регенерата вводить в его состав масло-мягчитель (7% масс.), в качестве которого использовали вазелиновое масло. Результаты изменения свойств регенерата в зависимости от дозы облучения и количества введенного масла-мягчителя представлены в таблице 2.

Согласно полученным данным, при введении мягчителя в бутилрегенерат наблюдается планомерное снижение всех показателей: вязкости по Муни, плотности поперечных связей и содержания геля в образцах. Отмечено более выраженное влияние на показатель вязкости по Муни. Высокое содержание геля в образцах указывает, по

нашему мнению, на необходимость доработки регенерата при более высоких температурах.

**Таблица 2 – Влияние дозы излучения на свойства бутилрегенерата при введении масла-мягчителя на стадии механообработки (время обработки 15 минут)**

Поглощенная доза, кГр	Вязкость ML 1+4 при 100°C	Гель-фракция, %	Плотность сшивки $\times 10^{-5}$ , моль/см <sup>3</sup>
33	73	85,5	0,67
45	64	89,2	0,70
46*	67	89,3	0,57

Таким образом, показано, что двухстадийной обработкой диафрагменных резин на основе бутилкаучука можно получать регенерат с удовлетворительными пласто-эластическими свойствами, обеспечивающими его дальнейшее применение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев А. Е. Вторичное использование резины / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, Н. Я. Овсянников. – М.: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2002. – 53 с.
2. Дроздовский В. Ф. Получение и применение бутилового, хлоропренового и бутадиеннитрильного регенератов / В. Ф. Дроздовский, В.В. Михайлова, В.Ф. Сазонов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2013. – 94 с.
3. Карманов А. В., Тихомиров Г. С., Зайцев С. А. Разработка технологии получения бутилрегенерата с прогнозируемыми свойствами // Сборник материалов китайско-российского конференции-конкурса инноваций и предпринимательства-2020 (юго-западный регион), Воронеж, 2021. – 108 с.
4. Research into Kinetics of Radiation Destruction of Elastomers / S. G. Tikhomirov, O. V. Karmanova, S. L. Podvalny [et al.] // Advanced Materials and Technologies. – 2018. – № 2. – P. 9–17.
5. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

О. В. Карманова, зав. кафедрой ТОСиПП, д-р техн. наук;  
А. А. Голякевич, асп.  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);  
А. В. Лешкевич, ст. преп., канд. техн. наук;  
Ж. С. Шашок, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
С. Н. Каюшников, нач. инж.-техн. центра, канд. техн. наук  
(ОАО «Белшина», г. Бобруйск)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО АКТИВАТОРА И УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ РАЗНЫХ КЛАССОВ**

Рецептуры резиновых смесей включают в себя большое количество ингредиентов – химических веществ различных классов, которые позволяют создавать резины с различными технологическими и эксплуатационными свойствами.

На сегодняшний день для резиновой промышленности разрабатываются системы полифункционального действия, позволяющие сократить количество компонентов в рецептурах, а также существенно снизить удельные энерго- и ресурсозатраты на всех этапах производства [1–2].

При вулканизации ненасыщенных каучуков применяется серно-ускорительные системы в состав которых входит оксид цинка и стеариновая кислота, выполняющие роль активатора и соактиватора вулканизации, обеспечивающие образование действительных агентов вулканизации и формирования в ходе сшивания каучука пространственной структуры с повышенной частотой вулканизационной сетки за счёт образования моно- и дисульфидных, а также углерод-углеродных связей [3].

В то же время, при производстве и эксплуатации автомобильных шин и резинотехнических изделий в окружающей среде происходит накопление соединений цинка, что оказывает негативное влияние на экосистему. На сегодняшний день невозможно полностью отказаться от оксида цинка или заменить его на экологически безопасные активаторы вулканизации без ухудшения физико-механических показателей резин. В этой связи особую актуальность приобретает задача снижения содержания соединений цинка в рецептурах резиновых смесей, в том числе за счёт создания комбинированных систем для вулканизации [4].

Целью работы явилось исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов, полученных с использованием вулканизирующих систем на основе комплексного активатора вулканизации и ускорителей вулканизации разных классов: тиазолы, сульфенамиды, тиурамы.

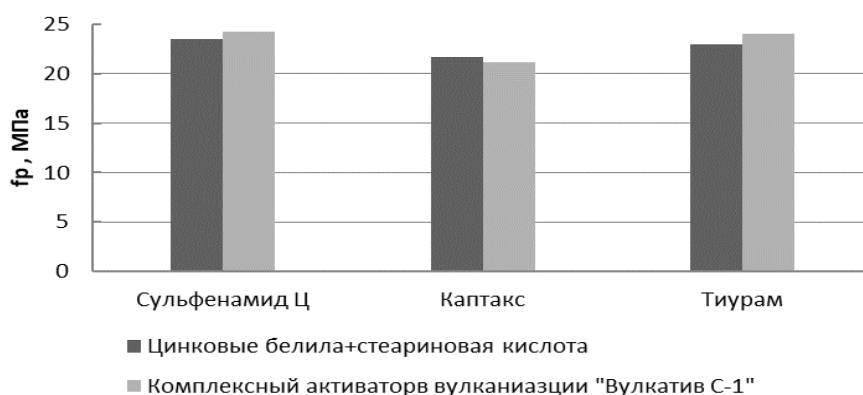
Комплексный активатор вулканизации представляет собой сплав оксида цинка и стеариновой кислоты на минеральном носителе, содержание соединений цинка в пересчете на оксид цинка в котором составляет 30% мас.

Изготовлены наполненные техническим углеродом марки П514 резиновые смеси на основе каучука СКИ-3. Вулканизирующая группа включала серу (2,0 мас. ч.), ускоритель вулканизации (1,5 мас. ч.). В качестве ускорителей использовали 2-меркаптобензтиазол (каптакс), N-циклогексил-бензотиазосульфен-амид-2 (Сульфенамид Ц), тетраметилтиурамдисульфид (Тиурам Д), в качестве активаторов вулканизации применяли цинковые белила марки БЦОМ и стеариновую кислоту или вместо цинковых белил и стеариновой кислоты – комплексный активатор вулканизации торговой марки «Вулкатив С-1» (производитель ООО «Совтех», г. Воронеж). Таким образом, эталонные образцы изготовлены на основе оксида цинка (5,0 мас.ч.) и стеариновой кислоты (1,0 мас. ч.), опытные образцы – на основе «Вулкатив С-1» (5,0 мас. ч.).

Резиновые смеси изготовлены в лабораторном резиносмесителе РС-0,1. Вулканизаты получены в прессе с электрообогревом при 143°C в течение 30 минут.

Исследованы вулканизационные характеристики резиновых смесей с помощью реометра MDR 2000, упруго-прочностные свойства резин на разрывной машине РМ-60 и параметры структурной сетки вулканизатов методом равновесного набухания в толуоле.

Показатели условной прочности представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Условная прочность при растяжении резин с разными ускорителями вулканизации и активаторами вулканизации: 1 – цинковые белила+стеариновая кислота; 2 – Вулкатив С-1**

Установлено, что физико-механические показатели (условное напряжение при удлинении на 300%, уловная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве) опытных резин с сульфенамидом Ц и тиурамом Д выше, чем у эталона, а у образцов с каптаксом – меньше на 0,6 МПа.

Сопоставительный анализ структурных параметров образцов сравнения и опытных резин показал, что при использовании комплексного активатора вулканизации в вулканизирующих системах с ускорителями разных классов обеспечивается близкий уровень плотности поперечного сшивания.

Таким образом, показано, что применение комплексного активатора вулканизации со сниженным до 30 % мас. содержанием оксида цинка в системах с ускорителями различных классов обеспечивает требуемые вулканизационные свойства резиновых смесей, не ухудшает упруго-прочностных показателей резин, при этом тип ускорителя оказывает на плотность вулканизационной сетки резин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пучков А. Ф., Каблов В. Ф., Талби Е. В., Туренко С. В. Производственный опыт использования диспрактола I – диспергатора и активатора на основе комплексного соединения цинка // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 25–28.
2. Создание активирующих 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.
3. Шершнева В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31–36.
4. Опыт применения активаторов вулканизации с пониженным содержанием цинка в рецептурах шин и РТИ / О. В. Карманова, С.Г. Тихомиров, А. А. Голякевич, А. В. Ронжин // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: доклады XXVIII научно-практической конференции, Москва, 22–26 мая 2023 года. – Москва: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП», 2023. – С. 77–80.



А. В. Фирсова, зав. лабораторией, канд. техн. наук;  
Е. Л. Полухин, вед. науч. сотр., канд. хим. наук;  
В. В. Бердников, асп.;

А. Ю. Василевская, науч. сотр.;

Е. Ю. Брызгунова, науч. сотр.;  
(Воронежский филиал ФГБУ «НИИСК»,  
г. Воронеж, Российская Федерация);

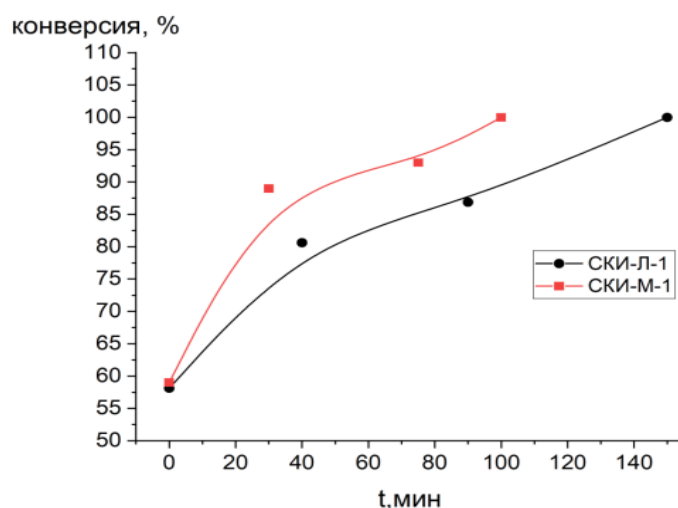
О. В. Карманова, зав. кафедрой ТОСиПП, д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

## **НАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИИЗОПРЕНА**

В настоящее время актуален вопрос о замене натурального каучука синтетическим. В этой области продолжают исследования и разработки различных направлений для решения данной проблемы. Одним из способов решения данной задачи является модификация (за счет каталитических комплексов, координирующих полимер в определенную структуру) и функционализация (за счет присоединения функционализирующего агента к полимерной цепи) каучука на стадии синтеза [1–4]. Также не менее перспективным считается направление, связанное с исследованием рецептурных решений по химической и физической модификации синтетического изопренового каучука (СКИ) в процессах смешения и вулканизации [3–4].

Целью данного исследования является получение и исследование физико-механических свойств наполненного композиционного материала, состоящего из стереорегулярного полиизопрена, полученного на основе металл-алкоголятных систем, и канифоли, а также комплексной соли на основе кислот канифоли. Для осуществления заданной цели проводились исследования в лабораторных условиях и на пилотной установке опытного завода Воронежского филиала ФГБУ «НИИСК». Синтетический стереорегулярный изопреновый каучук получен анионной полимеризацией изопрена в среде инертного растворителя с использованием каталитической системы, состоящей из литийорганического инициатора и модификатора.

Модификатор представляет собой смесь натрия, калий, барий, кальциевых алкоголятов аминоспирта и эфироспирта (М-1) путем последовательной их подачи в реакционную массу. Полученные образцы достигали 100% конверсии мономеров, достигнуто статистическое распределение звеньев в полимерной цепи. Из данных, представленных на рисунке 1 следует, что конверсия, близкая к 100% для СКИ-М (М-модифицированный) достигается за более короткое время, чем для СКИ-Л (Л-литиевый).



**Рисунок 1 – Кинетика полимеризации**

Установлено, что использование модификатора в составе иницирующей системы подавляет нежелательный процесс гелеобразования, а также открывает возможность получения полиизопрена в широком диапазоне молекулярных масс, что подтверждается значениями характеристической вязкости (от 2,0 и выше) и вязкости по Муни соответственно (при 100°С от 44 до 88).

На сегодняшний день одним из широко применяемых способов модификации изопренового каучука является добавление в него различных наполнителей, способных улучшить его технологические и физико-механические свойства [4]. В данной работе изучено влияние модификации каучуков СКИ-М на эксплуатационные характеристики, реализуемой путем жидкофазного наполнения каучуков диспрактолом КС БП (ООО «Эластохим») и сосновой канифолью.

Для реализации настоящего исследования по завершении процесса сополимеризации раствор полученного СКИ-М, массовая доля полимера в котором составляла 14%, разделили на три части. Первую часть раствора (СКИ-МД) наполнили диспрактолом, представляющим собой сложную комплексную соль, полученную при взаимодействии оксида цинка с кислотами канифоли (в количестве 0,5% масс. на массу чистого полимера), вторую часть (СКИ-МК) наполнили канифолью (в количестве 0,5% масс. на массу чистого полимера), третью часть использовали в качестве образца сравнения (СКИ-М1), затем каучуки СКИ-М были выделены из растворов методом водной дегазации и высушены на лабораторных вальцах.

Проведены физико-механические испытания опытных каучуков, резиновых смесей и вулканизатов на их основе. Результаты испытаний приведены в таблице.

**Таблица – Физико-механические свойства резиновых смесей  
и вулканизатов на основе каучуков СКИ-М**

Наименование показателей	Значение показателя		
	СКИ-М1	СКИ-МД	СКИ-МК
<i>Физико-механические свойства резиновых смесей</i>			
Когезионная прочность, МПа	0,16	0,24	0,13
<i>Физико-механические характеристики вулканизатов</i>			
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	9,6	9,1	15,3
Условная прочность при растяжении, МПа	318	277	303
Относительное удлинение при разрыве, %	618	600	625
Относительное остаточное удлинение, %	33	30	31,5
Сопротивление многократному растяжению при 100% деформации, тыс. циклов	97	120	391

Как видно из результатов, приведенных в таблице, при наполнении каучука СКИ-М диспрактолом, его когезионная прочность возрастает в 1,7 раза, что связано с наличием функциональных групп, входящих в состав диспрактола КС БП. В случае наполнения каучука канифолью, наблюдается четырехкратное увеличение показателя сопротивления многократному растяжению при 100% деформации при сохранении физико-механических характеристик вулканизата в сравнении с ненаполненным образцом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Глуховской В. С., Папков В. Н., Бердников В. В., Фирсова А. В., Комаров Е. В., Земский Д. Н. Структурные аспекты анионной полимеризации изопрена в присутствии металл-алкоголятных систем // Промышленное производство и использование эластомеров. Москва, 2020. – № 3–4. – С. 14–19.
2. Patent US 6025450Amine containing polymers and products therefrom. Appl. No.: 09/112,913. Date of Patent: Feb. 15, 2000.
3. Ахметов И. Г., Васильев В. А., Насыров И. Ш., Агзамов Р. З. Химическая модификация изопренового каучука // Каучук и резина. Москва, 2023. – Т. 82, № 3. – С. 130–139.
4. Минченков Н. Д. Модификация синтетического каучука и математический метод определения оптимального содержания присадок // Вестник молодого ученого УГНТУ. Уфа, 2022. – № 4 (20). – С. 39–51.

О. В. Боголепова, асп.;  
В. А. Седых, проф., канд. техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);  
Е. А. Гринфельд, зав. лабораторией, канд. хим. наук  
(Воронежский филиал ФГБУ «НИИСК», г. Воронеж, Российская федерация)

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

В настоящее время латексы занимают одно из ведущих мест среди полимерных материалов по широте их применения в различных отраслях Российской промышленности. На основе латексов выпускают высотные радиозондовые оболочки, эластичные резиновые нити, изделия медицинского и санитарно-гигиенического назначения. Важное экономическое и социальное значение имеет производство из латексов средств индивидуальной защиты, большую часть которых составляют защитные перчатки и рукавицы.

Одной из важнейших задач, стоящих перед отечественной промышленностью, является выпуск хлорсодержащих латексов, качество которых соответствовало бы мировым стандартам. В условиях существующей сырьевой базы страны актуально получение новых сополимеров винилиденхлорида – хлорсодержащего мономера, имеющего в своем составе 73% хлора [1–3]. В связи с вышеизложенным, целью работы являлось изучение кинетических закономерностей синтеза сополимеров винилиденхлорида с другими мономерами винилового и диенового рядов.

Для получения латекса, полимер которого будет обладать высоким сопротивлением разрыву, огнестойкостью, бензوماстостойкостью, теплостойкостью, стойкостью к действию кислорода, выбраны мономеры, содержащего в своем составе атомы хлора, карбоксильные и нитрильные группы: бутадиен ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), нитрил акриловой кислоты ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ ), метакриловая кислота ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ) и винилиденхлорид ( $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ).

Иницированную радикальную периодическую сополимеризацию проводили в кислой среде в присутствии окислительно-восстановительной системы до конверсии мономеров 50–55% в 1-м и до 95–99% во 2-м периоде. Синтез сополимеров осуществляли в полимеризаторах объемом 20 и 60 л оборудованных приспособлениями варьирования скорости движения мешалки, охлаждения и нагрева реакционной смеси.

В полимеризаторы последовательно вводили водную фазу, со всеми водорастворимыми компонентами, затем мономерную шихту,

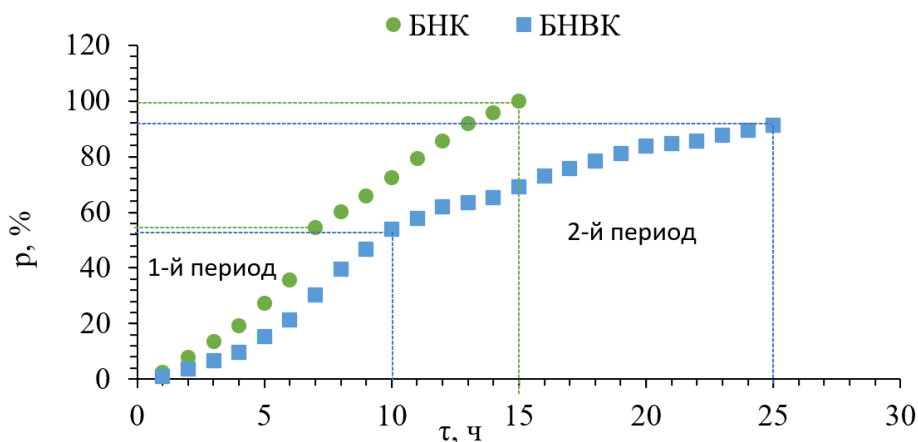
состоящую из акрилонитрила (НАК), метакриловой кислоты (МАК), бутадиена и, в случае четверного сополимера, винилиденхлорида. Регулирование молекулярной массы осуществляли дробной подачей трет-додecilмеркаптана (ТДМ). Температуру начала реакции выдерживали в пределах 15–30°C. Степень сополимеризации мономеров определяли гравиметрическим методом. Удаление непрореагировавших мономеров проводили отгонкой острым водяным паром.

Приведены результаты синтеза четверного сополимера (БНВК) в сравнении с синтезом тройного сополимера без винилиденхлорида (БНК). Данные латексы имели высокую механическую стабильность, маловязки при относительно высокой концентрации сухого вещества (таблица 1).

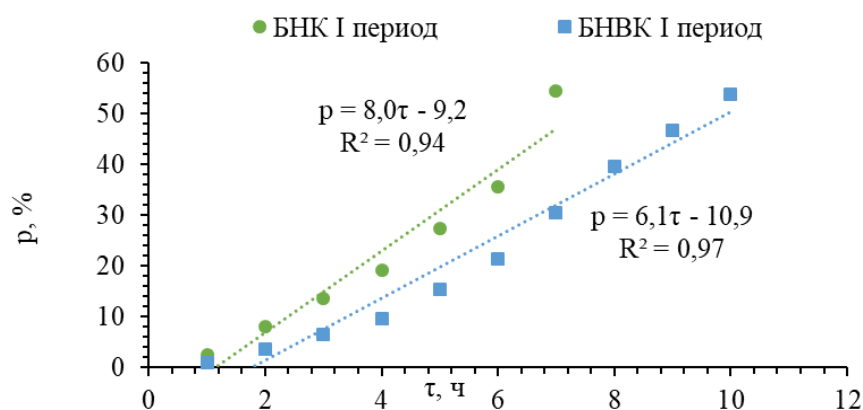
**Таблица 1 – Коллоидно-химические и технологические свойства латексов**

Показатели	БНК	БНВК
<i>латекс</i>		
Массовая доля сухого вещества, %, не менее	46,5	41,9
Поверхностное натяжение, мН/м	41,2	39,1
pH	7,4	7,8
Диаметр частиц, нм	106,2	106,4
<i>полимер латекс</i>		
Эластичность сырого геля, %	1600	1600
Жесткость по Дефо, Н	1850	1650
Вязкость по Муни, МБ (1+4) 100 °С, усл. ед.	100	64

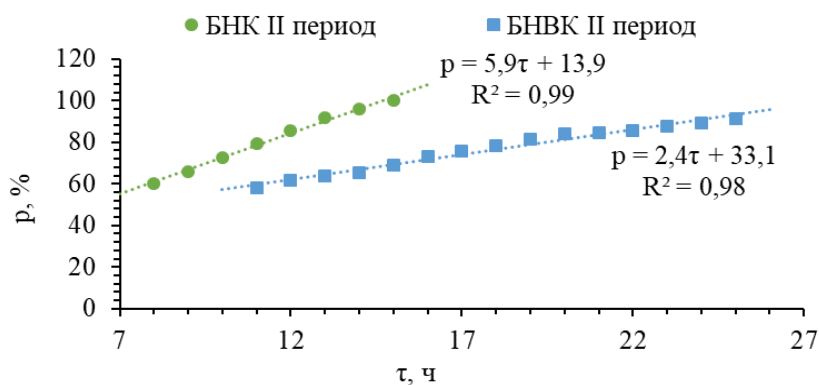
На рисунках 1–3 приведены кривые кинетики роста степени превращения мономеров ( $p$ , %). Линеаризация кинетических кривых по периодам – до (50–55% степени превращения мономеров) и после подачи второй порции ТДМ позволила установить коэффициенты уравнений регрессии (таблица 2) в начальной и завершающей стадии полимеризации.



**Рисунок 1 – Влияние присутствия винилиденхлорида на кинетику сополимеризации с бутадиеном, НАК и МАК**



**Рисунок 2 – Влияние присутствия винилиденхлорида на кинетику сополимеризации с бутадиеном, НАК и МАК в I периоде процесса**



**Рисунок 3 – Влияние присутствия винилиденхлорида на кинетику сополимеризации с бутадиеном, НАК и МАК во II периоде процесса**

**Таблица 2 – Влияние присутствия винилиденхлорида на коэффициент скорости ( $a_i$ ) и уровня ( $b_i$ ) изменения конверсии сополимеризации с бутадиеном, НАК и МАК**

Латекс	Коэффициенты уравнений регрессии $p = a_i\tau + b_i$			
	1-й период (до $p = 50-55\%$ ) ( $R^2 \approx 0,94-0,97$ )		2-й период ( $p$ от $50 \pm 5\%$ до $95-99\%$ ) ( $R^2 \approx 0,98-0,99$ )	
	$a_1, \text{ч}^{-1}$	$b_1, \%$	$a_2, \text{ч}^{-1}$	$b_2, \%$
БНК	8,01	-9,2	5,9	13,9
БНКВ	6,13	-10,9	2,4	33,1

Установлено, что частичное замещение бутадиена 4-м мономером – винилиденхлоридом снижает скорость процесса сополимеризации при постоянной концентрации инициатора 1-м периоде с 8,0 до 6,1 ч<sup>-1</sup>, а 2-м периоде с 5,9 до 2,4 ч<sup>-1</sup> и увеличивает время завершения полимеризации почти в 2 раза.

Показано, что скорость сополимеризации НАК, МАК и бутадиена при частичном замещении последнего винилиденхлоридом значительно падает и во 2-м периоде в результате снижения диффузии мо-

номеров к активным центрам роста полимерной цепи за счет повышения вязкости эмульсионной системы и исчерпанию более активных мономеров (акрилонитрила, бутадиена).

С целью предотвращения замедления полимеризации и достижения более глубокой степени конверсии при частичном замещении бутадиена винилиденхлоридом целесообразно повышение температуры, дробное введение более активных мономеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боголепова О. В. Выбор методов оценки свойств латексов при изготовлении медицинских перчаток / О. В. Боголепова, В. А. Седых, Е. А. Гринфельд // Технология органических веществ: материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). – Минск: БГТУ, 2022. – С. 191–193.

2. Боголепова О. В. Синтез латексов для изготовления мажорских медицинских изделий / О. В. Боголепова, С. С. Черненко // Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки: сборник материалов Всероссийской молодежной конференции. – Саратов: СГТУ им. Гагарина Ю.А., 2022. – С. 24–27.

3. Гринфельд Е. А. Разработка технологии производства пленкообразующих синтетических и искусственных латексов / Е. А. Гринфельд, О. В. Боголепова, А. П. Один // Каучук и резина. – 2023. – Т. 82, № 5. – С. 236–240.

УДК 678.746.222

Е. Д. Хлабыстов, науч. сотр.; А. И. Семеняченко, науч. сотр.;  
Е. С. Пичугина, науч. сотр.; Е. И. Антман, ст. науч. сотр.;  
Е. Л. Полухин, вед. науч. сотр., канд. хим. наук  
(Воронежский филиал ФГБУ «НИИСК», г. Воронеж, Российская федерация);  
В. А. Седых, проф., канд. техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

### **АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЛКОГОЛЯТОВ**

Одним из наиболее распространённых полимерных материалов является полистирол, применяемый в различных областях промышленности: от детских игрушек до авиастроения и медицины. В 2022 году российскими предприятиями было выпущено 578990 т полимеров стирола в первичных формах, что на 7,5% выше по сравнению с результатами 2021 года.

Синтез полистирола может осуществляться несколькими спосо-

бами, среди которых широкое применение получили эмульсионный, суспензионный и блочный [1]. Все эти методы осуществляются посредством радикального механизма, однако стирол способен вступать в реакцию ионной полимеризации. Наиболее интересен способ получения с использованием в качестве инициатора металлоорганических соединений, чаще всего *n*-бутиллития (LiBu). Хотя в промышленности значение анионной полимеризации стирола не столь велико, как радикальной, отметим три аспекта, имеющих важное значение:

1. В результате процесса анионной полимеризации образуется полистирол с узким молекулярно-массовым распределением. Эти полимеры используются для калибровки различных приборов, в исследованиях реологических и механических свойств;

2. Методом анионной полимеризации получают изотактическую структуру полистирола;

3. Этим методом получают регулярные блок-сополимеры стирола, имеющие важное техническое значение [2].

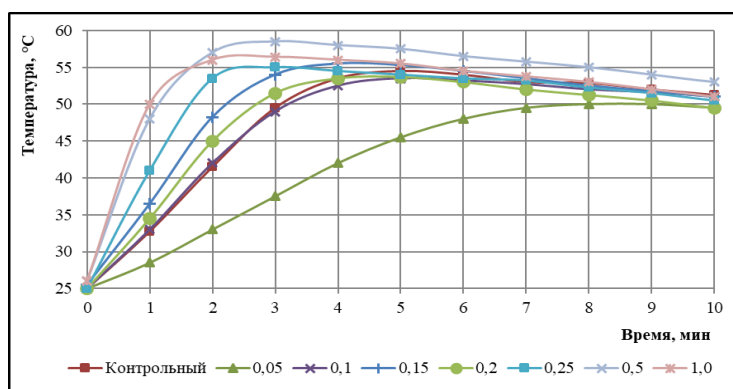
Со второй половины прошлого столетия активно изучаются и разрабатываются технологии синтеза с участием алкиллитиевых инициаторов и затем комбинированных каталитических систем, включающих сочетание алкильных соединений щелочного и/или щелочноземельного металла с алкоксидами щелочных металлов и/или электронно-донорных соединений аминного, эфирного типа и др. [3, 4].

Данная работа посвящена исследованию влияния смешанных алкоголятов щелочных и щелочноземельных металлов (K, Na, Ca) на процесс анионной полимеризации стирола в алифатическом растворителе под действием *n*-бутиллития. В качестве алкоголята применялся модификатор М-5К (Mod), производимый в Воронежском филиале ФГБУ НИИСК, и в данный момент, применяемый в производстве растворных синтетических каучуков. Модификатор представляет собой смешанные лапроматы-этилкарбитолаты калия, содержащие натрий и кальций.

Сырье для проведения экспериментов проходило тщательную подготовку и очистку путём дистилляции и осушки свежепрокаленной окисью алюминия для удаления следов влаги. Полимеризацию проводили в колбе объёмом 500 см<sup>3</sup>, оснащённой термометром и опуском с краном, в инертной среде осушенного азота. Перемешивание реакционной среды осуществлялось с помощью магнитной мешалки. В состав шихты входили смешанный растворитель, состоящий из 75% масс. циклогексана и 25% масс. нефраса, стирол и тетрагидрофуран (ТГФ). Концентрацию шихты выдерживали – 10% масс. Компоненты в колбу вводили в следующем порядке: шихта, модификатор и *n*-бутиллитий. Модификатор и инициатор подавали из сосудов Шленка в токе осушенного азота.

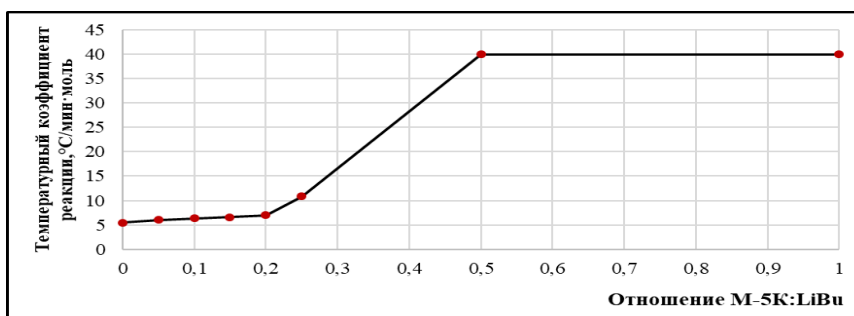


Введение инициатора осуществляли при температуре 25°C. Достоверность результатов обеспечивали путем проведения параллельных опытов. Фиксацию температуры осуществляли каждую минуту, отбор проб – каждые пять минут. На рисунке 1 представлены графики кинетик роста температур в ходе эксперимента, характеризующие синтез полистирола, в присутствии модификатора в соотношении 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5; 1,0 к подаваемому LiBu в пересчете на литий. Контрольный опыт проводили без модификатора в присутствии ТГФ (мольное соотношение 1:1 к бутиллитию).



**Рисунок 1 – Влияние отношения Mod : LiBu на кинетику синтеза полистирола**

В процессе полимеризации наблюдали выпадение полистирола из раствора, особенно активно проходившее при соотношении модификатора менее 0,1 к LiBu. Обычно такое явление наблюдалось при снижении температуры полимеризата ниже 35°C. Это явление говорит о низкой растворимости активных макромолекул в выбранной смеси растворителей, что вероятно возникает в результате ассоциации множества противоионов вокруг донорных групп модификатора в условиях его недостатка.



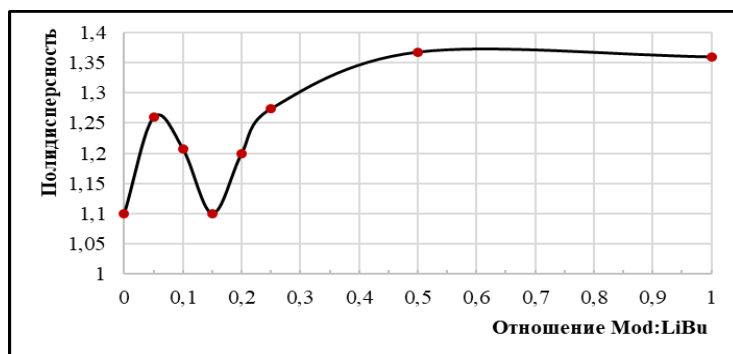
**Рисунок 2 – Зависимость температурного коэффициента полимеризации стирола от отношения Mod : LiBu с учётом концентрации АЦ**

Для получения более информативной картины провели преобразование данных кинетик (рисунок 2). За показатели температурного коэффициента брали тангенс угла наклона кривых рисунка 1 на

начальной стадии процесса. В данном случае (рисунок 2) учитывалась концентрация активных центров (АЦ), рассчитанная исходя из полученной молекулярной массы полистирола.

На графике прослеживается незначительное увеличение температурного коэффициента полимеризации при отношении модификатора вплоть до 0,25 моль к 1 моль АЦ. При дальнейшем увеличении отношения Mod : LiBu наблюдался его резкий рост. Введение более 0,5 моль модификатора уже не оказывало влияния на кинетику роста температурного коэффициента полимеризации.

Исследование полидисперсности получаемого полистирола осуществляли методом гелепроникающей хроматографии. На основании данных, представленных на рисунке 3, установлено, что оптимальным отношением модификатора является 0,15 моль на 1 моль н-бутиллития.



**Рисунок 3 – Зависимость полидисперсности полистирола от отношения Mod : LiBu**

Полученный полистирол сохраняет свою активность в течение длительного времени и может быть использован для получения блок-сополимеров. При этом модификатор будет оказывать влияние и на эластомерный блок, давая возможность регулировать его микроструктуру.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Егорова Е. И., Коптенармусов В. Б. Основы технологии полистирольных пластиков. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. – 275 с.
2. Маркин А. Я. Полистирол. Физико-механические основы получения и переработки. – Москва, 1975. – 288 с.
3. Арест-Якубович А. А. Анионная полимеризация углеводородных мономеров под действием новых инициаторов на основе щелочноземельных и щелочных металлов: Дис. докт. хим. наук. Москва, 1981. – 231 с.
4. Аксёнов В. И. О влиянии природы компонентов анионных каталитических систем на синтез, свойства различных эластомеров и возможности проведения химической модификации // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2018. – № 3. – С. 3–15.

Л. А. Власова, доц., канд. техн. наук;  
С. С. Никулин, проф., д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);  
В. А. Ревина, инж. (Воронежский филиал ФГБУ «НИИСК»,  
г. Воронеж, Российская Федерация)

## **ПРИМЕНЕНИЕ КВАСЦОВ КАК КОАГУЛЯНТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ**

Производству синтетических полимеров в настоящее время во всем мире уделяется большое внимание. Полимеры как исходный материал находят широкое применение во всех промышленных отраслях, сельском хозяйстве, промышленном и гражданском строительстве и др. [1–3]. Производство полимерных материалов непрерывно совершенствуется. Внедряются новые технологии, приборы и оборудование, иницирующие и каталитические системы и др. Однако внедрение новых разработок не позволяет в полной мере решить многие вопросы, возникающие при изготовлении полимерных материалов.

Изготовление каучуков методом эмульсионной полимеризации производится в ряде стран и до настоящего времени, в том числе и в России. Бутадиен-стирольные каучуки относятся к каучукам общего назначения и отличаются уникальными технологическими характеристиками, что придает им повышенный спрос во всем мире [1–3].

Для выделения каучуков из латекса широко используются катионные полиэлектролиты [4] такие как ВПК-402, суперфлоки и др., обеспечивающие снижение расхода коагулянта до 2,0–3,0 кг/т каучука. Однако недостатком данных коагулянтов является высокая стоимость, дефицитность, а также проблематичность их использования на некоторых действующих предприятиях [5]. Поэтому такой традиционный коагулирующий агент как хлорид натрия продолжают использовать в технологии производства эмульсионных каучуков [3].

Хлорид натрия, а также некоторые другие соли металлов обладают доступностью, невысокой стоимостью. Однако в последние годы применению солей металлов в технологии производства эмульсионных каучуков должного внимания не уделяется. Практически полностью отсутствуют сведения по применению двойных, смешанных и комплексных солей в производстве эмульсионных каучуков. В тоже время, в отходах ряда промышленных производств в сбрасываемых сточных водах содержатся не индивидуальные соли, а, как правило, смеси солей. Доминирующим в их составах является присутствие двух, трех солей. Они могут служить исходным сырьем для пригото-

ления коагулирующих агентов.

Цель работы – исследование возможности применения в технологии производства эмульсионных каучуков двойных солей (квасцы).

Квасцы используются в целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, для дубления кожи, при изготовлении огнестойких тканей, применяются как флокулянты для осветления жидкостей, для очистки воды, в медицине, в косметологии [6, 7]. Производятся в центральной части Российской Федерации, поэтому доступны потребителю.

Квасцы представляют интерес для производства, так как являются двойными сернокислыми солями, в которых содержатся ионы вводимого коагулянта, несущие разные заряды. Согласно эмпирическому правилу Шульце - Гарди, значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трехвалентных ионов можно записать как 1 : 11 : 729 [8].

В качестве представителей квасцов были выбраны следующие соединения: алюмокалиевые, хромокалиевые, алюмоаммонийные, железоаммонийные. Кроме того, в ходе эксперимента регулировали фактор теплового воздействия на процесс коагуляции.

Технологию коагуляции отработывали на бутадиен-стирольном латексе СКС-30АРК, имеющим следующие показатели: сухой остаток – 21,9 % мас.; поверхностное натяжение – 59,5 мН/м; рН латекса – 9,5.

Эксперимент в лабораторных условиях был проведён по методике, представленной в работе [9]. Для его осуществления использовали перемешивающее устройство и термостат в целях поддержания необходимого температурного режима коагуляции.

Латекс вносили в ёмкость и термостатировали в течение 15–20 минут до достижения заданной температуры (1–2, 20 и 60°C). После добавления коагулянта систему гомогенизировали 2–3 минуты, после чего добавлялся подкисляющий агент – раствор серной кислоты с концентрацией 2,0 % мас. из расчёта 15 кг/т каучука. Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически. Полученную крошку отделяли от водной фазы (серума), промывали теплой водой, отжимали и помещали в сушильную камеру для удаления остатков воды при температуре 80–85°C.

Квасцы являются двойными солями. Их объединяет наличие общего сульфат-иона  $SO_4^{2-}$ . В качестве катионов включают в свой состав ионы ряда щелочных металлов (ион аммония  $NH_4^+$ ) в паре с ионом трёхвалентного металла ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ).

По экономическим расчётам использование квасцов в качестве коагулирующих агентов снижает расход солевого компонента примерно в 4 раза по сравнению с использованием хлорида натрия.

Наименьший расход коагулянтов проявился при пониженных температурах, не превышающих 20°C. Наилучший результат показали хромкалиевые (1 кг/т каучука), алюмоаммонийные (5 кг/т каучука), железоаммонийные квасцы (5 кг/т каучука). Наибольший расход квасцов отмечен при высокотемпературных условиях проведения процесса агрегации латексных глобул. При температуре 60°C расход железоаммонийных и алюмокалиевых квасцов достигал 40 кг/т и 50 кг/т каучука соответственно.

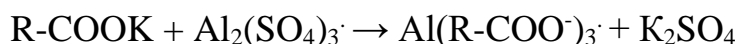
Также в ходе эксперимента отмечена интересная особенность в поведении железоаммонийных квасцов. При их дозировке 60 кг/т каучука не требуется применение подкисляющего агента.

Квасцы при растворении образуют раствор с сильноокислой реакцией и большим количеством ионов, включая катионы гидроксония (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> и его гидраты в воде. В водном растворе подвергаются диссоциации на отдельные ионы, составляющие их. Данный процесс на примере алюмокалиевых квасцов протекает по схеме:



Таким образом, в водном растворе присутствуют два типа солей – сульфат калия и сульфат алюминия.

Сульфат калия будет выполнять функцию солевого компонента и способствовать протеканию коагуляционного процесса по концентрационному механизму [10]. Сульфат алюминия будет взаимодействовать с мылами высших карбоновых кислот – защитным слоем латексных глобул, с образованием ионно-солевого комплекса, обладающего малой диссоциирующей способностью по схеме :



Образующийся сульфат калия будет усиливать протекание коагуляционного процесса по концентрационному механизму.

Таким образом, квасцы, как коагулирующие агенты, могут быть использованы в технологическом процессе выделения каучуков из латекса. По полученным результатам можно сделать следующие выводы:

- двойные соли являются перспективными коагулянтами при производстве синтетических каучуков;
- минимальный расход их (1–5 кг/т каучука) достигается при проведении процесса коагуляции при пониженных температурах – 1–2°C;
- повышение температуры до 60°C приводит к возрастанию расхода солевого коагулянта до 50 кг/т каучука;
- использование железоаммонийных и алюмокалиевых квасцов

в дозировке 60 кг/т каучука позволяет исключить в технологии выделения каучуков из латексов подкисляющий агент;

– имеется возможность использования в технологических процессах водные стоки промышленных производств, включающие в свой состав смеси из неорганических солей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Папков В. Н., Ривин Э. М., Блинов Е. В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. – Воронеж: ВГУИТ, 2015. – 315 с.

2. Коренев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. – М.: Истек, 2009. – 504 с.

3. 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.

4. Вережников В. Н., Никулин С. С. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов // Химическая промышленность сегодня. – 2004. – № 11. – С. 26–37.

5. Мисин В. М., Дюмаев К. М., Никулин С. С. Коагуляция промышленных эмульсионных каучуков в России полимерными четвертичными солями // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 1. – С. 97–109.

6. Большой энциклопедический словарь / И. Л. Кнунянц. – М.: Большая российская энциклопедия. – 1998. – 790 с.

7. Адамян В. Л. Развитие потенциала использования алюмокалиевых квасцов / В. Л. Адамян, Е. С. Андреева, Г. А. Сергеева // Естественные и технические науки. – 2019. – № 10. – С. 44–46.

8. Клындюк А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А. И. Клындюк. – Минск: БГТУ, 2011. – 317 с.

9. Практикум по коллоидной химии латексов / Т. Н. Пояркова [и др.]. – М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2011. – 124 с.

10. Нейман Р. Э. Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – 362 с.

В. М. Болотов, проф., д-р техн. наук;  
М. В. Рубцов, асп.;  
В. А. Седых, проф., канд. техн. наук;  
Л. Н. Студеникина, доц., канд. техн. наук;  
П. Н. Саввин, доц., канд. техн. наук;  
Е. В. Комарова, доц., канд. техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

## **ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЛАВОНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКСИДАНТОВ КАУЧУКОВ**

В настоящее время в фармацевтической промышленности широко используются продукты растительного и животного происхождения в качестве ингредиентов различного назначения, в том числе биологически активные соединения, извлекаемые из природного сырья. Процесс старения полимеров является одним из важнейших факторов, определяющих эксплуатационные свойства и срок службы высокомолекулярных соединений [1].

В настоящее время полимеры широко используются не только во многих отраслях промышленности, но и в медицине в тех направлениях, где полимерные изделия имеют непосредственный контакт с организмом человека (урологические резинотехнические изделия, различные протезы и другая продукция).

Для защиты полимеров от старения обычно используют синтетические фенольные соединения, ароматические амины и некоторые другие вещества отдельно или в виде композиций различного состава. Необходимо отметить, что большинство используемых антиоксидантов являются вредными для человека веществами.

Нами проводятся исследования по возможности применения безвредных для организма человека природных фенольных соединений растительного сырья в качестве антиоксидантов полимерных материалов медицинского назначения.

В растительном мире широко распространены полифенолы в виде флавоноидов-флавонолов и антоцианов. В природе молекулы этих веществ состоят из двух фрагментов: гидрофобного полифенольного агликона и гидрофильного углеводного радикала, связанного с агликоном гликозидной связью.

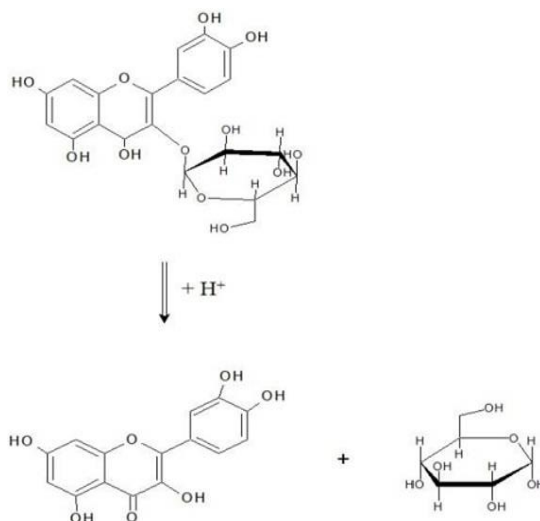
Высокие гидрофильные свойства природных флавоноидов не позволяют использовать эти соединения в качестве добавок к гидрофобным полимерным материалам для увеличения их антиоксидантной стабильности.

Анализ химического строения и расчет гидрофильно-гидрофобных свойств молекул гликозидированной структуры и агли-

кона по величине расчетного коэффициента межфазного распределения (ClogP) полифенолов различного строения в системе бутанол-вода показывает более высокие гидрофобные свойства флавоноид-агликонов по сравнению с природной гликозидированной структурой.

Например, кверцетин-3-глюкозид имеет ClogP = -1,36, агликон 1,50. Гидролиз гликозидной связи природных гидрофильных флавоноидов (ClogP < 0,5 и даже отрицательные значения) позволяет получать агликоны антоцианов и флавонолов в виде более гидрофобных соединений (ClogP > 1).

Разработанный способ получения гидрофобных флавоноидных антиоксидантов из растительного сырья предусматривает экстрагирование природных флавоноидов, концентрирование экстракта и проведение процесса гидролиза гликозидной связи флавоноидов нагреванием реакционной смеси в присутствии каталитического количества концентрированной ортофосфорной кислоты при нагревании (рисунок 1) [2].



**Рисунок 1 – Процесс гидролиза гликозидной связи флавоноидов**

Флавоноид-агликоны представляют собой порошки от шоколадно-коричневого (для антоцианидинов) до темно-коричневого (для флавонолов) цвета, не растворимые в воде и хорошо растворяющиеся в низших спиртах и кетонах.

Исследования влияния модифицированных природных флавоноидов на процесс окислительного старения полимеров под действием температуры и УФ-облучения в присутствии кислорода воздуха изучали на примере бутадиен-нитрильного каучука.

Для улучшения гомогенизации и дальнейшей обработки перед смешением полимерной массы и сыпучих модифицированных гидрофобных флавоноидов оба компонента растворяли в метилэтилкетоне. Далее растворенный полимер разделили на три равные части, в две из



которых добавили раствор флавонолов и антоцианов соответственно. Растворы флавонолов и антоцианов готовили по вышеописанной методике. Полученные образцы полимеров с биологически активными соединениями и без них разлили в чашки Петри и оставили до полного испарения растворителя для получения пленки полимера. Полученные пленки разрезали на полоски шириной 10 мм для проведения дальнейших исследований.

Часть образцов из каждой серии принудительно состарили в термостате в присутствии кислорода воздуха при температуре 105°C в течение 46 ч., изогнув полоску в петлю, тем самым создав напряжение вместе изгиба для ускорения процесса старения. Другую часть образцов поместили под УФ-лампу марки RU919 (мод. UV-9W 365 нм) и в присутствии кислорода воздуха подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 56 ч.

Для оценки прочностных показателей из пленок вырезали лопатки и подвергали испытаниям на разрывной машине РМ-50 по ГОСТ 11262-2017. Численные значения показателей прочности и относительного удлинения при разрыве представлены в таблице.

**Таблица – Значения прочности и относительного удлинения при растяжении образцов**

Наименования образцов и условия окисления	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, (%)
Исходный каучук без обработки	0,43	788
Исходный каучук с термообработкой	0,38	842
Каучук с добавкой антоциан-агликона с термообработкой	0,44	852
Каучук с добавкой флавонол-агликона с термообработкой	0,51	849
Исходный каучук с воздействием УФ	0,50	809
Каучук с добавкой антоциан-агликона с воздействием УФ	0,49	693
Каучук с добавкой флавонол-агликона с воздействием УФ	0,54	1311

Проведенными исследованиями показано проявление антиоксидантных свойств флавоноидов в составе бутадиен-нитрильного каучука на процесс термоокисления и фотостарения полимера в присутствии кислорода воздуха.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко – М.: Наука, 1988. – 368 с.
2. Патент № 2733411 (РФ). Способ получения гидрофобных флавоноидных и антоциановых соединений из флавоноидсодержащего растительного сырья / В. М. Болотов, Е. В. Комарова, П. Н. Саввин // БИ 2020, № 28. – С. 6.

Е. В. Чурилина, доц., канд. хим. наук;  
С. С. Никулин, проф., д-р техн. наук;  
Г. В. Шаталов, проф., д-р хим. наук  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ КОАГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N- ДИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДА В ПРОЦЕССАХ ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКОВ РАЗНЫХ МАРОК**

Развитию промышленности по производству синтетических каучуков способствует возрастающий спрос на шинную и резинотехническую продукцию. В шинной промышленности традиционно используются эмульсионные каучуки, рынок которых остается наиболее емким [1]. При этом современная промышленность синтетического каучука оказывает отрицательное влияние на окружающую среду и является потребителем колоссального количества невозобновляемого природного сырья. При производстве эмульсионных каучуков основные отходы получаются на стадии их выделения [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. Среди полимерных коагулянтов особое внимание уделяется полимерам на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (ДАДМАХ) из-за его доступности и легкости полимеризации. При этом введение в процессе сополимеризации в цепь ДАДМАХ мономерных звеньев малеиновой кислоты, содержащей карбоксильные группы, вносит отрицательные заряды и меняет плотность заряда макромолекул, что должно отразиться на флокулирующей способности полученных продуктов со свойствами полиамфолита.

Цель работы – сравнительная оценка коагулирующей способности водорастворимого сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида с малеиновой кислотой (МК) при исследовании процесса выделения каучуков СКС–30АРК и СКН–40СНТ из латексов. Сополимеризацию ДАДМАХ с малеиновой кислотой в водной среде проводили по методике [3], мольное соотношение мономеров составило 0.6 : 0.4 мол. : мол. Данное соотношение выбрано, ориентируясь на данные работы [4], где отмечено, что в области концентрации кислоты 37 мол % состав сополимера ДАДМАХ с малеиновой кислотой

совпадает с составом мономерной смеси. Состав сополимера определяли титриметрическим методом с  $\text{AgNO}_3$  (х.ч, ООО «Компонент-Реактив»). Проведенные исследования эффективности флокулирующего действия на двух латексах бутадиен-стирольном (СКС–30АРК) и бутадиен-нитрильном (СКН–40СНТ) промышленного производства показали (таблица), что масса образующегося коагулюма возрастает с увеличением расхода коагулирующего агента, а затем достигает максимального значения.

**Таблица – Выделение каучука из латексов СКС-30АРК и СКН-40СНТ сополимером N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (0.62 мол. доли) с малеиновой кислотой**

Вид латекса	бутадиен-стирольный СКС–30АРК				
Расход коагулянта, кг/т каучука	0,1	0,2	0,3	0,6	1,5
Выход коагулюма, %	63,6	90,8	98,0	97,6	96,2
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кп	кп	кп
Вид латекса	бутадиен-нитрильный СКН–40СНТ				
Расход коагулянта, кг/т каучука	2	4	6	8	10
Выход коагулюма, %	15,2	37,3	84,4	95,4	94,6
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп

*Примечание.* Расход серной кислоты 15 кг/т каучука; рН водной фазы (серума) 2,8–3,0; кнп – коагуляция не полная; кп – коагуляция полная

Полнота выделения бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучука из латекса при использовании сополимера ДАДМАХ : МК достигается при его расходе 0,3 и 8 кг·т<sup>-1</sup> соответственно. Большой расход сополимера в случае исследованного бутадиен-нитрильного латекса обусловлен его повышенной устойчивостью из-за непосредственного взаимодействия со средой полярных CN–групп, содержащихся в полимере. Эта зависимость коррелирует с известной технологической практикой: расход электролита NaCl для выделения нитрильных каучуков увеличивается в 3–5 раз по сравнению с бутадиен-стирольными [5]. Температура является основным производственным параметром процесса выделения каучука из латекса. При увеличении расхода сополимера до 8 и 10 кг·т<sup>-1</sup> не происходит каких-либо изменений по выходу коагулюма. При 60°С достигается полное подавление эффекта рестабилизации, и флокуляция выходит на плато, отвечающее полному выделению каучука из латекса. Изменения эффективности выделения каучука из латекса при увеличении температуры не наблюдается, похожий эффект отмечен в [6], где в качестве коагулянта применен гомополимер ДАДМАХ.

По-видимому, это связано с тем, что после полного связывания всех анионов, присутствующих в эмульсионной системе в недиссоциирующие полиэлектролитные комплексы, процесс перестает зависеть

от теплового движения латексных частиц. Таким образом, применение исследуемого сополимера в технологии выделения эмульсионных каучуков из латекса позволяет снизить расход коагулирующих агентов, повышает экологичность процесса и существенно не отражается на свойствах получаемого продукта, резиновых смесей и вулканизатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Папков В. Н., Ривин Э. М., Блинов Е. В. Бутадиенстирольные каучуки. Синтез и свойства. – Воронеж, 2015. – 315 с.
2. Тезикова С. Л. Охрана окружающей среды при производстве синтетического каучука // Каучук и резина. – 2020. – Т. 79, № 4. – С. 204–210.
3. Воробьева А. И., Сагитова Д. Р., Колесов С. В., Монаков Ю.Б. Радиальная сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и малеиновой кислоты в растворителях различной природы // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 6. – С. 989–994.
4. Воробьева А. И., Прочухан Ю. А., Монаков Ю. Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2003. – Т. 45, № 12. – С. 2118–2136.
5. Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И. М., Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука. – М.: «КолосС», 2008. – С. 239–261.
6. Вережников В. Н., Вострикова Г. Ю., Пояркова Т. Н. Влияние хлорида натрия и температуры на эффективность выделения каучука из бутадиен-нитрильного латекса катионным полиэлектролитом // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 8. – С. 1359–1362.

УДК 678.046.1

С. Г. Тихомиров, проф., д-р техн. наук; М. А. Кулигина, асп.;  
Ю. Ф. Шутилин, проф., д-р техн. наук;  
А. В. Карманов, ассист., канд. техн. наук,  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

#### **ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТИ РАДИАЦИОННОГО БУТИЛРЕГЕНЕРАТА**

В мире неуклонно возрастает количество отработанных полимерных изделий. Наличие неиспользуемых изношенных шин требует значительных затрат на их сбор, захоронение и/или складирование на специализированных базах. Наиболее распространенным методом, позволяющим вторично использовать резину является регенерация.

Существующие в настоящее время методы регенерации основа-

ны на использовании сложного оборудования, являются многоступенчатыми, подразумевают использование химических соединений в качестве активаторов вулканизации, характеризуются образованием побочных продуктов - сточных вод, летучих соединений и т. д. [1–2]. Использование ионизирующего излучения при регенерации вулканизатов на основе насыщенных каучуков позволит решить часть указанных проблем и получить регенерат с прогнозируемыми свойствами за счет варьирования условиями обработки каучука на его технические свойства.

Исследовали свойства вулканизатов на основе бутилкаучука, которые получены из диафрагменных резин форматора-вулканизатора, отработавших 300 циклов, которые были подвергнуты радиационному облучению при поглощенной дозе 30 кГр после чего осуществлена термомеханообработка образцов при различных режимах в пластикодере «Vrabender», где фиксировали крутящий момент и реологические свойства в диапазоне температур 60–80°C при различной скорости вращения роторов (45 об/мин, 60 об/мин, 75 об/мин) с целью разрушения сохранившихся в ходе радиационной девулканизации поперечных связей и возможной деструкции макромолекул.

Показатели пространственной структуры образцов диафрагменных резин и облученного радиационного бутилрегенерата после его термомеханообработки исследовали методом равновесного набухания в толуоле. Определяли равновесную степень набухания  $Q_p$ , молекулярную массу между узлами пространственной сетки  $M_c$  эффективную концентрацию поперечных связей  $n_{эф}$ , плотность сетки вулканизата  $\nu$  [3]. Результаты представлены в таблице.

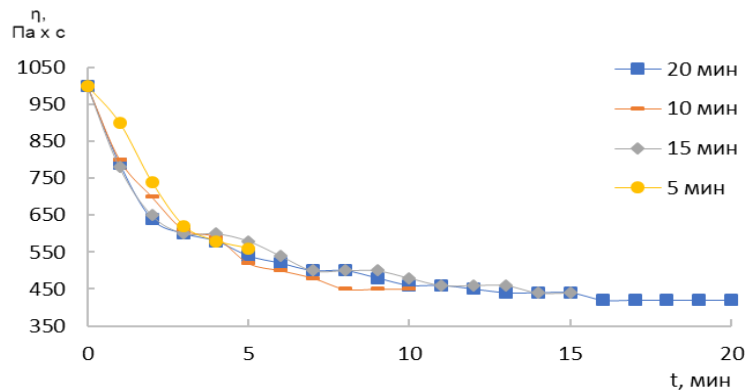
**Таблица – Влияние режима термомеханической обработки на показатели пространственной структуры резин, облученных при 30 кГр**

Режим термомеханообработки			$Q_p$ , %	$M_c$	$n_{эф}$ , см <sup>-3</sup> , ×10 <sup>-18</sup>	$\nu$ , моль/см <sup>3</sup> , ×10 <sup>6</sup>
количество оборотов, об/мин	время, мин	температура, °C				
1	2	3	4	5	6	7
60	5	60	7,9	140401	4,90	6,48
	10		7,8	130440	4,39	7,29
	15		7,9	133956	4,09	6,79
	20		5,2	89570	6,13	0,102
45	5	60	8,2	150640	3,64	6,04
	10		6,4	102087	5,42	5,00
	15		9,5	186603	2,94	4,88
	20		4,8	69414	8,00	0,133

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
45	5	70	7,8	85812	6,4	9,11
	10		6,3	104728	5,29	8,78
	15		7,0	119366	4,61	7,65
	20		8,8	147446	3,73	6,19
45	5	80	6,4	107375	5,70	9,46
	10		6,5	108161	5,13	8,51
	15		6,9	108027	5,08	8,43
	20		8,5	167034	3,29	5,47

Реологическую вязкость при термомеханообработке определяли с помощью пластографа «Brabender». Результаты приведены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Зависимости изменения реологической вязкости диафрагм, облученных при 30 кГр от времени обработки температуре 70°C, скорость – 45 об/мин**

Установлено, что преобладает тенденция к возрастанию степени набухания с увеличением времени термомеханической обработки.

Молекулярная масса между узлами вулканизационной сетки для образцов, подвергнутых более высокому температурному воздействию повышается. Концентрация поперечных связей в единице объема и плотность вулканизационной структуры исследуемых образцов снижается.

После облучения вязкость по Муни образца до термомеханообработки составила 140 усл. ед., после термомеханической обработки в течение 5 минут вязкость по Муни образца составила 110 усл. ед., а после обработки в течение 60 минут снизилась до 55 усл. ед.

На зависимости изменения реологической вязкости выявлено, что она резко снижается в течение первых 5 минут (с 1000 до 500 Па·с), при дальнейшей обработке вязкость практически не изменяется в течение 15 мин. Конечная вязкость образца при обработке в течении 20 минут составила 500 Па·с.

Повышение температуры может ускорить процессы разрыва поперечных связей, но при масштабировании технологии получения бутилрегенерата это нецелесообразно вследствие больших затрат электроэнергии. По полученным результатам можно судить о том, что происходит преимущественно межмономерная деструкция макромолекул бутилкаучука в составе диафрагменных резин в ходе облучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздовский В. Ф. Переработка и использование невосстановливаемых изношенных шин. – Москва: ВЕСКОМ, 2018. – 370 с.
2. Хакимуллин Ю. Н. Структура, свойства и применение радиационных регенератов резин на основе бутилкаучука: монография. – Казань: КГТУ, 2010. – 186 с.
3. Оптимизация свойств радиационного бутилрегенерата, применяемого в технологии шин / С. Г. Тихомиров, О. В. Карманова, М. А. Кулигина [и др.] // Каучук и резина–2023: традиции и новации: материалы XI Всероссийской конференции. – Москва: ООО «Издательство «Каучук и резина», 2023. – С. 78–79.

УДК 504.4.054

Е. В. Батурина, доц., канд. техн. наук;  
Е. А. Рудыка, доц., канд. техн. наук;  
Н. Ю. Санникова, доц., канд. хим. наук  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ КРУПНОТОННАЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПИРОЛИЗНОГО ГАЗА**

Большое количество древесных отходов (крайние обрезки стволов, ветки, пеньки, отходы санитарной обработки леса и лесопарковых зон в городах, отходы в виде использованной деревянной тары и изделий из дерева, горелый лес) требует их эффективной переработки. На данный момент известен ряд способов и оборудования для утилизации древесных отходов. Большинство этих изобретений посвящено прямому сжиганию древесных отходов, их измельчению, подсушке, брикетированию с последующей газификацией и получением древесного угля или генераторного газа. Способы и установки, требующие для измельчения и подсушки древесных отходов до щепы, имеют невысокий общий КПД, т.к. много энергии тратится на измельчение и предварительную подсушку щепы. Особое место в данной проблеме занимает горелый лес, который требуется переработать на месте при отсутствии электроэнергии. При этом речь идет именно об утилиза-

ции, а не производстве товарной продукции. Однако в этом случае можно получить полезный товарный продукт – древесный уголь. Для этого была разработана передвижная установка для переработки горелого леса. Процесс пиролиза основывается на разных свободно-радикальных реакциях термодеструкции целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз. Эти реакции происходят в условиях температур 200–400°C. Пиролиз древесины является экзотермическим процессом, в ходе которого получается большой объем тепла (примерно 1150 кДж/кг) [1].

Технологическая схема пиролиза древесины состоит из этапов:

- сушка древесины (<150°C) – удаление влаги без значительного изменения химического состава древесины и образования газообразных продуктов. Требуется подвода теплоты;

- начало распада древесины (150– 280°C) – разложение отдельных компонентов древесины с изменением химического и элементного состава с выделением воды, угольной кислоты, СО, уксусной кислоты и других продуктов. Требуется подвода теплоты;

- пиролиз (280– 450°C) – активный распад древесины с выделением тепла и образованием большого количества продуктов разложения. Процесс экзотермический и не требует подвода теплоты;

- прокаливание угля (450–600°C) с выделением небольшого количества жидких продуктов и значительного объема газообразных продуктов. Требуется подвода теплоты [2, 3].

В результате пиролиза древесины образуются основные первичные продукты:

- древесный уголь (25–4%), который может найти свое применение: в качестве бытового топлива; восстановителя при производстве сплавов металлов; сорбента (активированный уголь) для химических (очистка газовых и жидких сред), пищевой, фармацевтических (очистка лекарственных препаратов) отраслей промышленности и т.д.;

- водный конденсат (жидкая) представляет собой свободнодисперсную лиофобную систему (эмульсию), в которой дисперсионной средой является водный раствор органических веществ (спирты, кислоты, эфиры, карбонильные соединения, фенолы и т.д.), а дисперсной фазой – малорастворимые в воде продукты пиролиза. При отстаивании жидкой происходит коагуляция и компоненты дисперсной фазы образуют сплошную структуру, называемой отстойной смолой в количестве 4–11%;

- неконденсируемые газы используются как топливо.

Технологическая схема переработки горелого леса с получением вторичной полезной продукции работает следующим образом. Отходы горелого леса после дробления в шредере подаются в пиролизный



реактор, где разлагаются при температуре 500°C. В процессе пиролизной переработки образуется парогазовая смесь и твердая углеродная фракция.

Парогазовая смесь из пиролизного реактора поступает в циклон для удаления твердых частиц пыли и золы, которые отправляются на утилизацию. Очищенная парогазовая смесь направляется через систему конденсаторов, орошаемых технической водой, в каплеотбойник, для удаления лишней влаги. Осушенный пиролизный газ подается в газгольдере, где накапливается. Часть пирогаза отправляется на реализацию стороннему потребителю, а часть идет на сжигание в топку. Образовавшиеся после сжигания пиролизного газа в топке дымовые газы поступают в смеситель, где смешиваются с атмосферным воздухом до заданной температуры. Далее топочный газ поступает в пиролизный реактор, для поддержания в нем заданной температуры.

Измельченные отходы горелого леса с помощью наклонного патрубка подаются в вертикальный шнековый питатель. Он представляет собой вертикальный цилиндрический корпус, внутри которого установлен конический шнек со сплошными витками. Шнек приводится в движение с помощью электропривода.

Отходы горелого леса с помощью питателя подаются в реактор с заданным расходом, кроме того за счет конической формы шнека отходы уплотняются. Уплотненные отходы горелого леса в выходной цилиндрической части питателя обеспечивают такое гидравлическое сопротивление, при котором пиро газ не попадает в питающий шнек и далее в атмосферу, а атмосферный воздух не поступает в реактор, что исключает возгорание пирогаза, образующегося в процессе пиролиза.

Из питателя отходы поступают в горизонтальный реактор, который обогревается дымовыми газами, которые образуются при сжигании пирогаза (или природного газа во время пуска установки в работу). Дымовые газы поступают в рубашку реактора, а удаляются через патрубки. Дымовые газы поддерживают в реакторе температуру 500°C. При этой температуре отходы горелого леса подвергаются пиролизу с образованием вторичных полезных продуктов в виде парогазовой смеси и твердого остатка.

Интенсификацию процесса теплообмена, а значит, сокращение времени пиролиза отходов горелого леса обеспечивают за счет более частого отбора от стенки реактора горячих отходов и доставки к стенке новых порций менее нагретых частиц и слоев отходов, и перемешивания массы отходов во всем объеме. Эту функцию выполняет ворошитель, установленный внутри горизонтального реактора. Ворошитель реактора со скребками вращается в течение всего периода пиро-

лиза со средней, требуемой для эффективного перемешивания материала, частотой. Во время выгрузки твердой фракции – угля, частоту вращения ворошителя увеличивают, что ускоряет разгрузку и, следовательно, повышает производительность процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рациональное использование древесных отходов // Электронный ресурс: <http://odrevesine.ru/obrabotka/othody-ilitvorichnoesyre.html>.

2. Лесохимия – современное состояние и перспективы развития // Электронный ресурс: <https://cyberleninka.ru/article/n/lesohimiya-sovremennoe-sostoyanie-i-perspektiv>.

3. Пиролиз древесины // Электронный ресурс: <https://cotlix.com/chto-takoe-piroliz>.

УДК 661

А. А. Бурков, доц., канд. хим. наук; К. А. Земцова, студ.  
(ФГБОУ ВО «ВятГУ», г. Киров, Российская Федерация)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И БИОУГЛЕРОДА

Биоуглерод – это наполнитель, получаемый карбонизацией возобновляемого растительного сырья. Интерес к биоуглероду обусловлен его свойствами, такими как высокая химическая и термическая стабильность, отличные электрические свойства и большая площадь поверхности, низким воздействием на окружающую среду. В данной работе была исследована возможность получения биокompозитов на основе полилактида и биоуглерода.

Для улучшения совместимости полярного полилактида с неполярным биоуглеродом проводят модификацию наполнителя различными веществами. В частности, в исследовании [1] проводилась обработка кислотой, щелочью, силаном, результатом чего является улучшение межфазной адгезии между наполнителем и полимером. В данной работе химическая модификация выполнялась соляной кислотой, в качестве источника биоуглерода использовались отходы деревообрабатывающей промышленности Кировской области.

Предварительно измельченные опилки проходят процесс карбонизации в низкотемпературной печи. В ходе процесса температуру повышали от комнатной до 200°C, а затем до 400°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Температуру поддерживали на уровне 400°C в течение часа, чтобы могла произойти карбонизация. Печь охлаждали до комнатной температуры со скоростью 6,16 °C/мин. Далее полученный

биоуглерод обрабатывался с помощью шаровой мельницы в течение примерно 5–10 минут в диапазоне скоростей от 18 000 до 20 000 об/мин. В ходе процедуры использовались 20 шариков из нержавеющей стали весом 0,5 г каждый. Процесс получения модифицированного биоуглерода отличается дополнительной стадией обработки опилок 0,05М раствором соляной кислоты по методике, описанной в литературе [2].

Существенное влияние на технологические и эксплуатационные свойства получаемых биокомпозитов влияют условия их изготовления. Чтобы в процессе смешения полилактида с биоуглеродом предотвратить нежелательную деструкцию полимера, вызванную наличием влаги в материале, необходимо подвергать оба материала тщательной сушке. Полилактид выдерживают в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение суток, а биоуглерод – в течение 12 часов. На качество смешения и, соответственно, свойства получаемых композиций также существенно влияет время смешения. Была установлена оптимальная продолжительность смешения – 30 мин, при смешении в камере микросмесителя при 40 об/мин, температуре 170°C. При данных условиях были изготовлены две серии композитов: серия №1 – с добавлением немодифицированного биоуглерода, №2 – с добавлением модифицированного соляной кислотой биоуглерода. Из полученных смесей литьем под давлением при температуре 190°C изготовлены стандартные образцы. Результаты испытаний механических свойств представлены в таблице.

**Таблица – Результаты испытаний образцов**

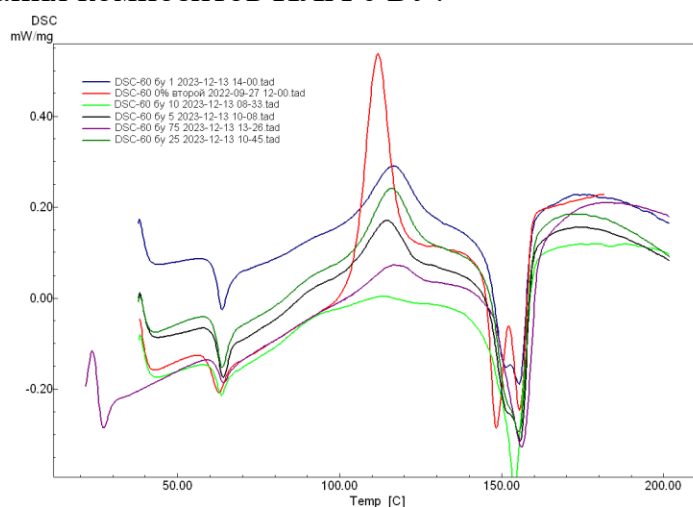
Содержание БУ	Серия № 1	Серия № 2	Серия № 1	Серия № 2
	Предел прочности, МПа		Удлинение при растяжении, %	
1 масс. ч.	66,0	66,7	3,30	2,57
5 масс. ч.	53,8	62,1	2,62	2,86
10 масс. ч.	44,1	54,2	2,22	2,51

Из данных таблицы видно, что с увеличением количества биоуглерода, добавленного в смесь, показатель предела прочности падает. Это характерное для композитов такой природы явление [3]. Однако композиты ПЛА с биоуглеродом, обработанным соляной кислотой, показывают лучшие результаты показателя предела прочности. Это можно объяснить увеличением совместимости полярного полилактида с изначально неполярным биоуглеродом, т. к. на его поверхности после обработки образуются функциональные группы.

На относительное удлинение материалов добавление биоуглерода не оказывает значительного влияния. Чтобы оценить влияние количества биоуглерода на термическую стабильность композитов был проведен термогравиметрический анализ. Из полученных результатов

установлено, что композиты с биоуглеродом более термостойкие, чем ненаполненный полилактид, характеризуются меньшей потерей массы при нагревании. В аналогичных исследованиях [3] композиты, наполненные биоуглеродом, показывали ухудшение термостойкости. Такую разницу можно объяснить различающимся составом БУ.

Чтобы охарактеризовать структуру композитов, была выполнена дифференциальная сканирующая калориметрия. Результаты испытаний отображены на рисунке 1. Из графиков ДСК видно, что температура стеклования чистого ПЛА незначительно меньше, чем температура стеклования композитов ПЛА с БУ.



**Рисунок 1 – ДСК-термограммы образцов**

Степень кристалличности значительно снижается при увеличении количества биоуглерода. Также отличаются пики, соответствующие кристаллизации фазы ПЛА: с увеличением содержания биоуглерода интенсивность пика снижается. Это можно объяснить тем, что наполнитель затрудняет укладку макромолекул полилактида в кристаллическую структуру.

Таким образом, в ходе исследования было установлено, что модификация биоуглерода соляной кислотой улучшает его совместимость с матрицей ПЛА. Механические свойства биокомпозитов с модифицированным БУ демонстрируют более высокие показатели. Также введение БУ незначительно повышает термостабильность материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kamran M. J., Jayamani E., Heng S. K., Wong Y. C., Rahman M. R., Al-Bogami A. S., Huda D., Bin Bakri M. K., Rahman M. M. Characterization and comparative study on chemically treated luffa fiber as reinforcement for polylactic acid bio-composites // *BioResources*. –2022. – № 17(2). – P. 2576–2597.
2. Rahman M. R., Bin Othman A. K., Alfaifi S. Y., Madkhali O.,

Aljabri M. D., Rahman M. M. Rheological and mechanical study of micro-nano sized biocarbon-PLA biodegradable biocomposites // *BioResources*. – 2023. – № 18(3) – P. 4492–4509.

3. Zouari M., Devallance D. B., Marrot L. Effect of Biochar Addition on Mechanical Properties Thermal Stability, and Water Resistance of Hemp-Polylactic Acid (PLA) Composites // *Materials*. – 2022. – № 15(6). – P. 2271.

УДК 678.7-139.9:678.742.3

А. И. Нигматуллина, доц., канд. техн. наук;  
С. И. Вольфсон, зав. кафедрой ХТПЭ, д-р техн. наук;  
Ю. М. Казаков, ректор, д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ»), г. Казань, Российская Федерация)

## **МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ**

В последние годы получение полимерных композиционных материалов производится на основе различных полимеров и их смесей, наполнителей и процессинговых добавок. Для исследователя, разрабатывающего новые составы, важной и актуальной является задача прогнозирования механической прочности получаемого композиционного материала. Это становится возможным при использовании энергии когезии атомных групп полимеров, которая позволяет существенно уменьшить количество трудоемких экспериментов и осуществить целенаправленный подбор полимеров. Макромолекулы полимеров связаны между собой силами молекулярного взаимодействия, от которых зависят механические свойства полимеров. Установлено, что полимеры с высокой когезионной энергией дают более прочные полимерные композиционные материалы.

Таким образом, прочностные свойства древесно-полимерных композитов (ДПК) во многом определяются когезией – сцеплением молекул полимеров, входящих в состав ДПК, под действием сил межмолекулярного взаимодействия [1]. Межмолекулярное взаимодействие в ДПК обусловлено слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами (до 40 кДж/моль), которые состоят из дисперсионного (до 40 кДж/моль) взаимодействия и водородной связи (до 50 кДж/моль). Межмолекулярное взаимодействие зависит от атомных групп, строения и количества группировок мономерного звена данного полимера [2]. Когезионная прочность полимера определяется числом и величиной этих связей. Зная химическое строение полимера, можно рассчитать величину когезии данного полимера.

В огромном большинстве ДПК матрицей служит полиэтилен

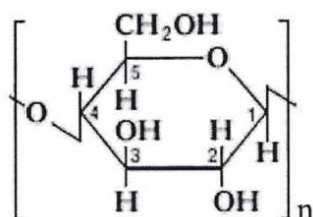
(ПЭ). По объему применения полимеры располагаются в следующий ряд: ПЭ > (поливинилхлорид) ПВХ > (полипропилен) ПП. Наполнителем ДПК в основном является древесная мука в количестве 50–80% [3]. Согласно данным [4] в таблице 1 приведены расчетные значения когезии для различных групп полимеров, которые используются в производстве ДПК.

За формулу повторяющегося звена древесной муки принимается структура целлюлозы, которая является основным компонентом данного наполнителя.

**Таблица 1 – Когезионные характеристики полимеров**

Полимер	Структурная формула	Группы, ответственные за когезию	Количество групп	Общая когезия, кДж/моль
Полиэтилен (ПЭ)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	$-\text{CH}_2-$	2	5,6
Полипропилен (ПП)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$	$-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}-$ $-\text{CH}_3$	1 1 1	11,53
Поливинилхлорид (ПВХ)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-)_n$	$-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}-$ $-\text{Cl}$	1 1 1	16,1
Древесная мука (наполнитель)	$(-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5-)_n$	$-\text{CH}-$ $-\text{O}-$ $-\text{OH}$ $-\text{CH}_2-$	5 2 3 1	94,6

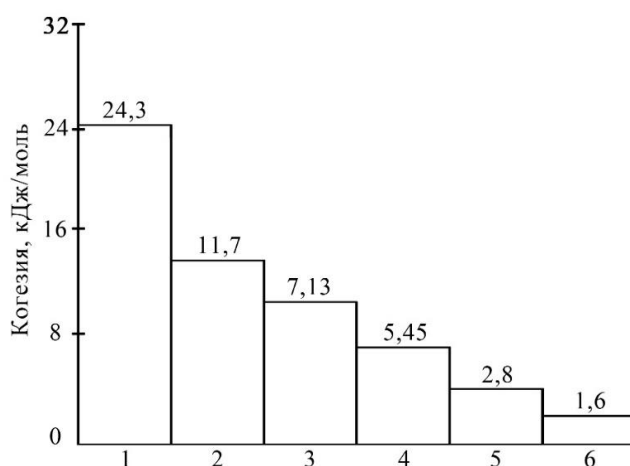
Развернутая структурная формула целлюлозы имеет следующий вид [2]:



В работе [5], полярность ПЭ, ПП, ПВХ и древесной муки составляет 0, 0,03, 0,27 и 0,61 соответственно. ПЭ и ПП относятся к неполярным полимерам. Причем, с увеличением полярности происходит повышение его поверхностной энергии [6-10]. По возрастанию полярности и поверхностной энергии полимеры располагаются в следующий ряд: ПЭ < ПП < ПВХ < целлюлоза.

Данные таблицы 1 показывают, что полярная гидрофильная группа (ОН) дает высокое значение межмолекулярного притяжения, тогда как неполярные гидрофобные группы ( $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ) малую

молекулярную когезию. Когезия ПЭ, ПП и ПВХ, молекулы которых имеют в цепи  $-CH_2-$  группу с молекулярной когезией, равной 2,8 кДж/моль;  $-CH-$ ,  $-CH_3$ ,  $-Cl$  группы по 5,69 кДж/моль и  $11,53 \div 16,1$  кДж/моль в десятки раз меньше когезии целлюлозы, в молекулах которой на шесть атомов углерода приходится три гидроксильных группы (24,3 кДж/моль), две группы  $-O-$  (по 4,2–6,7 кДж/моль), одна группа  $-CH_2-$  (2,8 кДж/моль), пять групп  $-CH-$  (по 1,6 кДж/моль). Когезия различных групп, встречающихся в ДПК, составляет от 5,6 кДж/моль до 92,1–97,1 кДж/моль (среднее значение 94,6 кДж/моль). По мере возрастания когезии полимеры располагаются в следующий ряд: ПЭ < ПП < ПВХ < целлюлоза. На рисунке 1 представлены значения когезии атомных групп ДПК, расположенных по мере их уменьшения.



1 – ( $-OH$ ), 2 – ( $-Cl$ ), 3 – ( $-CH_3$ ), 4 – ( $-O-$ ), 5 – ( $-CH_2-$ ), 6 – ( $-CH-$ )

**Рисунок 1 – Когезия атомных групп ДПК, расположенных по мере их снижения**

Как видно из приведенного рисунка, гидрофильные группы по сравнению с гидрофобными группами, обладают более высокими когезионными свойствами.

**Таблица 2 – Когезия ДПК при весовом соотношении полимер-целлюлоза 50:50**

ДПК на основе	Общая когезия, кДж/моль
ПЭ	50,1
ПП	53,1
ПВХ	55,4

Из таблиц 1 и 2 видно, что механическая прочность термопластов и ДПК на их основе коррелирует с энергией когезии взаимодействующих групп. По возрастанию прочности ДПК полимеры на их основе располагаются в ряд: ПЭ < ПП < ПВХ.

Таким образом, произведен расчет когезии полимеров в ДПК. По мере повышения когезии полимеры располагаются в следующий ряд: ПЭ<ПП<ПВХ<целлюлоза. Определено, что гидрофильные группы имеют более высокие значения когезии, чем гидрофобные группы. Установлено, что прочность ДПК зависит от когезионной прочности используемого полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барабаш Д. Е. Взаимосвязь когезионных и адгезионных характеристик герметиков на основе жидких каучуков / Д. Е. Барабаш, Г. В. Зеленев // Известия вузов. Северокавказский регион. Технические науки. – 2007. – № 1. – С. 67–71.
2. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. – Москва: Научный мир, 2007. – 573 с.
3. Клесов А. А. Древесно-полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
4. Кабанов В. А. Энциклопедия полимеров. Т. 3. – Москва: Советская энциклопедия, 1977. – 1152 с.
5. Нигматуллина А. И. Оценка термодинамических свойств древесной муки с полимерами / А. И. Нигматуллина, Н. В. Козлова, А. В. Лысянский // Вестник Казанского технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 8. – С. 60–62.
6. Вольфсон С. И. Прогнозирование совместимости компонентов в полимерных композиционных материалах: учебное пособие / С. И. Вольфсон, Н. А. Охотина, А. И. Нигматуллина // Казань: Изд-во КНИТУ, 2023, – 96 с.
7. Поциус А. В. Клеи, адгезия, технология склеивания. – СПб.: Профессия, 2007. – 376 с.
8. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология / Э. Кинлок. – Москва: Мир, 1991. – 484 с.
9. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров / А. А. Берлин, В. Е. Басин. – Москва: Химия, 1974. – 392 с.
10. Непомнящих В. В. О связи между поверхностной энергией полимера и механическими свойствами наполненных полиолефиновых композиций / В. В. Непомнящих, Д. И. Лямкин, А. Н. Жемерикин, Г. Ф. Рудаков // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021. – Т. 35, № 8. – С. 53–55.



## THE PROBLEM OF 3D PRINTING PROTECTIVE FACE SHIELDS

The paper deals with the problem with 3D printing based on the COVID-19 situation. The protective face shields were 3D printed. As a material of filament, PET-G was used. For 3D printing, a GERMAN RepRap X400 CE PRO v3 3D printer will be used based on the standard fused deposition modeling method [1, 2]. It was necessary to solve the optimal use of the entire printing area (bounding size) of the heated bed of the 3D printer. The protective face shield according to standard EN 166:2001 consists of four parts: upper part – headband, lower part – chin, elastic band with holes, and visor. The 3D printer was used to produce the two first parts listed.

These 3D standard models were created to print two or three shields at the same time. During the test print, it was found that the entire print space is unnecessarily unused, as well as the inefficiency of 3D printing 2 or 3 protective face shields altogether. It was necessary to find a solution to print significantly more shields altogether for a heated bed with a dimension printing area of 370 x 400 mm and at the same time reduce the printing time by half with different settings. The purpose was to increase the quantity, quality, and efficiency of shield production by 3D printing.

Before 3D printing with PET-G, the verification of the correct temperature distribution of the heated bed of 80°C was done using a BCAM Flir AB thermal imaging camera. The goal is to find the optimal temperature setting of the heating bed to obtain high-quality 3D printing of shields from PET-G and to confirm whether the heated bed meets the minimum required temperature for PET-G filament material at a temperature setting at 80°C on the 3D printer (Fig. 1). Based on Fig. 1, the difference between the real and set temperatures is up to 4 °C, which is a difference of 5 % from the set temperature of 80 °C. The differences between the other real and set temperatures are comprehensively processed in Table.

**Table – Differences between the real and set temperatures on the heated bed**

Set temperature, °C	Real temperature, °C	Difference, °C	Difference, %
60	58.7	1.3	2.1
80	76	4	5
100	94.2	5.8	5.8
120	111	9	7.5



**Figure 1 – Heated bed temperature – comparison between temperatures set to 80°C and the real state of temperature on the heated bed**

The difference between the real temperatures of the heated bed and the setting temperatures on the 3D printer increases with increasing temperature.

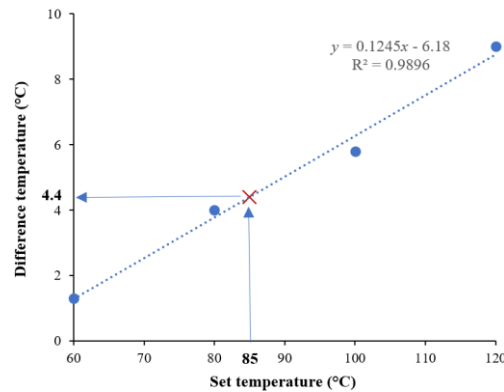
The graph in Figure 2 with the linear regression equation between the interval from 60°C to 120°C can be used to predict how the heated bed temperature on the 3D printer should be set to achieve the desired heated bed temperature for specific materials of filaments.

The Simplify v4.1 program was used to create the G-code for printing based on the 3D geometry models of the shield parts. G-code was sent to the RepetierServer program in 3DPrintBox from the RepetierHost program. First, a total of 5 pieces of the upper parts – headbands with 5 pieces of the lower part – chins were printed at once with the printing time of one shield being approximately 1 h and 20 min.

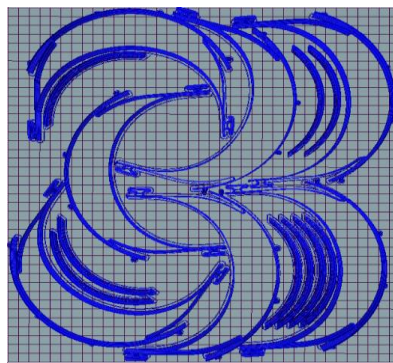
This time had to be optimized also for the possibilities of a large printing area. Therefore, printing was carried out on 7 pieces of shields at once (7 pieces of the upper parts – headbands with 7 pieces of the lower part) plus the next 2 pieces of the lower part (as spare parts for final shields), Figure 3.

After optimization of the printing speed with the acquisition of print quality, it was possible to reduce the printing time for a shield to 1 h and 16 min. The final print setting is a layer height of 0.47 mm (the first layer has 90% of 0.47 mm).

As an evaluation can be stated, if the adjusted temperature on the 3D printer for printing the shields is set to 85°C, the heating pad would have a real temperature of 80.6°C. The maximum printing speed is 60 mm/s for the quality printed protective face shields from PET-G on a given 3D printer. For the first layer, the printing speed is half that, 30 mm/s.



**Figure 2 – Dependence between difference and set temperature with the regression equation**



**Figure 3 – Distribution of seven pieces of shields plus the next two pieces of the lower part in the printing area**

Acknowledgement: This research work had been supported by the Cultural and Educational Grant Agency of the Slovak Republic (KEGA), project No. KEGA 003TnUAD-4/2022 «Simulation of basic and specific experiments of polymers and composites based on experimental data in order to create a virtual computational-experimental laboratory of mechanical tests».

## REFERENCES

1. «PLA vs ABS, PETG, TPU for 3D printing – Comparison & Guide» [Online] Available: <https://the3dprinterbee.com/pla-vs-abs-vs-petg-vs-tpu-3d-printing-filament-guide>.
2. Krmela J. Ergonomics Modify Conditions of Work and the Safety at Work: Textbooks For University Student. Czestochowa, Poland, 2021. Available: [http://krmela.wz.cz/TEXTBOOK\\_Ergonomics\\_and\\_Safety\\_KrmelaJan.pdf](http://krmela.wz.cz/TEXTBOOK_Ergonomics_and_Safety_KrmelaJan.pdf)

А. С. Зими́на, асп.;  
Ю. Е. Миронова, магистрант;  
Ю. Н. Хакимуллин, проф., д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация)

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНОГЛИН НА СВОЙСТВА СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН

Известно, что одним из возможных путей повышения огнестойкости полимерных материалов является введение в полимерную матрицу слоистых природных неорганических структур, таких как монтмориллонит, вермикулит и др. [1, 2]. Монтмориллонит используют обычно в модифицированном виде, когда его монопластинки раздвинуты с помощью аммониевых солей с громоздкими органическими радикалами.

Цель такой модификации – это облегчение доступа макромолекул эластомеров в межплоскостное пространство нанопластин [3].

Введение монтмориллонита и различных органоглин на его основе в качестве наполнителей в полимерную матрицу способствует улучшению ее газобарьерных свойств, повышению термо- и огнестойкости [1–5]. Нанопластины монтмориллонита в нанокompозитах создают извилистые пути для диффузии, вызывая так называемый «лабиринтный эффект» и повышенную огнестойкость в результате образования на начальных стадиях горения карбонизованных наночастиц углеродных структур (продуктов взаимодействия углерода с силикатами) с низкой тепло- и температуропроводностью, экранирующих диффузию кислорода, что дает возможность снизить содержание традиционно используемых для этих целей антипиренов [6].

В работах [7] исследовано влияние монтмориллонитов на свойства силоксановых резин, установлена эффективность применения органоглин для повышения огнестойкости резин и их оптимальное содержание – 5 мас. ч. С целью создания термо- и огнестойких композиций на основе силоксановых каучуков проведены исследования по изучению влияния органоглин разных марок в количестве 5 мас. ч. на физико-механические и огнестойкие свойства силоксановых резин в стандартной рецептуре.

Органоглина Cloisite фирмы «Southern Clay Products» (США) представляет собой  $\text{Na}^+$ -монтмориллонит, модифицированный четвертичными аммониевыми солями. Характеристики органоглин представлены в таблице 1. Изучено влияние органоглины различных марок в количестве 5 мас. ч. на свойства силоксановых резин. Результаты физико-механических испытаний приведены в таблице 2.

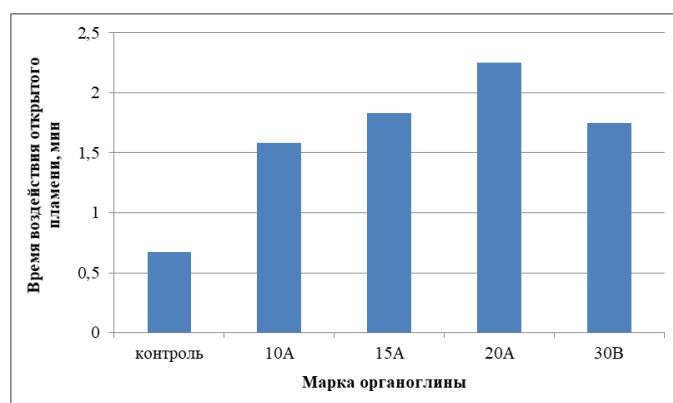
**Таблица 1 – Характеристика органоглин**

Марка органоглины	Модификатор	Обозначение органической части	Концентрация модификатора мэкв/100 г	Рентгеновская дифракция $d_{001}$ , А
Cloisite 10A	Диметилалкилбензиламмонийхлорид [[CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -(R)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )]Cl <sup>-</sup>	2МВНТ	125	19,2
Cloisite 15A	Диметилдиалкиламмонийхлорид [[CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sup>+</sup> -(R) <sub>2</sub> ]Cl <sup>-</sup>	2М2НТ	125	31,5
Cloisite 20A	Диметилалкиламмонийхлорид [[CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> -(R) <sub>2</sub> ]Cl <sup>-</sup>	2М2НТ	95	31,5
Cloisite 30B	Метилдиалкиламмонийгидросульфат [CH <sub>3</sub> (R <sub>1</sub> )-NH-(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> ]Cl <sup>-</sup>	МТ2ЕtОН	90	18,5

**Таблица 2 – Результаты физико-механических испытаний**

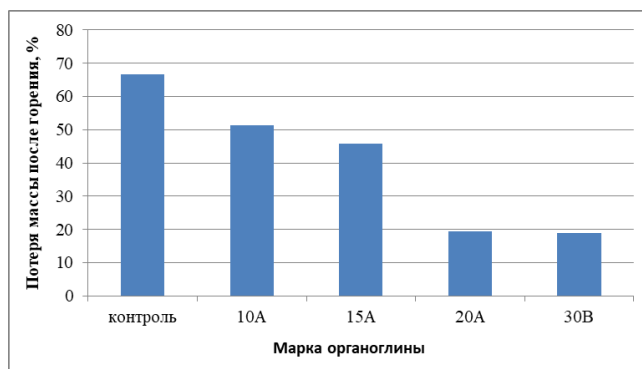
Марка органоглины	1	2	3	4	5
	контроль	10А	15А	20А	30В
Прочность при растяжении, МПа	7,3	7,3	7,9	7,7	6,7
Относительное удлинение при разрыве, %	547	653	837	637	613
Сопротивление раздиру, кН/м	14,1	18,1	28,1	16,5	20,7
Твердость по Шору А, усл. Ед.	50	52	50	50	58
Эластичность по отскоку, %	26	26	28	28	28

Установлено, что введение всех марок органоглины приводит к увеличению относительного удлинения силиконовых резин. Сопротивление раздиру также растет при введении всех марок органоглины. Эластичность по отскоку не изменяется в случае введения Cloisite 10A и немного растет при введении других марок. Введение Cloisite 15A и Cloisite 20A приводит к небольшому увеличению прочности.



**Рисунок 1 – Влияние марки органоглины на огнестойкость силиконовых резин**

Изучено влияние органоглины на физико-механические свойства резин после горения. Установлено, что остаточная прочность после горения у всех резин, содержащих органоглину, выше, чем у контрольного образца, также, как и относительное удлинение.



**Рисунок 2 – Влияние марки органоглины на потерю массы силиконовых резин**

Можно сделать вывод, что наиболее оптимальными для применения в силиконовых резинах являются органоглины марок Cloisite 15А и Cloisite 20А.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Заиков Г. Е. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / Г. Е. Заиков, С. М. Ломакин // Конструкции из композиционных материалов. – 2005. – № 1. – С. 17–36.
2. Костромина Н. В. Применение алюмосиликатного наполнителя для повышения огнесойкости полиолефинов / Н. В. Костромина, Ю. В. Олихова, В. С. Осипчик // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2015. – № 7. – С. 151–154.
3. Большой справочник резинщика: в 2 ч. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: Техинформ МАИ, 2012. – 744 с.
4. Ахмедгораева А. Р., Бирюков А. А., Закирова Л. Ю., Закиров М. Э., Ефимова А. Р. Исследование влияния технологической добавки на термические свойства динамического термоэластопласта методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа // Бутлеровские сообщения, 2017. – Т. 50. №. 4. – С. 85–89.
5. Ломакин С. Н. Замедлители горения для полимеров / С.Н. Ломакин, Г. Е. Заиков, А. К. Микитаев // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 7 – С. 71–87.
6. Хакимуллин Ю. Н., Хусаинов А. Д. Основы технологии и переработки силиконовых эластомеров: учебное пособие. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2014. – 164 с.
7. Гадельшин Р. Н., Пономарев П. В., Бирюков А. А., Курбангалеева А. Р., Хакимуллин Ю. Н. Влияние органобентонитов на свойства силиконовых резин на основе диметилфенилвинилсилоксанового каучука // Вестник Технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 12. – С. 52–55.

А. А. Куликов, магистр;  
А. Д. Хусаинов, доц., канд. техн. наук  
Ю. М. Казаков, ректор, д-р техн. наук  
С. И. Вольфсон, зав. кафедрой ХТПЭ, д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация)

## **РАЗРАБОТКА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ, СТОЙКИХ К АГРЕССИВНЫМ СРЕДАМ**

Полимерная промышленность в современном мире несет большое разнообразие универсальных полимерных композиционных материалов (ПКМ), каждый из которых демонстрирует свой уникальный набор характеристик присущих для той или иной среды. В ряде наиболее продвинутых в инновационном отношении отраслей промышленности, прежде всего в автомобилестроении, на передний план вышли композиционные материалы на основе крупнотоннажных полимеров, ввиду высокой конкурентоспособности на мировом рынке. Среди подобных материалов, особенно можно выделить класс термопластичных вулканизатов (ТПВ) или динамически вулканизованных термоэластопластов (ДТЭП). Такие материалы способны проявлять одновременно свойства, как термопластов, так и эластомеров, что позволяет выделить данный класс среди огромного ассортимента материалов на современном рынке. Наилучшим способом получения композитов, содержащих одновременно частицы вулканизованного эластомера в расплаве термопластичной матрицы, является метод динамической вулканизации [1]. Сущность динамической вулканизации заключается в высокоскоростном смешении и одновременной вулканизации эластомерной фазы с термопластом при воздействии высоких температур.

подавляющее большинство ДТЭП получают смешением эластомер-термопласт, например: СКЭПТ-ПП, СКЭПТ-ПЭ, СКН-ПП и т.д. [2]. Хотя подобные комбинации и позволяют получить ПКМ с высокими прочными характеристиками, однако их степень набухания в агрессивных средах превышает оптимальный порог значения. Поэтому данный материал является непригодным для использования в среде растворителей. Одним из основных и эффективных способов понизить степень набухания материала в агрессивных средах является совмещение полярного эластомера с термопластом.

Для разработки ТПВ в качестве эластомерной основы был выбран БНКС-28АМН (бутадиен-нитрильный каучук) и термопласт АБС-пластик (сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола). Нали-

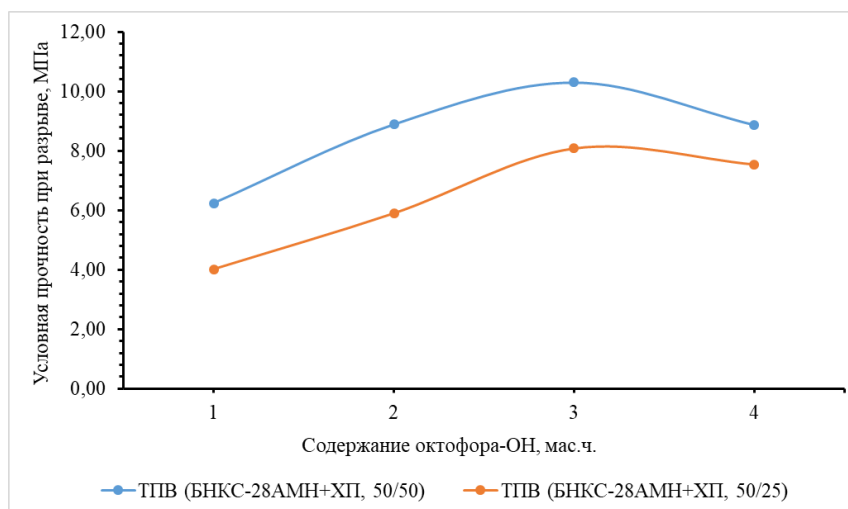
чие акрилонитрила в БНКС-28АМН и АБС-пластике создает наиболее благоприятные условия для совмещения указанной пары полимеров. Из-за необходимости использования повышенной температуры для динамической вулканизации в проведенной работе была применена серно-смоляная вулканизирующая система.

В качестве вулканизирующего агента – октофор-ОН (дисульфидалкилфенолформальдегидная смола) в паре с активатором вулканизации – гепсол ХПК (гексахлорпаракилол).

В предыдущих работах, проведенных на кафедре химии и технологии переработки эластомеров с использованием БНКС-28 АМН было установлено, что стойкость ТПВ к воздействию агрессивных сред не проявляет достаточного уровня. В связи с этим для дальнейших работ было решено применить сополимер к БНКС-28АМН в смеси с хлоропеновым каучуком (ХП) марки SN23. Введение в смесь хлоропенового каучука способствует повышению атмосферо-, озоностойкости, а также стойкости к воздействию масел, кислот и т.п. [3].

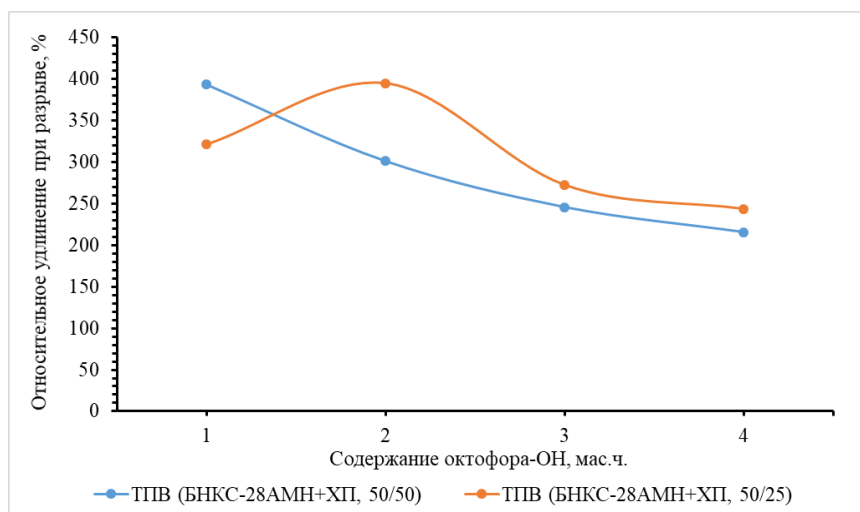
Были проведены испытания на физико-механические свойства ТПВ на основе смеси БНКС-28АМН и ХП с АБС-пластиком при соотношении каучуков 50/25 и 50/50. Содержание вулканизирующего агента варьировалось в интервале от 1 до 4 мас. ч. Результаты испытаний приведены на рисунках 1–2.

Анализ физико-механических результатов показал, что ТПВ при соотношении каучуков 50/50 при содержании 3 мас. ч. вулканизирующего агента проявляет максимальное значение прочности при разрыве. Относительное удлинение при разрыве для образцов на основе БНКС-28АМН и ХП в соотношении 50/50 пропорционально снижается при увеличении дозировки вулканизирующего агента октофора-ОН.



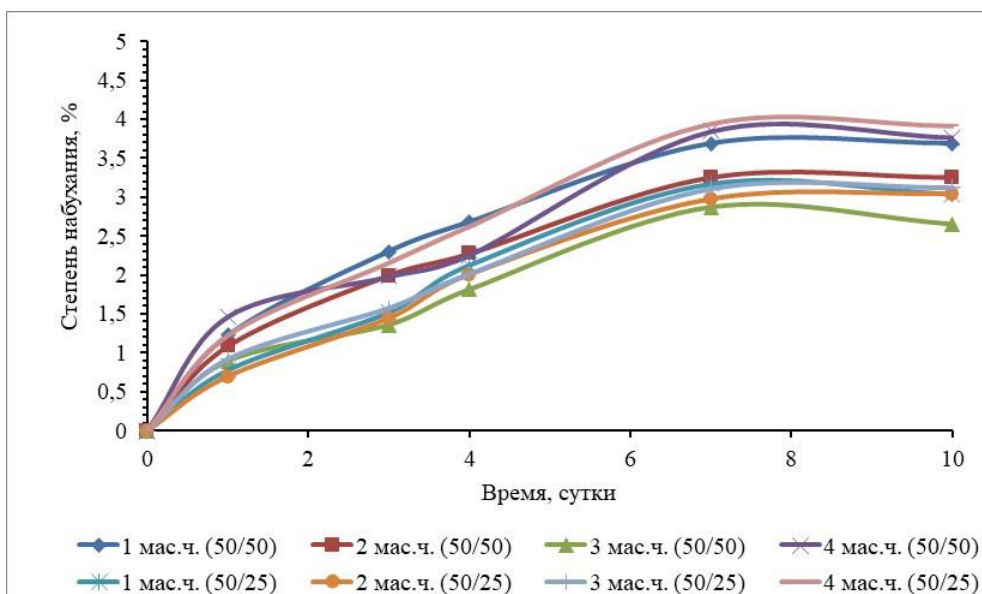
**Рисунок 1 – Влияние содержания октофора-ОН на условную прочность при разрыве**





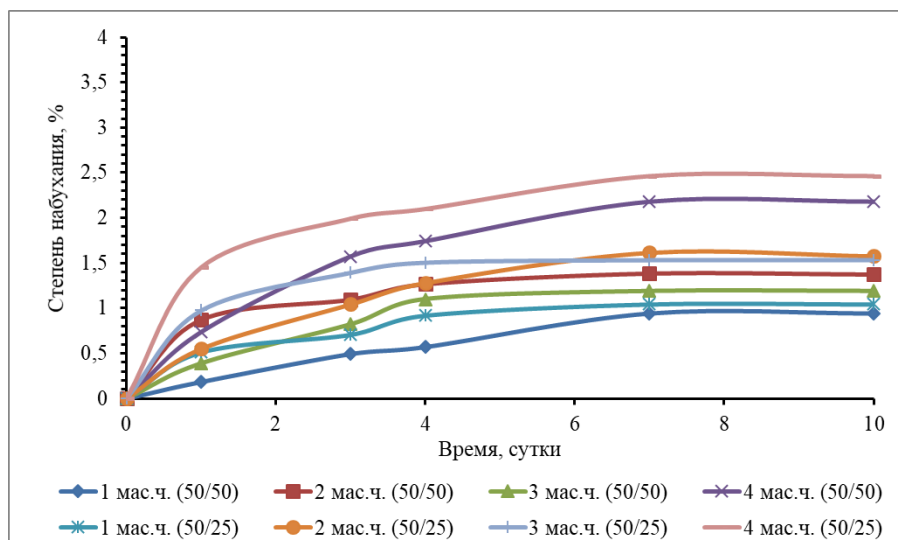
**Рисунок –2 Влияние содержания октофтора-ОН на относительное удлинение при разрыве**

В дальнейшем с целью оценки стойкости ТПВ на воздействие агрессивных сред, полученные композиции были подвержены выдержке в различных средах, т. к. использование более полярного ХП каучука было направлено на повышение стойкости некоторому ряду рабочих агрессивных сред. Далее представлены результаты набухания образцов ТПВ в нескольких средах.

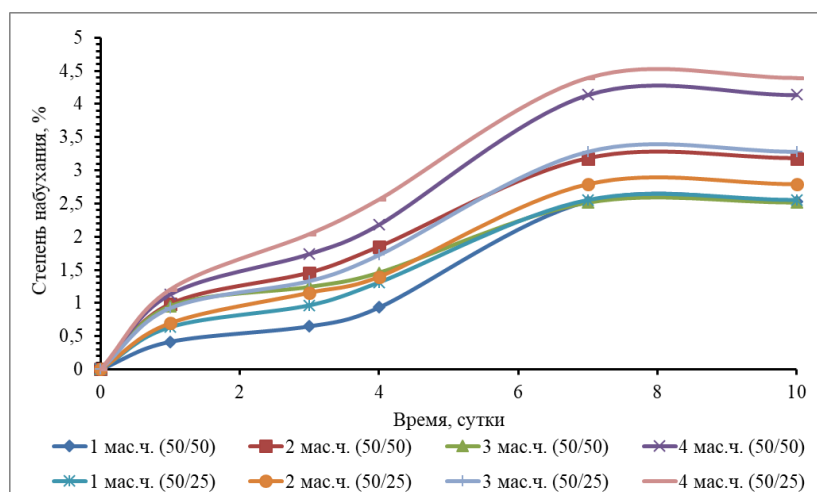


**Рисунок 3 – Изменение степени набухания ТПВ в гидравлическом масле**

Как правило в резиновой промышленности критическая точка набухания ПКМ в среде агрессивных сред считается удовлетворительной до тех пор, пока не превысит 20%. В нашем случае, степень набухания образцов не превышает 5%.



**Рисунок 4 – Изменение степени набухания ТПВ в моторном масле**



**Рисунок 5 – Изменение степени набухания ТПВ в СЖР-1**

Таким образом, на основе проведенных испытаний, разработанный ТПВ на основе смесей бутадиен-нитрильного и хлоропренового каучуков в сочетании с термопластом типа АБС-пластик можно рекомендовать к использованию при производстве резинотехнических изделий, непосредственно контактирующих с автомобильными смазочными материалами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Холден Д., Крихельдорф Х. Р., Куирк Р. П. Термоэластопласты. – СПб.: Профессия, 2011. – 717 с.
2. Вольфсон С. И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства. – М.: Наука, 2004. – 173 с.
3. Охотина Н. А. Сырье и материалы для резиновой промышленности: учебное пособие / Н. А. Охотина, А. Р. Курбангалеева, О. А. Панфилова. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – 112 с.

С. А. Зайцев, асп.; С. Г. Тихомиров, проф., д-р техн. наук;  
 М. А. Кулигина, асп.; М. Н. Холобаев, асп.  
 (ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

## АСПЕКТЫ ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ РАДИОЛИЗА ЭЛАСТОМЕРОВ

В настоящее время производство различных материалов путем радиационно-химической обработки позволяет минимизировать издержки производства и вред окружающей среде. В связи с высокой производительностью и низкими энергетическими затратами в последнее время большое значение приобретают процессы переработки и регенерации эластомеров под действием радиации [1]. Высокая стоимость бутилкаучука определяет целесообразность его регенерации из отработанных изделий. Источником получения регенерата являются, в том числе, отработанные диафрагменные камеры шинных заводов [2]. Для того, чтобы производить регенерат требуемого качества, необходимо тщательно контролировать все параметры технологического процесса. Исходя из этого создание цифрового двойника является целесообразным для интенсификации производства бутилрегенерата.

Первым этапом моделирования процесса является построение пространственной структуры эластомера, ранее описанное авторами в работах [3–5]. В реальных условиях начальная информация о молекулярно-массовом распределении исходного материала и его моментах получается при помощи методов гелепроникающей хроматографии (ГПХ). Но не все современные хроматографы могут предоставить исчерпывающие аналитические данные по распределению длин макромолекул. Однако, оценки величины среднечисловой (1) и среднемассовой (2) молекулярной массы зачастую бывает достаточно для достижения требуемой точности модели пространственной структуры эластомеров.

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

где  $n_i$  – число макромолекул с молекулярной массой  $M_i$

$$\overline{M}_w = \frac{n_1 M_1^2}{\sum n_i M_i} + \frac{n_2 M_2^2}{\sum n_i M_i} + \frac{n_3 M_3^2}{\sum n_i M_i} + \dots = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (2)$$

Важным дополнением для повышения точности модели является добавление в нее объектов, имитирующих специальные добавки,

формирующие свойства конкретного продукта, в том числе технический углерод (техуглерод). Частицы технического углерода представляют собой глобулы, состоящие из деградированных графитовых структур.

Учет техуглерода в пространственной модели проводится следующим образом: при известном объемном соотношении эластомера и техуглерода генерируются сферы, имитирующие глобулы последнего. Размеры глобул генерируются случайным образом, при этом их общий объем строго соответствует заданной объемной доле. Сферы помещаются случайным образом в область моделирования, представляющую собой жестко ограниченный фрагмент трехмерного евклидова пространства заданной формы. Глобулы тоже являются ограничениями, внутри них элементы структуры эластомера находиться не могут. Затем в данной области, исходя из заданных моментов молекулярно-массового распределения, как совокупность точек строится молекулярный ансамбль, каждая из точек представляет собой значимый структурный элемент вещества - мономер. Точки, объединенные между собой первичными связями (продольными), являются макромолекулами. Ансамбль макромолекул строится последовательно, с учетом минимума потенциальной энергии. Построение модели завершается включением в описание процесса образования поперечных (вторичных) химических связей между мономерами, которые отражают процесс вулканизации. Для этого выявляются все возможные пары элементов макромолекулы, которые могут потенциально образовать новую связь в зависимости от критерия расстояния между ними. Таким образом, получена модель эластомера, соответствующая агрегатному состоянию, внутреннему строению и молекулярно-массовому распределению полимера.

Радиация, как неизбежный, высокоэффективный инструмент ионизации, может образовывать ионы и свободные радикалы практически во всех материалах. При воздействии излучения высокой энергии в полимерах происходят глубокие структурные и химические изменения: разрыв поперечных связей, деструкция химических связей между мономерами. Как правило, процессы синтеза и деструкции в облучаемом материале протекают одновременно и являются независимыми друг от друга. Ограничиваясь только процессами деструкции, в модели учтены два присущих данному процессу физических явления. Во-первых, рассеяние частиц излучения на ядрах атомов облучаемого вещества. Во-вторых, потери энергии на ионизацию и разрыв химических связей. Если частица излучения исчерпала свой ионизационный потенциал, она исключается из модели. В рамках исследова-

ния учтено такое свойство техуглерода, как поглощение частиц ионизирующего излучения, например, электронов, что явным образом влияет на деструкцию химических связей - если частица в своей траектории движения пересекает глобулу техуглерода, то с заданной вероятностью она исключается из модели.

На всех этапах моделирования процесса при помощи численных методов перколяции осуществляется оценка таких параметров модели как: молекулярно-массовое распределение, количество и концентрация химических связей различного типа, энергия, потраченная на расщепление химических связей.

Данная работа является частью исследования, направленного на создание автоматизированной системы управления процессом производства бутилрегенерата, обеспечивающей возможность предсказания эксплуатационных характеристик конечного продукта в зависимости от поглощенной дозы. Это позволит использовать отходы производства резинотехнических изделий для повторного применения в производстве шин, кровельных материалов и дорожных покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zaharescu T., Cazac C., Jipa S. Assessment on radiochemical recycling of butyl rubber // Nucl. Meth. in Phys. Res. B. – 2001. – Vol. 185. – P. 360–364.

2. Вагизова Р. Р., Хакимуллин Ю. Н., Степанов П. А., Палютин Ф. М. Некоторые особенности вулканизации радиационного регенерата бутилкаучука // Вестник Казанского технологического университета. – 2006. – № 2. – С. 12–15.

3. Zaitsev S., Tikhomirov S., Semenov M., Karmanova O., Kuligina M., Meleshenko P. Aspects of Modeling Radiolysis in Polymer Structures // 3rd International Conference on Control Systems, Mathematical Modeling, Automation and Energy Efficiency (SUMMA), 2021. – P. 51–55.

4. Zaitsev S. A., Semenov M. E., Meleshenko P. A., Tikhomirov S. G., Chernyaev A. P. Digital model of polymer molecules // J. Phys.: Conf. Ser., 2021. – P. 1745–1748.

5. Mathematical modeling of the thermomechanical destruction process of elastomers treated with ionizing radiation / A. K. Pogodaev, S. G. Tikhomirov, O. V. Karmanova // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2019. – Vol. 54, No. 5. – P. 902–908.

А. И. Глоба, зам. начальника НИЧ, канд. хим. наук;  
Е. О. Богдан, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
А. Ю. Балаш, магистрант (ОАО «Пассатсталь», г. Минск)

## **СТАБИЛИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ БИНАРНЫМИ СМЕСЯМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Одним из перспективных направлений создания экологически безопасных технологий синтеза водных полимерных дисперсий, используемых в качестве пленкообразующих веществ и клеев, является разработка процесса эмульсионной полимеризации. При этом определяющей технической характеристикой водно-дисперсионных полимерных систем является их агрегативная устойчивость, которая достигается за счет использования эмульгирующих веществ в процессе синтеза.

Литературные данные [1–4] свидетельствуют, что смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются более эффективными, чем индивидуальные соединения. Сочетание анионогенных ПАВ, обеспечивающих эффективное мицеллообразование и возможность управления размером частиц, а также электростатическую стабилизацию коллоидной системы, с неионогенными ПАВ, препятствующими коагуляции за счет пространственной или стерической стабилизации и влияющими на увеличение механической, электролитической, термической стабильности, а также стабильности к замерзанию – оттаиванию, позволяет добиться нужного баланса свойств дисперсий. Особенности поведения смешанных систем связаны с наличием специфических взаимодействий между молекулами (ионами) ПАВ различных типов, которые могут приводить к усилению или ослаблению действия смеси в отношении какого-либо свойства системы.

Цель работы заключалась в создании высокоустойчивых полимерных дисперсий на основе акриловых сополимеров за счет использования бинарных смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Для исследования влияния состава смеси водорастворимых ПАВ на поверхностное натяжение использовались водные растворы различных концентраций, содержащие НПРАВ(ОП-10):АПАВ (ДБСNa) в соотношениях равных 1/9; 1/5; 1/3; 1/1,5; 1/1; 1,5/1; 3/1; 5/1; 9/1.

Величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ и их смесей при различных соотношениях ОП-10:ДБСNa, определяли из данных графиков изотерм поверхностного натяжения их водных растворов путем проведения касательных при переходе изотермы на плато, а также путем построения диф-

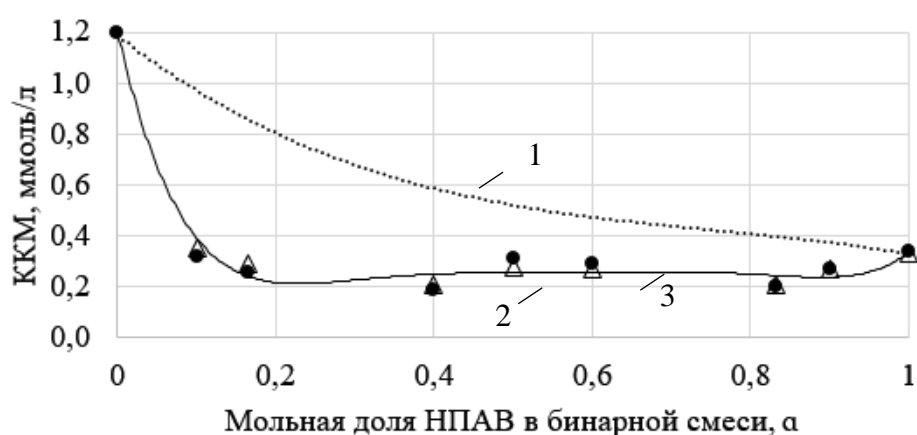
ференциальной формы полученной функции, что позволило получить более точные результаты (таблица).

**Таблица – Параметры межмолекулярного взаимодействия и состав мицелл для смесей ПАВ ДБСNa–ОП-10**

Смесь ОП-10:ДБСNa	Мольная доля НПАВ в бинарной смеси, $\alpha$	ККМ $C_{12}$ , ммоль/л	Мольная доля НПАВ в мицелле, $X_m$	Параметр взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах, $\beta_m$
0/1	0,0	1,20	–	–
1/9	0,1	0,32	0,4300	–4,676
1/5	0,16	0,26	0,4739	–4,759
1/1,5	0,4	0,19	0,5626	–4,825
1/1	0,5	0,31	0,6372	–2,544
1,5/1	0,6	0,29	0,6760	–2,651
5/1	0,83	0,20	0,7135	–4,578
9/1	0,9	0,27	0,8075	–3,294
1/0	1,0	0,34	–	–

Определенные значения величин ККМ индивидуальных ПАВ и их смесей были использованы для оценки синергетического эффекта в изучаемых смесях ПАВ. Теоретические значения ККМ для смеси ПАВ рассчитывались в соответствии с уравнением Ланге-Бека [5].

На основании расчетных данных построена зависимость теоретического значения ККМ смеси ПАВ от мольной доли НПАВ в бинарной смеси (рисунок 1, кривая 1). Кривые 2 и 3 – это аналогичные зависимости, полученные по экспериментальным значениям ККМ, определенным по данным поверхностного натяжения и оптической плотности соответственно.



- ККМ, определенная по данным поверхностного натяжения
- △ ККМ, определенная по данным оптической плотности

**Рисунок 1 – Зависимость ККМ от состава бинарной смеси ПАВ**

Из рисунка 1 видно, что для изученной смеси НПАВ и АПАВ (ОП-10 и ДБСNa), отдельные компоненты которой имеют близкие значения КKM, характерно существенное отклонение от теоретического значения. Такое различие между экспериментальными и теоретическими значениями КKM, рассчитанными по уравнению Ланге-Бека, во всем диапазоне  $\alpha$  свидетельствует об отклонении состава мицелл от идеального.

Для расчета состава мицелл в смешанных системах ПАВ в водных растворах использовали термодинамический подход Рубина, в основе которого лежит теория регулярных растворов. Эта модель с успехом используется при анализе поведения мицеллярных растворов смесей ПАВ разной природы.

Представленные в таблице 1 расчетные значения параметра взаимодействия НПАВ и АПАВ имеют отрицательные значения во всем диапазоне  $\alpha$ . Это свидетельствует о взаимном притяжении разнотипных ПАВ в указанном диапазоне их соотношений. Согласно теории Ланге-Бека считается, что соблюдение двух условий:  $\beta_m < 0$  и  $|\ln(C_1/C_2)| < |\beta_m|$ , свидетельствует о синергизме в мицеллообразовании.

По-видимому, добавление ОП-10 способствует вовлечению ДБСNa в мицеллы, поскольку объемные алкилфенольные фрагменты уменьшают взаимное электростатическое отталкивание анионных групп. Вместе с тем вероятна и возможность образования водородных связей между гидроксильными группами молекул ОП-10 и сульфатными анионами ДБСNa. В совокупности электростатическая стабилизация анионным ПАВ и стерическая стабилизация неионогенным ПАВ приводит к взаимному их усилению.

С использованием исследованных соотношений НПАВ и АПАВ были синтезированы акриловые дисперсии различных составов. Для установления влияния состава сополимера на агрегативную устойчивость латексных систем была проведена серия синтезов с использованием различного мономерного состава реакционной смеси.

Дисперсии, полученные с использованием в качестве мономеров бутилакрилата (БА) и метилметакрилата (ММА), а также гексилэтилакрилата (ГЭА) и ММА, показали достаточно высокую устойчивость при использовании в качестве эмульгатора как ДСNa, ДБСNa, так и смесей ДСNa+ОП-10, ДБСNa+ОП-10. При этом стоит отметить, что использование смесей неионогенного и анионного ПАВ приводит к заметному снижению вязкости дисперсий при одинаковом мономерном составе сополимеров: динамическая вязкость снижается от 1,15 до 0,98 и от 1,30 до 1,06 Па·с при изменении  $\alpha$  от 0 до 0,5 для сополимеров состава БА-ММА и ГЭА-ММА соответственно.



Синтезированные дисперсии имеют отрицательный  $\zeta$ -потенциал поверхности, обусловленный наличием заряженных частиц АПАВ. Величина  $\zeta$ -потенциала синтезированных дисперсий при  $\alpha$  от 0 до 0,4 составляет -64 – -39 мВ, что свидетельствует об их высокой агрегативной устойчивости за счет стабилизирующего действия выбранной системы эмульгаторов. Заряд частиц определяется адсорбцией анионного ПАВ на поверхности полимера при формировании двойного электрического слоя.

Следует заметить, что увеличение мольной доли НПАВ в составе смешанного эмульгатора до 0,4 (НПАВ : АПАВ = 1 : 1,5) и более приводит к существенному снижению по модулю значения электрокинетического потенциала и образованию дисперсий, содержащих мелкозернистый коагулюм, что исключает возможность формирования бездефектных покрытий.

Таким образом, несмотря на возникновение синергетического эффекта при использовании бинарной смеси эмульгаторов, его эффективное стабилизирующее действие проявляется только при  $0 \leq \alpha \leq 0,4$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. 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. – 2014. – Т. 15, № 8. – С. 493–499.
2. Смирнова Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ // Успехи химии. – 2005. – № 74(2). – С. 138–154.
3. Харитонова Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния – неионогенное ПАВ // Коллоидный журнал. – 2022. – Т. 64, № 2. – С. 249–256.
4. Liu Yang, Xiaoli Qin, Jianquan Kan, Xiong Liu, Jinfeng Zhong Improving the Physical and Oxidative Stability of Emulsions Using Mixed Emulsifiers: Casein-Octenyl Succinic Anhydride Modified Starch Combinations // Nanomaterials. – 2019. – № 9. – P. 1018–1035.
5. Глоба А. И., Богдан Е. О., Балаш А. Ю. Синтез и свойства функционализированных стирол-акриловых дисперсий, стабилизированных бинарными смесями поверхностно-активных веществ / Полимерные материалы и технологии. – 2023. – Т. 9, № 3. – С. 63–71.

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ БИНЕНАСЫЩЕННЫМИ СОМОНОМЕРАМИ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ**

Водные дисперсии акриловых полимеров благодаря сочетанию ценных эксплуатационных свойств и соответствию современным экологическим требованиям имеют важное практическое значение не только в технологии лакокрасочных материалов, но и в технологии отделки текстильных материалов. Одним из вариантов повышения эксплуатационных свойств таких материалов является получение терморезистивных водных полимерных дисперсий за счет введения функциональных групп в структуру сополимера, способных к образованию пространственно-сшитой структуры. Во время формирования пленки под воздействием физических факторов (температура, УФ-облучение) либо путем введения в полимерную композицию сшивающих агентов, способных к химическому взаимодействию с реакционноспособными группами полимерной частицы, происходит образование сшитой структуры полимера [1–2].

Работа посвящена синтезу функционализированных биненасыщенными сомономерами стирол-акриловых дисперсий методом радикальной эмульсионной полимеризации.

В качестве основных мономеров для разработки базовых рецептур водных терморезистивных стирол-акриловых дисперсий были выбраны бутилакрилат (БА) и стирол (Ст), которые в определенном соотношении позволяют получать твердую и одновременно эластичную пленку, необходимую для формирования покрытий. В качестве функционализированных сомономеров предложено использовать диметилакрилат этиленгликоля (ДЭГДМА) и трипропиленгликоль диакрилат (ТПГДА), содержащие две кратные связи, способные к полимеризации. Концентрацию функционализированных сомономеров в составе сополимера варьировали от 1 до 10 мас. %.

Подбор технологических режимов синтеза функционализированных стирол-акриловых сополимеров осуществляли путем экспериментального варьирования режимов загрузки мономеров, продолжительности их подачи в реактор, а также скорости перемешивания.

На основании ранее изученных коллоидных свойств ряда ПАВ, а также их бинарных смесей показано, что использование смешанных эмульгаторов позволяет добиться синергетического эффекта их дей-

ствия при эмульсионной полимеризации [3]. Установлено, что при мольной доле НПАВ в бинарной смеси от 0 до 0,4 наблюдается максимальная агрегативная устойчивость дисперсий.

Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие кратных связей в структуре сополимера, что в сочетании с повышением твердости покрытий и одновременным увеличением степени их отверждения свидетельствует об участии кратных связей в процессе отверждения покрытий при определенных условиях (воздействие температуры, иницирующей системы или УФ-облучения).

Для выявления оптимального количественного содержания функционализированных сомономеров в составе сополимера было определено время высыхания покрытий из синтезированных дисперсий в различных условиях и их твердость.

Установлено, что с увеличением концентрации биненасыщенного функционализованного сомономера в составе стирол-акрилового сополимера увеличивается твердость покрытия на его основе. Причем, твердость покрытий для всех образцов, содержащих в качестве бифункционального сомономера ТПГДА выше, чем для сополимеров, содержащих ДЭГДМА.

Установлено, что введение 5 мас. % ДЭГДМА в состав сополимера позволяет сократить время формирования покрытия при 50°C практически в два раза с 40 до 23 мин. При этом введение инициатора пероксидного типа еще в большей степени ускоряет процесс высыхания (до 4–5 мин).

**Таблица – Временя высыхания покрытий при различных условиях**

Состав синтезированных дисперсий	Время высыхания		Твердость, отн. ед.
	при 20±5°C, мин	при 50±5°C, мин	
БА-Ст	87	40	0,03
БА-Ст-ДЭГДМА-5%	83	23	0,14
БА-Ст-ДЭГДМА-10%	82	14	0,19
БА-Ст-ТПГДА-5%,	39	20	0,15
БА-Ст-ТПГДА-10%,	35	12	0,21
БА-Ст-ТПГДА-5% + ДБП-0,05%	–	5	0,15
БА-Ст-ТПГДА-10% + ДБП-0,05%	21	4	0,20
БА-Ст-ТПГДА-5% + ДТБП-0,05%	–	5	0,15
БА-Ст-ТПГДА-10% + ДТБП-0,05%	27	5	0,21

Введение в дисперсию дополнительно пероксидных инициаторов (ДБП или ДТБП) не оказывает существенного влияния на твердость покрытий, поскольку определяющим фактором, вероятно, является увеличение температуры стеклования сополимеров, содержащих ДЭГДМА и ТПГДА, а не степень их сшивки. Следует отметить, что

при 10%-ом содержании функционализированных сомономеров качество покрытий ухудшается, несмотря на высокую твердость, вследствие не полной коалесценции частиц дисперсной фазы при естественной сушке.

Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что оптимальной продолжительностью УФ-облучения покрытий из функционализированных биненасыщенными сомономерами стирол-акриловых дисперсий является 15 мин. Такая продолжительность УФ-воздействия позволяет достигнуть максимальной (практически 70 и 90%) степени отверждения покрытий соответственно для образцов, содержащих 5 и 10 мас. % ДЭГДМА. При этом, учитывая коалесцирующую способность дисперсий, оптимальной концентрацией бифункционального мономера в составе сополимера является 5 мас. %.

Установлено влияние состава сополимера на реологические свойства дисперсий. Показано, что образцы относятся к неньютоновским жидкостям и характеризуются псевдопластичным течением. Выявлено, что при увеличении концентрации биненасыщенного мономера в составе сополимера, вязкость дисперсий увеличивается с 1,3 до 7,8 Па·с при низких скоростях сдвига, причем эта разница практически нивелируется при высоких скоростях сдвига и достигает примерно 0,1–0,4 Па·с.

Полученные латексы перспективны для использования в качестве термореактивных пленкообразующих веществ, а также в качестве компонентов адгезивов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Слепчук И. И., Семешко О. Я., Асаулюк Т. С., Сарибекова Ю. Г. Исследование влияния сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки и свойства стирол-акриловых полимерных пленок / Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2018. – № 7. – С. 68–76.

2. Седова И. В., Бабкин О. Э. Изучение влияния количества двойных связей в олигомере на свойства покрытий УФ-отверждения / Инновационные материалы и технологии в дизайне: материалы III Всероссийской научно-технической конференции, Санкт-Петербург, 23–24 марта 2017 г., Санкт-Петербургский государственный институт кино и телевидения, 2017. – С. 127–135.

3. Глоба А. И., Богдан Е. О., Балаш А. Ю. Синтез и свойства функционализированных стирол-акриловых дисперсий, стабилизированных бинарными смесями поверхностно-активных веществ / Полимерные материалы и технологии. – 2023. – Т. 9, № 3. – С. 63–71.

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

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И ПРИРОДЫ АЛКИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА СВОЙСТВА АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫХ ЛАКОВ**

Для сополимеризации со стиролом наиболее широко применяют алкидные олигомеры с высоким содержанием 9,12-октадекадиеновой (линолевой), а также 9,11-октадекадиеновой кислот, которые содержатся, например, в льняном, соевом, подсолнечном, дегидратированном касторовом (ДКМ) маслах и жирных кислотах таллового масла (ЖКТМ).

Алкидные пленкообразователи – многокомпонентные системы, варьируя тип и количества исходных компонентов или модифицируя алкидные олигомеры, можно широко менять свойства формирующихся покрытий. Для получения алкидно-стирольных пленкообразователей в данной работе использовались предварительно синтезированные алкидные олигомеры различного состава (с жирностью 60 и 70%), отличающиеся природой сырья: в качестве модификатора использовали ДКМ и ЖКТМ; в качестве многоатомного спирта – глицерин и пентаэритрит; в качестве многоосновной кислоты – фталевый ангидрид и смесь фталевого и малеинового ангидридов.

Цель работы – получение сополимеров алкидных олигомеров со стиролом и изучение влияния состава и природы алкидных олигомеров на свойства алкидно-стирольных лаков.

Реакцию сополимеризации алкидного олигомера со стиролом с соотношением алкид:стирол = 60:40 проводили при температуре 140–160°C в растворе с использованием о-ксилола в качестве растворителя и с постепенным добавлением инициатора. Окончание процесса сополимеризации устанавливали по достижению прозрачности пробы, отобранной из реакционной массы, согласно методике проверки «на мутность» [1] и по массовой доле нелетучих веществ (43–53%). После окончания процесса сополимеризации полученную смолу охлаждали до 80–100°C, отгоняли остатки непрореагировавшего стирола и добавляли о-ксилол до массовой доли нелетучих веществ (46±2)%.

На основе синтезированных алкидно-стирольных смол приготовили лаковые композиции. Составы 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  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  при хорошем доступе воздуха. Для ускорения химического отверждения синтезированных пленкообразователей 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 [2] выбрали комплекс сиккативов октоат кобальта / октоат циркония в соотношении 1:1 (0,0025:0,0025 мол. %). Исследование основных свойств лаковых покрытий на основе алкидно-стирольных смол осуществляли, используя стандартные методики: массовая доля нелетучих веществ (ГОСТ 17537); время и степень высыхания при температуре  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$  (ГОСТ 19007); твердость покрытия по маятниковому прибору на маятниковом приборе типа ТМЛ, маятник А (ГОСТ 5233); прочность пленки при ударе (ГОСТ 4765) на приборе «Константа У-2М» («Константа», Россия). Результаты исследований представлены в таблице.

Установлено, что время высыхания алкидно-стирольного лака зависит от типа полиола в рецептуре алкидного олигомера: алкидно-стирольные смолы на основе пентафталевых алкидов отверждаются быстрее, чем на основе глифталевых.

**Таблица – Эксплуатационные свойства алкидно-стирольных лаков**

Композиция	Время высыхания до степени 3 при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ , ч, не более	Твердость, отн. ед., не менее	Прочность при ударе, см
<i>глифталевые</i>			
ГФ-ЖКТМ-60-МА-С	4,0	0,29	20
ГФ-ЖКТМ-70-МА-С	3,6	0,23	30
ГФ-ДКМ-60-С	3,0	0,25	20
ГФ-ДКМ-60-МА-С	3,5	0,22	20
ГФ-ДКМ-70-С	2,8	0,16	30
ГФ-ДКМ-70-МА-С	3,0	0,16	30
<i>пентафталевые</i>			
ПФ-ЖКТМ-60-МА-С	3,5	0,36	15
ПФ-ЖКТМ-70-МА-С	3,2	0,21	40
ПФ-ДКМ-60-С	2,6	0,37	20
ПФ-ДКМ-60-МА-С	2,8	0,34	20
ПФ-ДКМ-70-С	2,0	0,25	55
ПФ-ДКМ-70-МА-С	2,3	0,20	50

Введение малеинового ангидрида в рецептуру алкидного олигомера, модифицированного ДКМ, приводит к увеличению времени вы-

сыхания алкидно-стирольного лака. Алкидно-стирольные лаки с использованием ДКМ, высыхают быстрее, чем лаки на основе ЖКТМ. С увеличением жирности алкидного компонента в алкидно-стирольном пленкообразователе значения твердости покрытий на его основе уменьшаются, при этом значения прочности пленки при ударе увеличиваются, что говорит о пластифицирующем действии маслосодержащего компонента на свойства алкидно-стирольных лаков. Значения твердости покрытий на основе алкидно-стирольных лаков, синтезированных из пентафталевых алкидных олигомеров, выше, чем на основе глифталевых алкидных олигомеров, это связано с разветвленностью многоатомного спирта, входящего в состав алкидного олигомера, и образованием более плотной сетки макромолекул.

В результате проведенных исследований показано, что состав и природа алкидного олигомеров оказывают значительное влияние на свойства алкидно-стирольных лаков. Анализируя представленные данные, определено, что наилучшим комплексом свойств обладает лак на основе алкидно-стирольного пленкообразователя ПФ-ДКМ-70-С, который представляет собой однородную прозрачную вязкую массу светло-желтого цвета (цвет по йодометрической шкале не более 50 мг I<sub>2</sub>/100 см<sup>3</sup>); 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 4 ч, а с комплексом сиккативов октоат кобальта / октоат циркония в соотношении 1:1 (0,0025:0,0025 % мол.) – не более 2 ч; прочность пленки при ударе не менее 55 см. Синтезированный лак может использоваться для получения энергосберегающих композиционных лакокрасочных материалов.

*Работа выполнена в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Химические технологии, процессы и реагенты» задание 1.5 (НИР 2) «Синтез импортозамещающих алкидно-стирольных и акриловых сополимеров для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов», рег. № 20212212.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яблонская Е. И., Прокопчук Н. Р. Разработка технологии алкидно-стирольной смолы и оценка возможности ее использования в промышленности // Полимерные материалы и технологии, 2022. – Т. 8, № 4. – С. 32–40.
2. Шутова А. Л. Алкидные грунтовки естественной сушки с улучшенными защитными свойствами: дис. канд. техн. наук : 05.16.09. Минск, 2011. – 174 с.

УДК 678.06:544.72

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

## **ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО СТАЛИ**

Несмотря на то, что композиты на основе эпоксидных смол давно и широко применяются на практике, их исследования до сих пор продолжаются. Они, в частности, направлены на совершенствование процесса отверждения различными отвердителями [1].

Наличие в эпоксидных смолах двух типов функциональных групп (эпоксидных и гидроксильных) позволяет их отверждать многими отвердителями – соединениями с аминогруппами, карбоксильными, ангидридными и другими функциональными группами. Наибольшее распространение получило отверждение ЭС соединениями аминного типа (алифатические, ароматические, гетероциклические амины и их производные). Такие покрытия отличаются хорошими механическими свойствами, химической стойкостью. Однако отверждение аминами имеет недостатки: токсичность аминов, большой экзотермический эффект, приводящий к местным перегревам и образованию внутренних напряжений в покрытиях.

Делаются обобщения в виде обзора основ и стратегии антикоррозионных покрытий на базе эпоксидных смол. Однако исследования системы эпоксидная смола – наночастицы на сегодняшний день единичные [2]. Это предопределило цель данной работы: улучшение механических и антикоррозионных свойств эпоксидных покрытий по стали наночастицами разной природы; развитие гипотезы о механизме улучшения наночастицами свойств полимерных антикоррозионных покрытий.

Для получения нетоксичных эпоксидных композиций нами использован новый отвердитель – канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт (КТСМА), получаемый из возобновляемого растительного сырья.

Аддукт КТСМА в своем составе имеет функциональные ангидридные и карбоксильные группы, необходимые для взаимодействия с эпоксидными и гидроксильными группами эпоксидной смолы для образования пространственной химически сшитой структуры покрытия [3]. Наночастицы добавляли в количестве 0,005 масс. %; 0,01 масс. %; 0,02 масс.%. Композиции были модифицированы наночастицами



УДА СП,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  (ультрадисперсный алмаз производства НПЗ АО «Синта» и нанопорошки  $ZnO$  и  $TiO_2$  производства ООО «Томские нанопорошки»).

Все составы наносили на предварительно подготовленные металлические подложки с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм. В состав лакокрасочных композиций входили эпоксидная смола ЭД-20, КТСМА и пластификатор, в качестве которого выступил ДЭГ-1. Было установлено, что оптимальное количество пластификатора ДЭГ-1 в композиции составило 7% от массы смолы. Для обеспечения стехиометрического соотношения между функциональными группами смолы и отвердителя их массовое соотношение составило 3:2.

Формирование покрытия протекало в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 45 мин. Так как в качестве растворителя использовался ацетон, то все покрытия подвергались предварительной сушке в естественных условиях (20±2)°C.

Твердость антикоррозионных покрытий определяли с помощью маятникового прибора в соответствии со стандартами ISO 1522–73 и ГОСТ 5233–89. Прочность антикоррозионных покрытий при ударе проводили согласно ГОСТ 4765–73. Адгезию методом решетчатых надрезов антикоррозионных покрытий осуществляли согласно ГОСТ 15140–78. Динамическую вязкость антикоррозионных покрытий определяли на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV- II+Pro.

В таблице 1 представлены физико-механические свойства антикоррозионных покрытий с наноматериалами.

**Таблица 1 – Физико-механические свойства защитных покрытий, модифицированных наночастицами**

Физико-механические свойства	0 %	ZnO, %			TiO <sub>2</sub> , %			УДА СП, %		
		0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02
Твердость, отн. ед.	0,1	0,50	0,30	0,80	0,80	0,61	0,57	0,30	0,66	0,71
Адгезия, балл	4	2	1	1	1	1	1	4	3	3
Прочность при ударе, см	30	50	70	90	90	70	30	35	90	50

Влияние наночастиц на свойства покрытий из эпоксидной смолы, отвержденной новым отвердителем КТСМА, очень сильное.

Прочность при ударе возрастает с 30 до 90 см (0,02 масс. % УДА СП); до 90 см (0,02 масс. %  $ZnO$ ); до 90 см (0,005 масс. %  $TiO_2$ ).

Твердость покрытий возрастает с 0,1 отн. ед. до 0,71 отн. ед. (0,02 масс. % УДА СП); до 0,80 отн. ед. (0,02 масс. %  $ZnO$  и 0,005 масс. %  $TiO_2$ ). Адгезия улучшается с 4 до 3 баллов (0,01 масс. % УДА СП); до 1 балла (0,01 масс. %  $ZnO$ ); до 1 балла (0,005 масс. %  $TiO_2$ ).

Таким образом, наиболее эффективными наномодификаторами являются наночастицы оксидов цветных металлов  $TiO_2$  и  $ZnO$ .

Для доказательства образования физических связей между функциональными группами ЭС и наночастицами была оценена динамическая вязкость смеси смолы с пластификатором без отвердителя. В эту смесь добавляли оптимальные количества изученных наночастиц. Установлен практически двукратный рост динамической вязкости при наномодификации этой смеси.

При этом наибольший рост динамической вязкости, а, следовательно, и межмолекулярных взаимодействий достигается наночастицами оксидов цветных металлов  $TiO_2$  и  $ZnO$ . Установленный рост энергии межмолекулярных взаимодействий (через рост вязкости) в ЭС, содержащей ДЭГ-1, согласуется с гипотезой.

Наночастицы размером до 100 нм, имея на своей поверхности функциональные полярные группы и некомпенсированный электрический заряд, активно взаимодействуют с олигомерными молекулами ЭС по ее функциональным эпоксидным и гидроксильным группам, образуя пространственную систему физических связей, дополнительно к химическим связям отвердителя и молекул ЭС. Можно предположить, что межмолекулярные взаимодействия усиливаются, плотность покрытия возрастает, а, следовательно, растет и его твердость. Дополнительная эластичная физическая сетка выступает демпфером, принимает на себя механическую кинетическую энергию падающего бойка, и прочность покрытия при ударе сильно возрастает, что имеет важное практическое значение. Исходные металлические подложки содержали на поверхности естественный оксид железа, с которым могут взаимодействовать функциональные группы наносимой эпоксидной смолы ЭД-20 и активные поверхности наночастиц. Это важный фактор для усиления адгезии в системе металл – покрытие при обработке металла модифицированными ( $TiO_2$  и  $ZnO$ ) смолами, что подтверждается экспериментально (таблица 1).

Определение стойкости эпоксидных покрытий к статическому воздействию жидкостей проводили по ГОСТ 9.403–80 «Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей». Метод 1 – погружение, при котором образцы выдерживают в жидкости в течение заданного времени.

Испытания защитного покрытия на стойкость к воздействию агрессивных сред выполнялись в следующих жидкостях: дистиллированная вода; 3 %-ный водный раствор хлорида натрия.

В таблице 2 представлены результаты химической стойкости покрытий из смолы ЭД-20, модифицированной наночастицами.

**Таблица 2 – Химическая стойкость покрытий смолы, модифицированная наночастицами**

Наночастицы	Стойкость к статическому воздействию при (20±2)°С, сут., не менее		Адгезия, баллы
	вода	3%-ный водный раствор NaCl	
–	5	4	4
УДА, %			
0,005	5	4	4
0,01	8	5	3
0,02	7	5	3
TiO <sub>2</sub> , %			
0,005	9	7	1
0,01	8	9	1
0,02	8	6	1
ZnO, %			
0,005	6	5	2
0,01	7	5	1
0,02	8	7	1

Из таблицы 2 следует, что стойкость к действию воды возрастает при введении 0,005 масс. % наночастиц TiO<sub>2</sub> с 5 до 9 сут. (на 80%), а в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с 4 до 9 сут. (на 125% при концентрации TiO<sub>2</sub> 0,01 масс. %). При введении 0,02 масс. % TiO<sub>2</sub> стойкость снижается из-за частичной агломерации наночастиц. Адгезия при этом возрастает с 4 до 1 балла. Наномодификация покрытий частицами ZnO менее эффективна: водостойкость возрастает с 5 до 8 сут. (на 60%) при содержании ZnO 0,02 масс. %, а в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с 4 до 7 сут. (на 75%) при содержании ZnO 0,02 масс. %. Большую эффективность TiO<sub>2</sub> по сравнению с ZnO можно объяснить большим поверхностным зарядом частиц TiO<sub>2</sub>.

Наночастицы УДА также повышают антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий, но в меньшей мере, чем частицы оксидов цветных металлов. Водостойкость находится на уровне покрытий с 0,02 мас. % ZnO. Стойкость к 3%-ному водному раствору хлорида натрия возрастает всего лишь с 4 до 5 сут. (на 25%), а адгезия улучшается всего лишь на 1 балл: с 4 до 3. Это можно связать с меньшей поверхностной энергией частиц УДА.

Таким образом, наночастицы TiO<sub>2</sub> и ZnO наиболее эффективно повышают антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий по стали. Надмолекулярная структура по типу взаимопроникающих сеток препятствует диффузии агрессивной среды через пленку к поверхности металла, замедляет его коррозию. Кроме того, полярные группы на поверхности наночастиц взаимодействуют с оксидными группами металлов MeO, образовавшимися механической или химической под-

готовкой поверхности металла перед нанесением на него защитного покрытия. Так, наночастицы притягивают молекулы ЭС к поверхности металла. Поэтому наномодификация покрытий одновременно улучшает их адгезию к металлу, препятствуя развитию подпленочной коррозии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бормотов А. Н. Оптимизация полимерной матрицы эпоксидных композитов // Международный научно-исследовательский журнал. – 2022. – № 1. – 115 с.
2. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 25–29.
3. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. – Минск: БГТУ, 2020. – 412 с.

УДК 676.085.4

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

#### МОДИФИЦИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА ЗГВ-101 НАНОЧАСТИЦАМИ $TiO_2$ И $ZnO$

Метод литья по выплавляемым моделям, благодаря преимуществу по сравнению с другими способами изготовления отливок, получил значительное распространение. Он позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а иногда получить литую деталь без дополнительной обработки перед сборкой.

Базовым вариантом нескольких типов модельных составов, выпускаемых на ОАО «Завод горного воска» (г.п. Свислочь, Республика Беларусь), является ЗГВ-101 [1]. Он уступает зарубежным аналогам по теплостойкости, но отличается от них меньшей стоимостью из-за использования в его составе доступных, недорогих компонентов. Недавно [2] нами установлено повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 наночастицами ультрадисперсного алмаза и алмазсодержащей шихты в сверхмалых количествах: 0,005–0,010 масс. %.

Целью исследования является создание модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям пониженной усадки и повышенной теплостойкости путем связывания компонентов состава ЗГВ-101 дополнительными физическими взаимодействиями, создаваемыми наночастицами  $TiO_2$  и  $ZnO$ , основываясь на их высокой

некомпенсированной энергии поверхности.

Объектами исследования стали МС ЗГВ- 101, предназначенный для точного литья производства ОАО «Завод горного воска», а также нанопорошки оксида цинка и диоксида титана производства ООО «Томские нанопорошки». Наночастицы в МС ЗГВ-101 вводились в количестве 0,005; 0,05; 0,1 мас. %.

Модельный состав предварительно нагревали на электрической плитке до температуры его плавления 110°C. Затем порциями добавляли расчетное количество наночастиц при непрерывном перемешивании расплава в течение 30 мин, что обеспечивало равномерное распределение наночастиц по всему объему композиции.

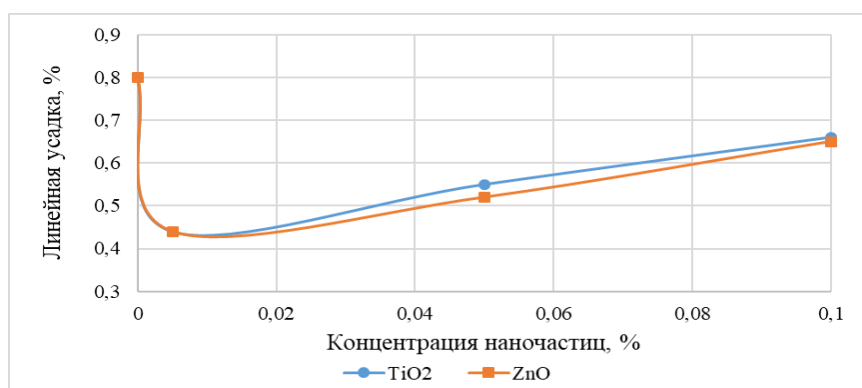
Линейную (технологическую) усадку определяли по изменению длины затвердевших образцов, изготовленных в виде брусков с сечением 4×10 мм и длиной 90 мм. Заливку модельных составов проводили без давления в формы из фторопласта при температуре 110°C. Измерение длины образцов проводили через 24 ч после их затвердевания при 20°C электронным штангельциркулем марки F-5096PE3 (0–250 мм) с точностью до 0,001 мм. Погрешность оценки усадки не превышала 0,1%.

Линейную усадку МС определяли по формуле:

$$У = (L_0 - L) / L_0 \cdot 100\%,$$

где  $У$  – усадка, %;  $L_0$  – размер отливки при температуре затвердевания;  $L$  – размер отливки после остывания до комнатной температуры.

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



**Рисунок 1 – Зависимость линейной усадки от концентрации наночастиц**

Из рисунка 1 наблюдается существенное снижение усадки наномодифицированных составов: с 0,8 до 0,44% (при 0,005 масс. %); с 0,8 до 0,55% (при 0,05 масс. %); с 0,8 до 0,66% (при 0,1 масс. %). При этом значения усадки составов, содержащих TiO<sub>2</sub> и ZnO, практи-

чески одинаковы.

Оптимальная концентрация 0,005 масс. %. Предложена гипотеза, объясняющая снижение усадки наночастицами состава 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 0,1 % масс. в композициях нарушается равномерность их распределения по объему (из-за частичной агрегации избыточных частиц), снижается их взаимодействие с функциональными группами компонентов ЗГВ-101.

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

Теплостойкость МС оценивали по температурам размягчения ( $T_p$ ) и каплепадения по Уббеллоде ( $T_{УБ}$ ).

Температуру размягчения ( $T_p$ ) наномодифицированных и контрольного (немодифицированного) образцов определяли по ГОСТ 23863–79 на аппарате типа ИКАР. За температуру размягчения  $T_p$  принимали среднее арифметическое из четырёх показаний термометра для каждого образца. Расхождения между наиболее отличающимися показаниями термометра не превышали 0,8 °С (рисунок 2).

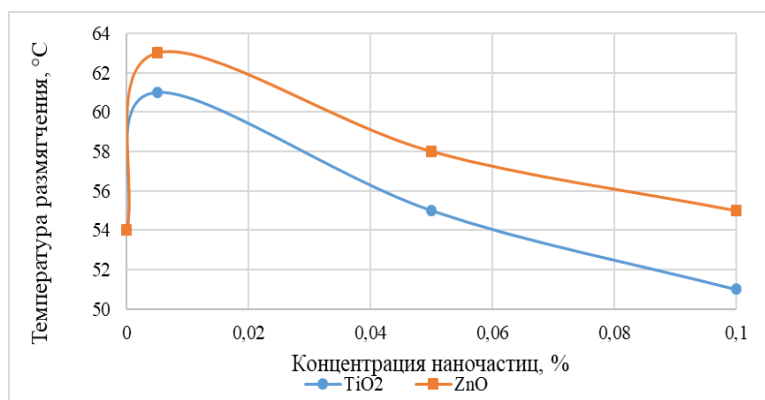


Рисунок 2 – Зависимость температуры размягчения от концентрации наночастиц

При малых концентрациях  $TiO_2$  (0,005 % масс.) наблюдается резкий рост температуры размягчения (61 °С). Затем при 0,05 % масс. этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1 % масс. наблюдается снижение температуры размягчения на 4°С. Таким образом, оптимальной концентрацией наночастиц  $TiO_2$  в ЗГВ-101 является концентрация 0,005 % масс.

При малых концентрациях  $ZnO$  (0,005 % масс.) наблюдается резкий рост температуры размягчения (63°С). Затем при 0,05 % масс.

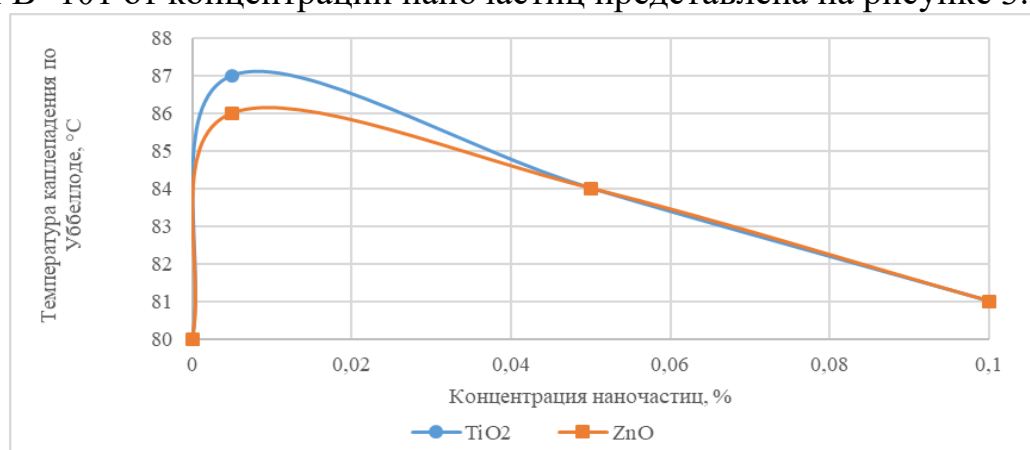
этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1% масс. наблюдается снижение температуры размягчения на 3 °С. Таким образом, оптимальной концентрацией наноалмазных частиц ZnO в ЗГВ-101 является концентрация 0,005 % масс.

Из рисунка 2 видно, что при концентрации 0,005 % масс. TiO<sub>2</sub> наблюдается резкий рост температуры T<sub>p</sub>.

Повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-101 при малых концентрациях наноалмазных частиц TiO<sub>2</sub> и ZnO имеет практическое значение: температура размягчения повышается на 7°С.

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса. Температуру каплепадения определяют в приборе Уббеллоде. Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в стеклянную чашечку с отверстием в дне. За температуру каплепадения по Уббеллоде принимали среднее арифметическое трех показаний термометра для каждого образца.

Зависимость температуры каплепадения по Уббеллоде МС ЗГВ- 101 от концентрации наночастиц представлена на рисунке 3.



**Рисунок 3 – Зависимость температуры каплепадения по Уббеллоде от концентрации наночастиц**

Зависимости температуры размягчения (T<sub>p</sub>) и температуры каплепадения по Уббеллоде (T<sub>уб</sub>) от концентрации наночастиц TiO<sub>2</sub> и ZnO по своему характеру схожи. В начале при малых концентрациях наночастиц TiO<sub>2</sub> (0,005 % масс.) наблюдается резкий рост температуры каплепадения по Уббеллоде (87°С). Затем при 0,05 % масс. этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,1 % масс. наблюдается снижение температуры каплепадения по Уббеллоде на 3°С. Таким образом, оптимальной концентрацией наноалмазных частиц TiO<sub>2</sub> в ЗГВ-101 является концентрация наноразмерных частиц 0,005 % масс.

Достигнутое повышение теплостойкости модельного состава

ЗГВ-101 при очень малых концентрациях наноалмазных частиц имеет практическое значение: температура размягчения и температура каплепадения по Уббеллоде возрастают на 7–6°C.

Высокая теплостойкость модельных составов особенно важна при производстве сверхточных деталей больших геометрических размеров во избежание потери формы модели, особенно при повышенных температурах воздуха в цеху.

Линейная усадка МС ЗГВ-101 снижена на 45%, а его теплостойкость повышена на 7°C введением в него 0,005 % масс. наночастиц TiO<sub>2</sub> или ZnO. Высказана гипотеза о снижении усадки и повышении теплостойкости МС ЗГВ-101: наночастицы с полярными химическими группами на своей энергетически активной поверхности, взаимодействуя по карбоксильным и гидроксильным группам компонентов, входящих в состав модельного состава, образуют дополнительную физическую сетку, удерживающую компоненты в композиции и повышающие ее устойчивость в температурно-силовых полях.

При нагревании МС до температуры размягчения физические связи в основном разрушаются, а при его охлаждении они восстанавливаются, композиция затвердевает. Этот обратимый процесс можно осуществить несколько раз без потери достигнутых усадки и теплостойкости МС. Поэтому его использование возможно повторно для получения литых деталей, что повышает конкурентоспособность модифицированного состава ЗГВ-101.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. – Минск: БГТУ, 2020. – 412 с.
2. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. – 2023. – № 8. – С. 25–29.
3. Модификация наноалмазными частицами модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Нанопизика и наноматериалы: сб. науч. тр. междунар. Симпозиума. – СПб., 2021. – С. 234–239.



УДК 678.027.3:001.895

О. И. Карпович, зав. кафедрой МиК, канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
А. М. Пышняк (ОАО «Пеленг», г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПЕЧАТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

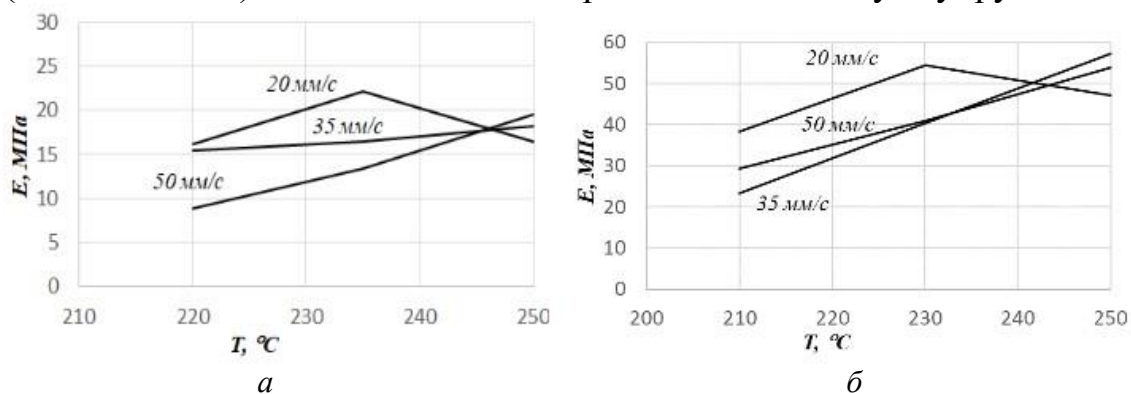
Термопластичные эластомеры широко используются для изготовления изделий различного назначения с использованием аддитивных технологий. Из термопластичных эластомеров изготавливают такие изделия как герметизирующие и уплотняющие прокладки, накладки, рукоятки, эластичные компоненты для бытовой техники, сидения для велосипедов, изделия медицинского и спортивного назначения и т.п. Существует большое количество производителей филамента из термопластичных эластомеров для 3Д-печати (REC, Bestfilament, Arnitel, NinjaTek и др.). Характеристики материала в изделии, получаемом методом 3Д-печати существенно зависят от параметров печати (температура сопла, температура стола, скорость печати, толщина слоя и т.п.) [1]. Как правило, рекомендуемые производителем параметры печати лежат в достаточно широких пределах и сведения о режимах, обеспечивающих получение максимальных значений прочности и жесткости отсутствуют. Целью данной работы является установление параметров печати изделий из термопластичных эластомеров, обеспечивающих наилучшие показатели прочности и жесткости.

Для исследований использовали такие распространенные в 3Д-печати термопластичные эластомеры, как *eTPU-95A* и *eLastic* (производитель *eSun*).

Для изготовления образцов использовали технологию аддитивного синтеза, известную как экструзия материала. Образцы получали с использованием 3Д принтера *Anycubic 4MAX Pro*. При изготовлении образцов варьировали температуру экструдера в диапазоне 210–250 °С и скорость печати 20–50 мм/с. Для полученных образцов определяли прочность и модуль упругости при растяжении, напряжения при деформации 100 и 300 %, относительное удлинение при разрыве.

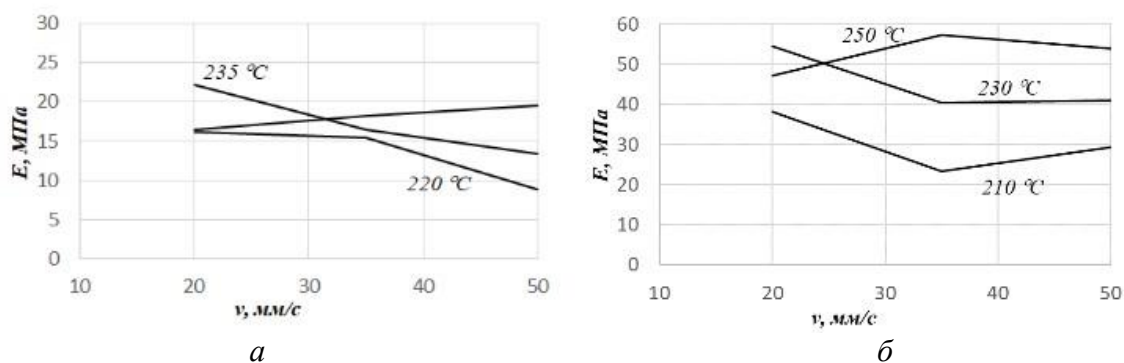
На рисунке 1 представлена зависимость модуля упругости при растяжении от температуры печати для различных скоростей печати. В целом в исследуемом диапазоне модуль упругости возрастает с увеличением температуры печати. Однако при скорости печати 20 мм/с после значения температуры 235°С (для *eLastic*) и температуры 230°С

(для *eTPU-95A*) наблюдается некоторое снижение модуля упругости.



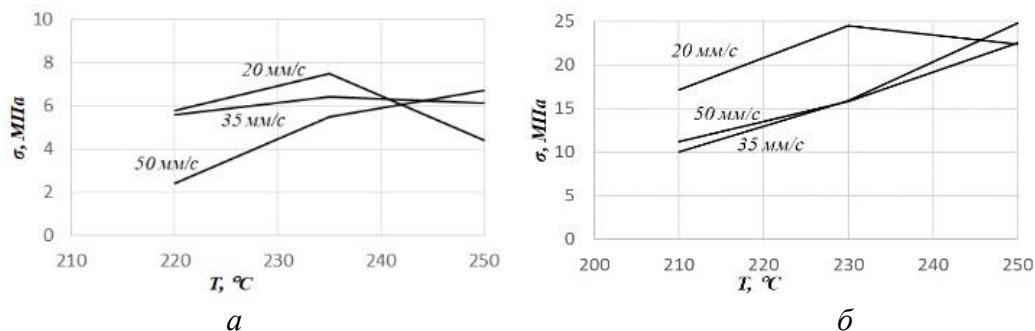
**Рисунок 1 – Зависимости модуля упругости при растяжении от температуры печати для *eLastic* (а) и *eTPU-95A* (б)**

Зависимость модуля упругости от скорости печати представлена на рисунке 2. С увеличением скорости печати при температурах 220 и 230°C для *eLastic* и температурах 210 и 230°C для *eTPU-95A* модуль упругости снижается. При температуре печати 250°C для обоих материалов наблюдали повышение модуля упругости при растяжении.

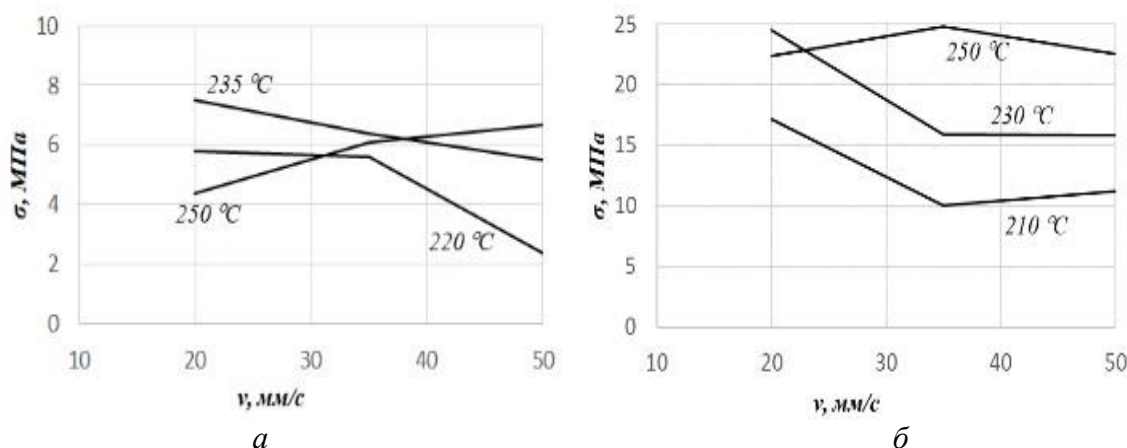


**Рисунок 2 – Зависимости модуля упругости при растяжении от скорости печати для *eLastic* (а) и *eTPU-95A* (б)**

Зависимости прочности при растяжении от температуры и скорости печати для исследуемых материалов представлены на рисунках 3 и 4.



**Рисунок 3 – Зависимости прочности при растяжении от скорости печати для *eLastic* (а) и *eTPU-95A* (б)**



**Рис. 4. Зависимости прочности при растяжении от скорости печати для eLastic (а) и eTPU-95A (б)**

В целом данные зависимости аналогичны зависимостям модуля упругости от температуры и скорости печати. Прочность при растяжении для исследуемых материалов возрастает с увеличением температуры печати и снижается при увеличении скорости печати. При скорости печати 20 мм/с после значения температуры 235 °C (для *eLastic*) и температуры 230 °C (для *eTPU-95A*) наблюдается некоторое снижение прочности при растяжении.

При температуре печати 250 °C для обоих материалов наблюдается повышение прочности при растяжении.

По результатам исследований можно сделать вывод, что наиболее оптимальными с точки зрения упругих и прочностных характеристик параметрами печати изделий из материала *eLastic* являются: температура печати 235 °C при скорости 20 мм/с или температура печати 250 °C при скорости 50 мм/с. Для материала *eTPU-95A* оптимальными являются режимы: температура печати 235 °C при скорости 35 мм/с.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Протасеня Т. А., Крень А. П., Ланцман Г. А., Дьякова Г. Н. Оценка влияния параметров 3D-печати полимерных изделий и режимов их постобработки на физико-механические характеристики продукции аддитивного синтеза // Современные методы и приборы контроля качества и диагностики состояния объектов: сб. ст. 8-й Междунар. науч.-техн. конф. – Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2022. – С. 199–204.

О. И. Исроилов, докторант;  
Б. Ф. Мухиддинов, проф., д-р хим. наук  
(НГГТУ, г. Навоий, Республика Узбекистан);  
Ш. Д. Ширинов, доц.; А. Т. Джалилов, академик  
(ТНИИХТ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

## СИНТЕЗ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СОЛЕЙ ХРОМА

В данной работе показан синтез высокоэластичных гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и солей хрома. Методом ИК-спектроскопии определена структура синтезированного гидрогеля. Многочисленными опытами доказано, что степень набухания синтезированного гидрогеля зависит от температуры, времени реакции и концентрации связующего [1].

Синтезированные гидрогели повышенной плотности уменьшают свой расход за счет того, что они сохраняют влагу и минеральные удобрения в больших количествах, что доказано результатами исследований. Высокоэластичные гидрогели могут несколько раз реабсорбировать воду, диссоциируя на безвредные компоненты в конце срока службы. В ходе опытов было доказано, что карбоксиметилцеллюлоза образует комплекс с хромом, и было установлено, что такой комплекс обладает высокой способностью к набуханию [2].

Изучили кинетику набухания полученных гидрогелей. Найдено, что через 5 минут погружения синтезированных гидрогелей, у которых массовая доля связующего 0,1% и 0,2% набухание произошло соответственно в 10; 5 кратном размере, а через 50 минут, увеличилось в 90; 65 раз. При продолжении погружения в воду максимальное набухание наблюдалось на 390 минуте и составило 280; 200 раз, соответственно [3].

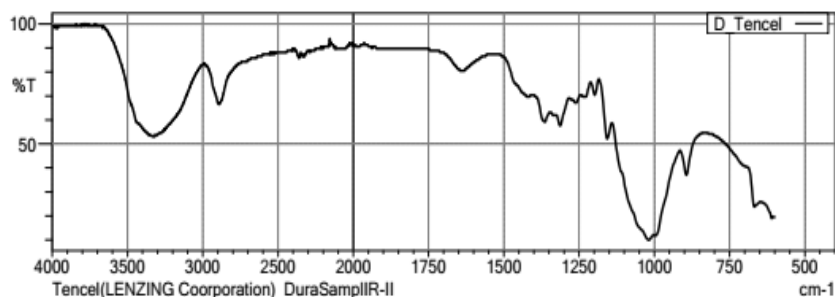
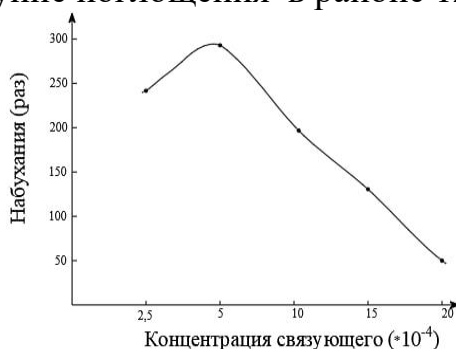


Рисунок 1 – ИК спектр гидрогеля, полученного на основе Cr-КМЦ

На ИК-спектре образца Cr-КМЦ (рисунок 1) наблюдается интенсивное валентное поглощение, принадлежащее группе -ОН в обла-

сти 3400–3370  $\text{см}^{-1}$ . Присутствуют валентные асимметричные колебания групп  $-\text{CH}$  в области 2922–2868  $\text{см}^{-1}$  и деформационные колебания в области 899  $\text{см}^{-1}$ . В области 1615–1611  $\text{см}^{-1}$  наблюдается асимметричность валентного поглощения группы  $>\text{C}=\text{O}$ , а поле симметричной области валентного поглощения этой группы наблюдается при 1310–1327  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивное валентное поглощение в области 2143  $\text{см}^{-1}$  принадлежит группе  $-\text{CH}_2$ , а деформационные колебания этой же группы наблюдаются в области 1421  $\text{см}^{-1}$ . Симметричное валентное колебание группы  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  наблюдается в области 1057–1100  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащей к группе поглощения в районе 1270  $\text{см}^{-1}$ .



**Рисунок 2 – Влияние концентрации связующего на набухание полученных гидрогелей на основе КМЦ**

На степень набухания гидрогеля влияет количество добавляемого нитрата хрома. Доказано, что с уменьшением количества используемого связующего, увеличивается степень набухания (рисунок 2). При добавлении большого количества связующего, количество связей между макромолекулами становится больше и это приводит к снижению набухаемости. Наоборот, если намного уменьшить количество связующего, это приведет к уменьшению количества связей и произойдет растворение гидрогелей, синтезированных за счет завышения набухающих свойств [4]. На основе КМЦ и солей хрома были синтезированы высокоэластичные гидрогели. В роли связующего в реакции применили нитрат хрома. Определили и изучили оптимальные условия получения гидрогелей. Методом ИК-спектроскопии была определена структура синтезированного гидрогеля. Найдено, что степень набухания синтезированных гидрогелей зависит от температуры реакции, концентрации связующего и времени проведения реакции. Гидрогели на основе КМЦ с добавлением нитрата хрома поглощают воду до 280 г/г при добавлении 0,1% нитрата хрома, применяемого в качестве связующего.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Prabhpreet K., Ruchi A. Hydrogels in Agriculture: Prospects and Challenges // Journal of Polymers and the Environment. – Vol 31(9). –

P. 1–18. DOI:10.1007/s10924-023-02859-1.

2. Холназаров Б. А., Ширинов Ш. Д., Дялилов А. Т. Синтез гидрогеля на основе крахмала и акриловой кислоты // Композиционные материалы научно-технический и производственный журнал. – 2019. – № 1. – С. 50–51.

3. Isroilov O. I., Muxiddinov B. F., Shirinov Sh. D. Xrom tuzlari va karboksimetil-sellyuloza asosida gidrogellar sintez qilish // Navoiy kon-metallurgiya kombinatining 65 yilligiga bag'ishlangan. 2013. – Vol. 2. – P. 215.

4. Isroilov O. I., Muxiddinov B. F., Shirinov Sh. D., Djalilov A. T. Karboksimetilsellyuloza asosida gidrogellar sintezi va ularning xarakteristikasi // Problems, innovative proposals and solutions in petrochemical chemistry and technology. – 2023. – P. 361–365.

5. Rizwan M., Rubina S., Arjumand G., Durani I., Naseem S. Materials diversity of hydrogel: Synthesis, polymerization process and soil conditioning properties in agricultural field // Journal of Advanced Research, 2021. – Vol. 33. – P. 15.

6. Shermamatovich S. D., Davlatovich S. S., Orifjonovich Y. M., Oydin A. Hydrogel production of new generation based on local raw materials // European Science Review, 2018. – Vol. 1. – P. 11–12.

УДК 678.7

А. А. Любимогов, магистрант;  
С. В. Борисов, доц., канд. техн. наук;  
М. А. Ваниев, зав. кафедрой ХТПЭ, д-р техн. наук  
(ФГБОУ ВО «ВолГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

## **МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ФОСФАТАМИ МЕДИ ДЛЯ ПРИДАНИЯ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ**

В настоящее время широко распространены и используются в различных областях полимерные композиционные материалы, но в большинстве случаев эти материалы хорошо поддерживают горение. Для придания им пожаробезопасных свойств используются связующие вещества, содержащие антипирены. Однако материалы, содержащие антипирены с галогенами, при горении могут выделять токсичные вещества. Для понижения горючести полимерных композиционных материалов могут использоваться соединения металлов, к примеру, соединения меди, которые способствуют понижению горения.

В [1–4] было доказано, что полимерные материалы, содержащие в своём составе соединения меди, имели горючесть меньше, чем образцы без меди. В связи с этим, целью данного исследования стала

разработка связующего на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных фосфатами меди. В качестве объектов исследования были выбраны: эпоксидная смола марки ЭД-20, ортофосфорная кислота, кристаллогидрат гидрофосфата меди и гидрофосфат аммония.

Компоненты подбирались следующим образом: кристаллогидрат гидрофосфата меди представляет собой порошок и растворить его в смоле очень трудно. Чтобы равномерно распределить гидрофосфат меди в смоле, растворили его изначально в фосфорной кислоте. Полученная смесь хорошо растворяется в эпоксидной смоле, а для того, чтобы ингибировать процесс отверждения композиции, был добавлен гидрофосфат аммония, который к тому же увеличивает содержание фосфора и азота в системе, что благоприятно для понижения горючести. Соотношения компонентов исследуемых композиций были подобраны опытным путём.

Для того, чтобы удостовериться в том, что гидрофосфат меди оказывает влияние на понижение горючести эпоксидных олигомеров, полимерные образцы разработанных композиций были подвергнуты испытаниям на определение кислородного индекса.

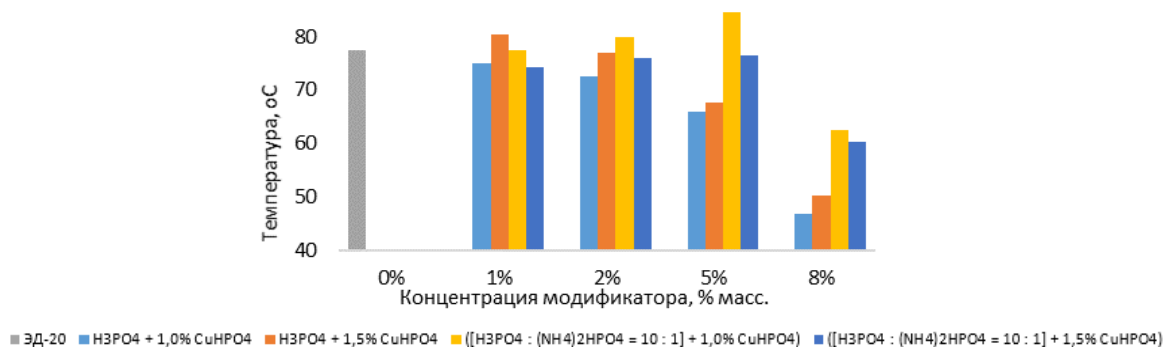
**Таблица 1 – Рецептуры исследуемых композиций**

Шифр рецептуры модификатора	Содержание составляющих модификатора		
	CuHPO <sub>4</sub> , масс. ч.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , масс. ч.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , масс. ч.
1	0,1111	1	10
2	0,1117	1	10
3	0,1010	–	10
4	0,1015	–	10

**Таблица 2 – Кислородный индекс исследуемых полимеров, содержащих модификатор (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>+CuHPO<sub>4</sub>)**

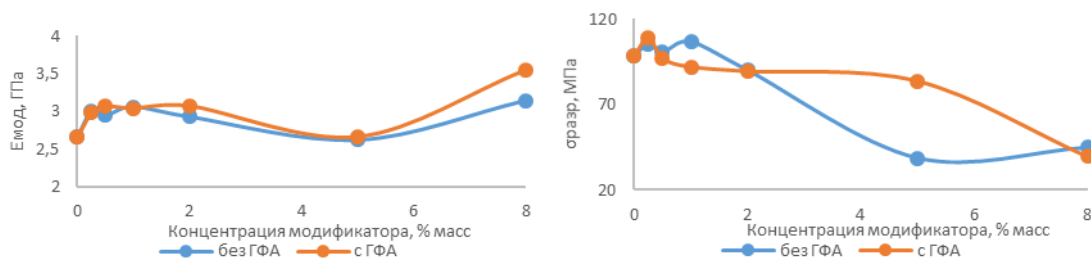
Содержание модификатора	Содержание(теор.) P, % масс.	Содержание(теор) Cu, % масс.	Кислородный индекс, % об.
0,25%	0,0698	0,00017	Менее 21
0,50%	0,1393	0,00035	Менее 21
1%	0,2774	0,00071	22,2
2%	0,5498	0,00144	22,1
5%	1,3386	0,00371	24,3
8%	2,0873	0,00613	25,1

Из данных, представленных в таблице, видно, что влияние модификатора, содержащего гидрофосфат меди, оказывает положительное влияние на величину кислородного индекса, достигая значения в 25,1 % об. Далее исследуемые образцы разработанных композиций подвергались испытаниям для определения физико-механических характеристик.



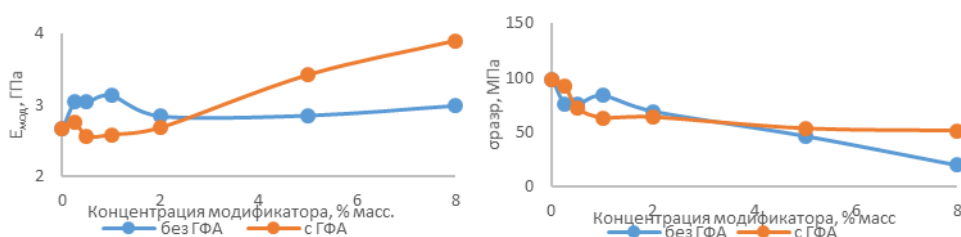
**Рисунок 1 – Данные испытаний определения температуры прогиба под нагрузкой для полимерных композиций**

На рисунке 1 видно, что происходит спад теплостойкости полимерного материала при увеличении содержания модификатора. Предположительно это связано со снижением степени сшивки в полимерной системе.



**Рисунок 2 – Графики физико-механических испытаний для полимерных образцов**

(С ГФА - $[\text{H}_3\text{PO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 10 : 1] + 1,0\% \text{CuHPO}_4$ , без ГФА -  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 1,0\% \text{CuHPO}_4$ ) на статический изгиб



**Рисунок 3 – Графики физико-механических испытаний для полимерных образцов**

(С ГФА - $[\text{H}_3\text{PO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 10 : 1] + 1,5\% \text{CuHPO}_4$ , без ГФА -  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 1,5\% \text{CuHPO}_4$ ) на статический изгиб

На рисунках 2–3 видно, что модификатор оказывает негативный эффект на прочность полимерной системы, но при этом идёт увеличение модуля упругости, что является не маловажным показателем для полимерных материалов. Снижение прочности может быть связано с тем, что гидрофосфат меди и фосфорная кислота взаимодействуют с отверждающим компонентом ТЭТА.

Таким образом можно с уверенностью сказать, что влияние гид-



рофосфата меди в сочетании с ортофосфорной кислотой и гидрофосфатом аммония положительно влияет на понижение горючести полимерной системы на основе эпоксидного связующего. Это подтверждается повышением кислородного индекса полимерной системы до 25,1 % об.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Movahedifar, Vahabi, Saeb, Thomas. Flame Retardant Epoxy Composites on the Road of Innovation: An Analysis with Flame Retardancy Index for Future Development // *Molecules*, 2019. – Vol. 24(21). – P. 39–64.
2. Salasinska K., Celiński M., Mizera K., Kozikowski P., Leszczyński M. K., Gajek A. Synergistic effect between histidine phosphate complex and hazelnut shell for flammability reduction of lowsmoke emission epoxy resin // *Polymer Degradation and Stability*, 2020. – P. 109–292.
3. Mulan C., Xiaowei M., Wei C., Xuan W., Daolin Y., Jiancha X., Yuan H., Weiyi X. Covalent organic framework with Cu-containing compounds for enhancing flame retardancy and smoke suppression effects on epoxy resin, 2022. – Vol. 156. – P. 45–48.
4. Huang Z., Drigo N., Wang Z., Zhao R., Lehner S., Jovic M., Gaan S. Fire safe epoxy composite with low dielectric properties from a combination of fluoro-phosphonium salt, melamine and copper hydroxystannate, 2022. – P. 110–133.

УДК 678.02.678.6

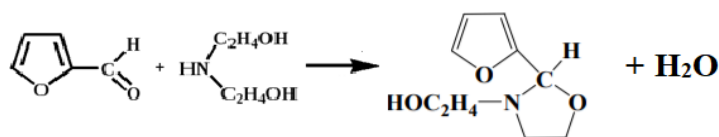
Р. Ш. Губайдуллин, ассист.  
(АГУ, г. Андижан, Республика Узбекистан);  
М. Г. Алимухамедов, проф., д-р техн. наук;  
Р. И. Адилов, проф., д-р техн. наук  
(ТХТИ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

### **РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИЙ ЖЁСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОГО ФУРФУРИЛАМИНАДИЭТАНОЛА**

Гидроксилазотсодержащие олигомеры нашли широкое применение в производстве жёстких пенополиуретанов (ЖППУ) в качестве катализаторов. В нашей предыдущей работе [1] нами у синтезированного продукта определены молекулярная масса, гидроксильное число и содержание третичного амина. ИК-спектроскопией идентифицированы исходные вещества и конечный продукт реакции. Определена возможность получения гидроксилазотсодержащих олигомеров (ГА-

СО) пенополиуретанового назначения поликонденсацией фурфурола диэтаноломином. Синтезированный продукт, фурфуриламинадиетанол (ФАДЭ), позволяет заменить Лапрамол-294, используемый в традиционных рецептурах получения ЖППУ и сочетает в себе тепло-, термо-, огнестойкость с высокими физико-механическими свойствами уретановых пенопластов [2–4]. ЖППУ на их основе отличаются повышенными теплофизическими показателями [5–6].

Ниже представлена реакция образования синтезированного продукта – фурфуриламинадиетанола:



На ИК – спектрах готового продукта, представленного ниже (рисунок 1), имеются полосы поглощения ассоциированных гидроксильных групп при 3360, 3132, 1031  $\text{см}^{-1}$ ; характерных для первичных гидроксильных групп при 2951, 2879, 2814 и 1463  $\text{см}^{-1}$ ; валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$ , связанных с непосредственно с углеродом при 1670  $\text{см}^{-1}$ ; характерных для метиленовых групп при 1365 и 1392  $\text{см}^{-1}$ .

ЖППУ получали перемешиванием заранее взвешенной композиции дисковой мешалкой с частотой вращения 2800–3000 об/мин. Параметры вспенивания снимали при свободном вспенивании композиции. Для определения физико-механических свойств композицию заливали в металлическую форму размерами 160x180x70мм, предварительно нагретую до 40–60 $^{\circ}\text{C}$ . Физико-механические свойства ЖППУ определяли согласно соответствующим методикам [6] и стандартам. Свойства получаемого ЖППУ целиком зависят от типа и строения исходных соединений.

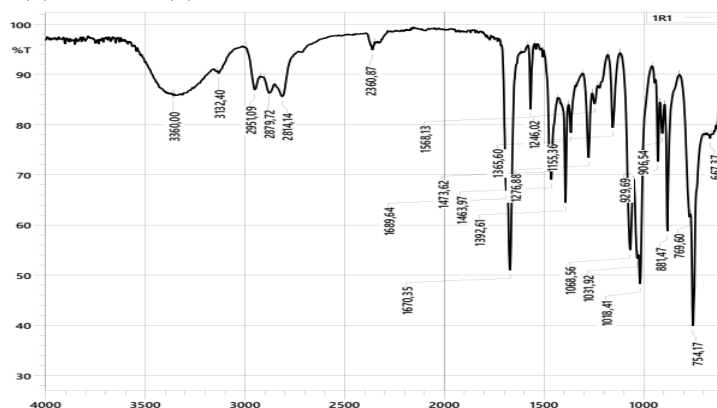
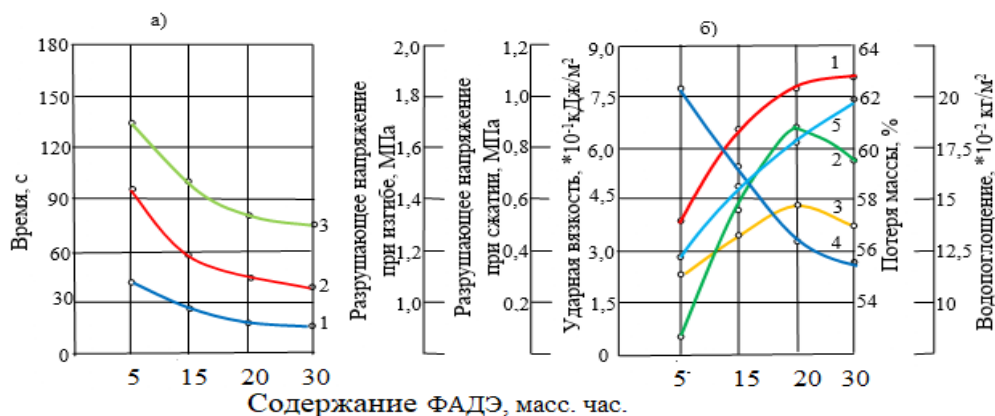


Рисунок 1 – ИК-спектр готового продукта

Показатели ЖППУ исследовали в зависимости от соотношения ФАДЭ: Лапрамол–294. С возрастанием содержания ФАДЭ прочност-

ные свойства ЖППУ повышаются (рисунок 2) и при значении 30 мас. ч. отмечаются наилучшие показатели. С увеличением количества ФАДЭ до 30 мас. ч. предел прочности при сжатии выходит на плато, а прочность при изгибе, ударная вязкость и водопоглощение несколько снижаются. Это объясняется чрезмерным увеличением плотности сшивки, что характерно для таких композиционных полимерных материалов. При дальнейшем увеличении количества катализатора возрастает экзотермический эффект при вспенивании и прогорает середина блока, вызывая деструкцию полимер-основы.

Таким образом, с увеличением количества ФАДЭ процесс получения ЖППУ ускоряется, а их физико-механические свойства улучшаются. Оптимальными свойствами при приемлемых для заливочных композиций параметрах вспенивания обладают ЖППУ на основе ФАДЭ при соотношении ФАДЭ:Лапрамол–294 = 70:30 мас. ч. (таблица).



**Рисунок 2 – Зависимость а) времени старта (1), гелеобразования (2) и подъема (3) композиций; б) разрушающего напряжения при сжатии (1) и изгибе (2), а также ударной вязкости (3), водопоглощения (4) и потери массы (5) от содержания Лапрамола–294. Кажущаяся плотность ЖППУ – 100 кг/м<sup>3</sup>**

**Таблица – Физико-механические свойств жестких ЖППУ**

Показатели	ЖППУ на основе ФАДЭ	Стандартный жёсткий пенополиуретан ППУ–307
Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	100	100
Предел прочности, МПа при сжатии при изгибе	0,85 1,03	0,75 0,82
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	0,41	0,32
Водопоглощение, кг/м <sup>2</sup>	0,11	0,17
Горючесть (огневая труба) потеря массы, %	24,7 37	100 41

Исходя из вышеописанного можно предположить, что на основе гидроксилсодержащих фурфуриловых олигомеров можно получить качественные ЖППУ с улучшенными прочностными и теплофи-

зическими свойствами относительно некоторых промышленных пенопластов марки ППУ-307.

Таким образом, синтезированы гидроксилсодержащие олигомеры, содержащие в структуре фурфуриловые гетероциклы с широким спектром физико-химических свойств. Установлено, что фурфуриловые олигоэфиры, синтезированные на основе реакций поликонденсации, существенно влияют как на параметры формования, так и на физико-механические свойства ЖППУ. Выявлены оптимальные условия синтеза олигоэфиров, а также оптимальное количество катализатора в композициях синтезированного для получения качественных ЖППУ. На основе синтезированного фурфуриламинадизэтанола удалось улучшить физико-механические свойства ЖППУ по сравнению с промышленным образцом марки ППУ-307. Разработанный продукт может в промышленном масштабе заменить применяемый диметилциклогексилламин (ДМЦА) и позволит получить продукты на основе местного сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Губайдуллин Р. Ш., Алимухамедов М. Г., Адилов Р. И. Исследование продуктов реакции диэтаноламина с фурфуролом спектроскопией // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн*, 2021. – № 1. – С. 91.
2. Ionescu M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*. London: «Rapra Technology Limited», 2005. – P. 605.
3. Низамов Т. А., Алимухамедов М. Г., Магруппов Ф. А. Вспененные уретановые композиты на основе модифицированных гидроксилсодержащих фурановых олигомеров // *Сборник научных статей по итогам Международного научного форума «Наука и инновации-современные концепции»*. – С. 84–90.
4. Алимухамедов М. Г. Закономерности формирования и свойства сегментированных гидроксилсодержащих фурановых олигомеров жестких пенополиуретанов на их основе / Автореф. дис. док. техн. наук. – Ташкент, 1997. – 43 с.
5. Магруппов А. Ф., Адилов Р. И., Алимухамедов М. Г. Исследование кубового остатка тетрагидрофурфурилового спирта и разработка на его основе жестких пенополиуретанов // *Пластические массы*, 2002. – № 5. – С. 36–38.
6. Михайлин Ю. А. Показатели огнестойкости пластмасс и методы их определения // *Полимерные материалы*, 2011. – № 7. – С. 26–31.

С. М. Кодиров, докторант;  
Б. Ф. Мухиддинов, проф., д-р хим. наук;  
Х. М. Вапоев, доц., д-р техн. наук;  
А. Т. Умрзоков, доц., канд. техн. наук  
(НГГТУ, г. Навои, Республика Узбекистан)

## СИНТЕЗ ПИКОЛИНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА

Один из распространенных и эффективных методов получения пиколина – его синтез из ацетилена и аммиака, широко применяемых в промышленности. Основная причина недостаточного производства пиколинов в нашей стране связана с отсутствием экономически выгодных и доступных катализаторов [1, 2]. Производные пиколина находят широкое применение в различных отраслях промышленности: в фармацевтике, производстве красителей, сельском хозяйстве (как гербициды и пестициды), в обработке природного газа, ускорении вулканизации каучуков, производстве плёнок и фотоматериалов, а также как ингибиторы коррозии металлов [3–5].

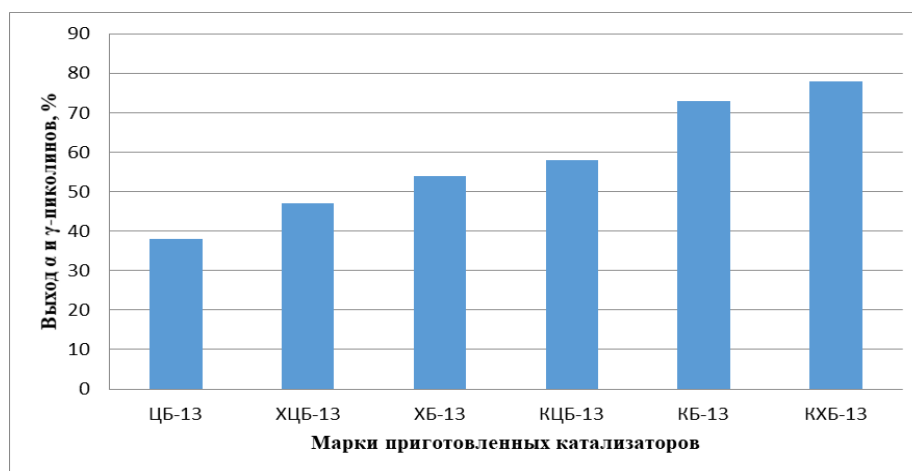
В процессе выбора катализаторов определенного состава для синтеза пиколиновых производных крайне важно учитывать функциональные характеристики каждого активного компонента в составе катализатора. В нашей стране до настоящего времени производство пиколинов осуществлялось из ацетилена и аммиака, однако используемые катализаторы отличаются от тех, что применяются в нашем исследовании. К примеру, М.К. Назарбеков осуществил синтез пиколинов из ацетилена и аммиака, используя кадмийцинкжелезоалюминиевый катализатор с содержанием 3% фторида кадмия [6, 7].

Исследована кристаллическая фаза катализатора от температуры прокаливания. Определено, что с увеличением температуры прокаливания увеличивается кристаллическая фаза катализатора.

Однако это сопровождалось уменьшением выхода  $\alpha$ - и  $\gamma$ -пиколинов, среднего выхода и эффективности катализаторов. На основе этих данных можно заключить, что катализаторы наиболее активны в полуаморфно-кристаллическом состоянии. Прокаливание катализаторов при относительно низких температурах (450–500°C) на протяжении 3–5 часов способствует сохранению кислотных центров за счет кристаллизационной воды. При этом наблюдалось уменьшение удельной площади поверхности и содержания кристаллизационной воды, что привело к снижению выхода продукции. Также было замечено, что переход  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивает объем пор и снижает

удельную площадь поверхности катализатора. Для синтеза пиколинов были разработаны катализаторы с различным содержанием активных компонентов: CdO+бентонит, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+бентонит, ZnO+бентонит, CdO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-бентонит, CdO+ZnO+бентонит, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZnO+бентонит. Методом газо-жидкостной хроматографии определены количественные составы синтезированных α- и γ-пиколинов при использовании катализаторов КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КХБ-13, КЦБ-13, ХЦБ-13 и на основании хроматограммы было рассчитано количество α и γ-пиколинов, и количественные результаты (%) представлены на рисунке 1.

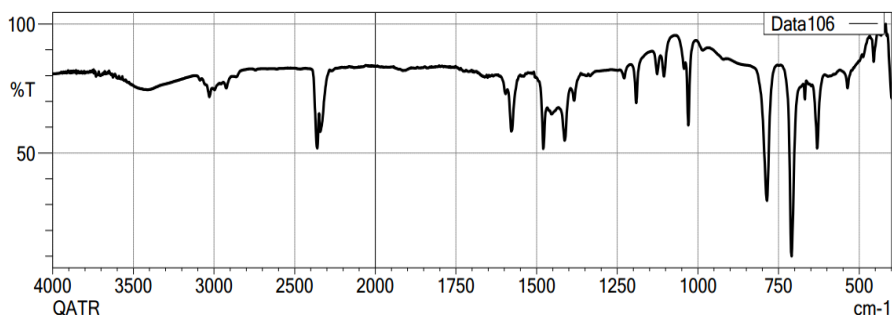
Анализ результатов исследования показывает, что в присутствии фосфорной кислоты в качестве пептизатора и при температуре 420°С использование различных катализаторов (КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КЦБ-13, ХЦБ-13) выявило наибольшую эффективность катализатора КХБ-13. При вакуумной перегонке полученной смеси было проанализировано содержание α- и γ-пиколинов, а также других соединений. Использование катализатора КХБ-13 (содержащего CdO-13%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%, бентонит-82%) способствовало суммарному образованию α- и γ-пиколинов в количестве 78%, включая 50% α-пиколина и 28% γ-пиколина.



**Рисунок 1 – Результаты выхода α и γ-пиколинов при температуре 420°С, которые определены методом газа-жидкостной хроматографии**

Также установлено, что повышение температуры до 420°С увеличивает выход пиколинов, но дальнейшее повышение температуры приводит к снижению выхода конечных продуктов. Снижение выхода пиколинов свыше 420°С связано образованием олигомеры и полимеры полимеризацией ацетиленовых производных.

Также для установления структуры был снят ИК-спектр синтезированного вещества, результаты которого приведены на рисунке 2.



**Рисунок 2 – ИК-спектр синтезированного образца  $\alpha$ -пиколинов**

В ИК-спектре синтезированного образца  $\alpha$ -пиколина наблюдается линия валентного колебания C-H связей в ароматическом кольце пиколина при  $3000\text{ см}^{-1}$   $\nu$ , валентного колебания связей C=C, C $\equiv$ N и C-C в ароматическом кольце при  $1600\text{ см}^{-1}$   $\nu$ . Также в спектре наблюдается плоско-деформационное колебание группы C-H связей принадлежащая кольцу пиридиновых производных при  $1490\text{--}1400\text{ см}^{-1}$   $\delta$ . Кроме этого в спектре наблюдаются диапазон отпечатки пальцев, то есть деформационные и валентные колебания одинарных связей C-N при  $1170\text{ см}^{-1}$   $\nu, \delta$ , принадлежащая кольцу пиридиновых производных. Пик при колебании  $1025\text{ см}^{-1}$  связан с вибрационными колебаниями, характерными для ароматических аминов или других подобных структур. И наблюдаются колебания при  $790$  и  $700\text{ см}^{-1}$ . Эти пики характерны для деформационных колебаний в ароматических кольцах или заместителей в пиридиновом кольце.

На основе ИК-спектра доказано, что полосы поглощения синтезированного продукта соответствует структуре  $\alpha$ -пиколина. В этой исследовательской работе были представлены результаты исследования синтеза пиколинов с использованием гетерогенно-каталитического метода на основе ацетилен и аммиака. Были изучены влияния температуры на процесс синтеза пиколинов с применением разработанных катализаторов марок КБ-13, ХБ-13, ЦБ-13, КХБ-13, КЦБ-13 и ХЦБ-13. Было установлено, что среды приготовленных катализаторов наиболее эффективным является катализатор марки КХБ-13, обеспечивая повышенный выход пиколинов.

В работе также продемонстрировано, что повышение температуры до  $420^\circ\text{C}$  способствует увеличению выхода пиколинов. А также получены ИК-спектры  $\alpha$ -пиколина и доказано, что полосы поглощения синтезированного продукта соответствует структуре  $\alpha$ -пиколина. В дополнение проведен анализ с помощью газо-жидкостной хроматографии для определения состав и количества этих соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Назарбеков М. К. Синтез и технология получения пиридина, 2-и 4-метилпиридинов из ацетилен, тетрагидрофурфурилового

спирта и аммиака. – Ташкент, 1999. – С. 5–15.

2. Вапоев Х. М., Умрзоков А. Т., Кодиров С. М. Влияние природы катализаторов и пептизаторов на синтез метилпиридинов // *Universum: технические науки*. – 2022. – № 9–3 (102). – С. 33–36.

3. Кодиров С. М., Вапоев Х. М., Умрзоков А. Т., Шарипов С. Ш., Бектуров Р. Р. Синтез пиридиновых производных на основе гетерогенных катализаторов // *Universum: технические науки*. – 2022. – № 12–5 (105). – С. 37–44.

4. Kodirov S., Mukhiddinov B., Ikramov A., Vapoyev K., Umrzokov A., Sharipov S. // II International Conference on Geotechnology, Mining and Rational Use of Natural Resources (GEOTECH-2023) Navoi, Uzbekistan, 2023. DOI:10.1051/e3sconf/202341702010.

5. Umrzokov A. T., Vapoyev Kh. M., Kodirov S. M., Ko`ldoshev U. O. The influence of temperature on the process of ammonolysis of acetylene // *Models and methods for increasing the efficiency of innovative research*, 2022. – P. 22–25.

6. Vapoyev Kh., Umrzokov A., Kodirov S. Synthesis of picolines based on monocomponent catalysts // International conference «Comprehensive innovative development of the Zarafshan region: achievements, problems and prospects», 2022. – P. 318–319.

7. Кодиров С. М., Вапоев Х. М. Получение пиридиновых производных гетерогенно-каталитическим методом // *Материалы докладов 86-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов*. – Минск, 2022. – С. 178.

УДК 504.4.504

С. Н. Гладких, доц., канд. техн. наук  
(НовГУ им. Ярослава Мудрого, Великий Новгород, Российская Федерация)

## **РЕГЕНЕРАЦИЯ ХЛОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЖЕЛЕЗНЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННООБМЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Сбросы отработанных концентрированных электролитов растворов составляют значительную долю в стоках гальванического производства, что приводит к безвозвратным потерям цветных металлов и ценных химикатов, нарушают работу очистных сооружений, ухудшают экологическую обстановку водоемов. Их регенерация значительно уменьшает или полностью исключает сброс стоков в очистные сооружения, а затем и в водоемы.

Восстановление изношенных деталей позволяет снизить потребление природных ресурсов и производственного оборудования.



Широкое применение при ремонте изношенных деталей получили гальванопокрытия, в частности железнение [1–3]. Один из немногих недостатков железнения – чувствительность осадков к изменению состава электролита. Поэтому необходимо постоянно следить за его составом. Регенерация позволяет восстанавливать работоспособность электролитов и растворов и многократно их использовать. Наибольшее распространение при железнении получили хлористые электролиты. На стабильность процесса и однородность свойств получаемых покрытий влияет его устойчивость к окислению, образованию гидроокиси. Образование гидроокиси в прикатодном слое оказывает крайне неблагоприятное воздействие на качество покрытий. Решающее влияние на процесс гидратообразования оказывает присутствие в электролите ионов  $Fe^{3+}$  [1–5]. Потому, регенерация электролита должна предусматривать, прежде всего, избавление от ионов трехвалентного железа. Анализ литературных источников свидетельствует о том, что продолжительность использования электролита железнения, качество покрытий зависят от наличия в нем ионов  $Fe^{3+}$  [1–3].

Постоянство концентрации соли железа в электролите железнения – основное условие получения качественных покрытий электролитического железа с постоянными свойствами. Поэтому электролиты железнения должны быть стабильными по составу. Однако в процессе электролиза концентрация железа в электролите изменяется и, как правило, в сторону увеличения.

Сведения о допустимой концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в электролите весьма разноречивы. По мнению одних авторов она не должна превышать  $2 \text{ г/дм}^3$  [2], других –  $3...4 \text{ г/дм}^3$  [3]. Указываются также величины не более  $0,5...1 \text{ г/дм}^3$  [1]. Для предупреждения гидратообразования необходим определенный минимум кислоты. В горячих электролитах, температура которых  $80^\circ\text{C}...100^\circ\text{C}$  и выше, значение pH составляет  $1...2$ . Для того, чтобы поддерживать такую кислотность, необходимо постоянно добавлять в электролит необходимое количество кислоты. Холодные и теплые электролиты, температура которых не более  $40^\circ\text{C}...50^\circ\text{C}$ , работают при  $\text{pH} > 2$ . В такие электролиты, для придания буферных свойств и предохранения от окисления добавляют следующие химические вещества: сернокислые соли марганца, алюминия, калия, аммония, бикарбонат натрия, хлористый алюминий, а также кислоты: аминокислотная (гликокол), аскорбиновая, щавелевая, лимонная, муравьиная, борная, уксусная или их соли [2–4].

Цель нашего исследования – выявить качественные и количественные зависимости восстановления  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  в хлористом электролите железнения в зависимости от исходной концентрации  $Fe^{3+}$ , температуры электролита и времени контакта электролита с электро-

нообменным полимером. На основании полученных результатов разработать способ регенерация электролита с использованием электронообменного полимера ЭО-7, заключающийся в избавлении от ионов трехвалентного железа.

Известно, что ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  могут находиться в растворе хлористого железа в любом соотношении концентраций, не взаимодействуя друг с другом. Но при наличии восстанавливающего агента, трехвалентный ион вступает в реакцию с ним, стремясь к наиболее устойчивой степени окисления, то есть к двухвалентному состоянию  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ . Наличие в электролите железа только в виде ионов  $Fe^{2+}$  обеспечило бы наилучшие условия для осаждения железа, так как присутствие  $Fe^{3+}$  уменьшает выход по току и ухудшает качество покрытия [1–3]. Однако равновесие в системе нарушается процессами окисления ионов  $Fe^{2+}$  кислородом воздуха, диффундирующим в электролит через поверхность раздела воздух-жидкость (зеркало ванны). Окисление происходит во всем объеме электролита. Присутствие в электролите даже незначительного количества ионов  $Fe^{3+}$ , способствует образованию гидроокиси в довольно кислой среде ( $pH_{гд} = 1,5...1,6$ ) и приводит к браку. Поэтому регенерация электролитов при железнении должна предусматривать, прежде всего, избавление от ионов  $Fe^{3+}$ .

На ремонтных предприятиях широко используется регенерация проработкой током повышенной плотности при повышенной кислотности и увеличенной площади анодов и может длиться несколько часов в зависимости от количества  $Fe^{3+}$  в электролите. Это приводит к перерасходу электроэнергии, расходных материалов, непроизводительным затратам рабочего времени, ухудшению условий труда рабочих, так как в воздух рабочей зоны выделяются вредные вещества [4, 5].

Автором исследована возможность регенерации окисленного хлористого электролита железнения с применением электронообменного полимера ЭО-7. Использование ЭО-7 исключает введение в систему загрязняющих примесей. Кроме того, достоинства полимера заключаются в селективности процесса, который основан на постоянстве окислительно-восстановительного потенциала полимера его химической стойкости и воспроизводимости окислительно-восстановительной емкости полимера из цикла в цикл.

Исследования позволили получить уравнение регрессии, которое описывает зависимость эффективности восстановления  $\Phi$  ионов  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  от температуры электролита,  $^{\circ}C$  ( $T$ ), исходной концентрации  $Fe^{3+}$  в электролите, г/л ( $C_0$ ); продолжительности контакта электролита с полимером, мин ( $t$ ); размера гранул, мм ( $R_0$ ); отношения количества  $Fe^{3+}$  в электролите к восстановительной емкости определенной навески полимера, г/г ( $a/v$ ):

$$\Phi = 0,732 + 0,0067 T + 0,006825 t + 0,01915 c_o - 0,29 R_o - 0,77 a/v$$

Из уравнения следует, что процесс восстановления наиболее эффективно протекает в области повышенных значений температуры и восстанавливающего агента. Так, при  $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $c_o = 10$  г/л, соотношении электронообменник: электролит 0,2:1 за 25 мин эффект восстановления составляет 98%. Скорость восстановления ионов трехвалентного железа, особенно высока в первые 5 минут и составляет порядка 90%. Результаты исследований позволили разработать технологическую схему регенерации хлористых электролитов железнения.

При использовании предлагаемого способа регенерации электролита железнения с использованием электронообменного полимера существенно повышается качество восстанавливаемых деталей, снижаются затраты на электроэнергию и материалы, которые связаны с проработкой электролита током, повышается степень использования оборудования, улучшаются условия труда, исключается загрязнение воздушного бассейна вредными выбросами. Кроме того, исключается сброс в канализацию концентрированных технологических растворов, что позволяет оздоровить экологическую обстановку в водоемах.

Таким образом, проведенные исследования показали, что качество покрытий железнения ухудшается с накоплением в электролите ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Рассмотрены основные методы проведения процессов регенерации электролита железнения. Предложен экономичный и эффективный способ восстановления хлористых электролитов с применением электронообменного полимера ЭО-7, который позволяет значительно повысить качество гальванопокрытий, увеличить срок службы электролита, улучшить экологическую обстановку. Эффективность восстановления составляет 98%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мелков М. П., Швецов А. Н., Мелков И. М. Восстановление автомобильных деталей твердым железом. – М.: Транспорт, 1982. – 198 с.
2. Маслов Н. Н. Эффективность и качество ремонта автомобилей. – М.: Транспорт, 1981. – 304 с.
3. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
4. Гладких С. Н. О возможности использования электронообменной смолы ЭО-7 для регенерации окисленного хлористого электролита железнения // Гальванотехника и обработка поверхности. Москва, 2014. – № 1. – С. 4–5.
5. Гладких С. Н. Регенерация растворов и электролитов – кардинальный путь к решению экологических проблем // Безопасность жизнедеятельности. Москва, 2021. – № 8. – С. 25–28.

А. Л. Егорова, доц., канд. техн. наук;  
 А. Н. Потапчик, ассист., канд. техн. наук;  
 А. О. Горошко, студ. (БГТУ, г. Минск);  
 Ю. Н. Бушева, инженер-технолог  
 (ЗАО «Струнные технологии», г. Минск)

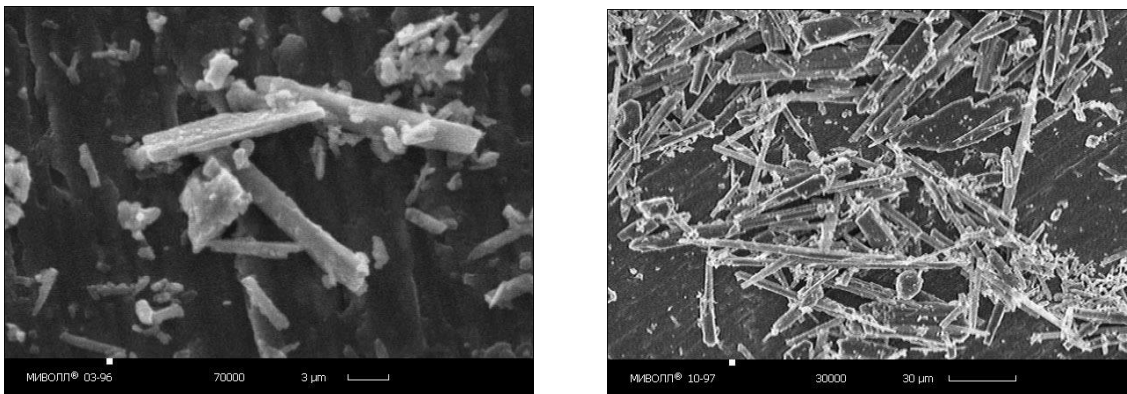
## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Коррозия металлических изделий, оборудования и конструкций наносит значительный экономический, социальный и экологический ущерб. В связи с этим повышаются требования к эксплуатационно-технической надежности и коррозионной стойкости конструкционных материалов и металлоконструкций, а также к совершенствованию методов их защиты. Одним из наиболее распространенным методов повышения коррозионной стойкости является использование лакокрасочных материалов, которые представляют собой многокомпонентные системы, в которых каждый компонент влияет на свойства лакокрасочных покрытий. В последнее время на отечественном рынке лакокрасочных материалов и компонентов для их производства появляются новые продукты, позволяющие значительно улучшать свойства защитных лакокрасочных покрытий.

Компания ЗАО «Геоком» разработала новый наполнитель для лакокрасочных материалов – игольчатый волластонитовый наполнитель МИВОЛЛ (микроволластонит фракционированный серии «Супер», ТУ 5777-006-40705684-2003), который представляет собой белый сухой рыхлый порошок следующего химического состава: CaO – 45–48 %, SiO<sub>2</sub> – 50–53 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,05–0,2 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,1–0,3 %, MgO – 0,4–1 %. Микрофотографии представлены на рисунке 1, физические характеристики в таблице 1.

**Таблица 1 – Характеристики волластонита**

Наименование характеристик	Значение характеристик
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,9
Твердость (по Моосу)	4,5–5,0
Коэффициент преломления	1,64
Показатель pH	9,5–10,5
Влажность, %, не более	0,2
Потери при прокаливании, %, не более	1,2
Водорастворимые вещества, %, не более	0,3



**Рисунок 1 – Микрофотографии волластонита**

Целью работы является изучение возможности использования нового игольчатого волластонитового наполнителя для улучшения свойств эпоксидных антикоррозионных ЛКМ и сравнительный анализ с традиционно применяемыми наполнителями (микротальк, мел).

В работе изучено влияние наполнителей таких как мел, тальк, волластонит на физико-механические и защитные свойства эпоксидных антикоррозионных лакокрасочных материалов. В качестве пленкообразующей системы использована эпоксидная смола KER 215 и аминный отвердитель КСА 4103 в массовом соотношении 1,57 : 1. В качестве наполнителей использовали мел (МТД 2), волластонит (МИВОЛЛ, микроволластонит фракционированный серии «Супер»), микротальк (Finntalc M30) при фиксированном коэффициенте лакокрасочной системы  $Q = 0,6$ . Также исследовано влияние природы наполнителей в случае применения совместно с алюминиевой пудрой (ПАП-1) и железной слюдкой (МЮХ micro 30). Составы получали диспергированием в течение 2 ч на диссольвере с помощью фрезерной мешалки (2000 об/мин) с добавлением небольшого количества растворителя и пеногасителя. Покрытия получали на стальных пластинах (марка стали 08 кп, размеры пластин – 70×150×1 мм) после механической обработки и обезжиривания ацетоном. Толщина мокрого слоя составов составляла 200 мкм. После формирования покрытий в течение 7 суток определяли твердость по маятниковому прибору по ГОСТ 5233, адгезию методом отрыва по ГОСТ 28574 и стойкость к абразивному износу по ИСО 7784 при толщине покрытий 100–120 мкм (таблица 2, 3).

Исследования показали, что природа наполнителя при фиксированной степени пигментирования влияет на свойства лакокрасочных покрытий. Твердость, стойкость к абразивному износу улучшаются в следующем ряду: мел, микротальк, волластонит. Но покрытия на основе волластонита характеризуются более низкой адгезией по сравнению с покрытиями на основе мела и микроталька.

**Таблица 2 – Физико-механические свойства покрытий  
на основе наполнителей**

Наименование используемого наполнителя	Твердость покрытия, отн. ед.	Адгезия методом отрыва, МПа	Стойкость к абразивному износу, г	$K_{F,C}, \Phi$
Микротальк	0,38	1,55	0,0714	$2,75 \times 10^{-9}$
Волластонит	0,46	0,40	0,0239	$3,56 \times 10^{-9}$
Мел	0,27	1,30	0,0870	$5,88 \times 10^{-9}$

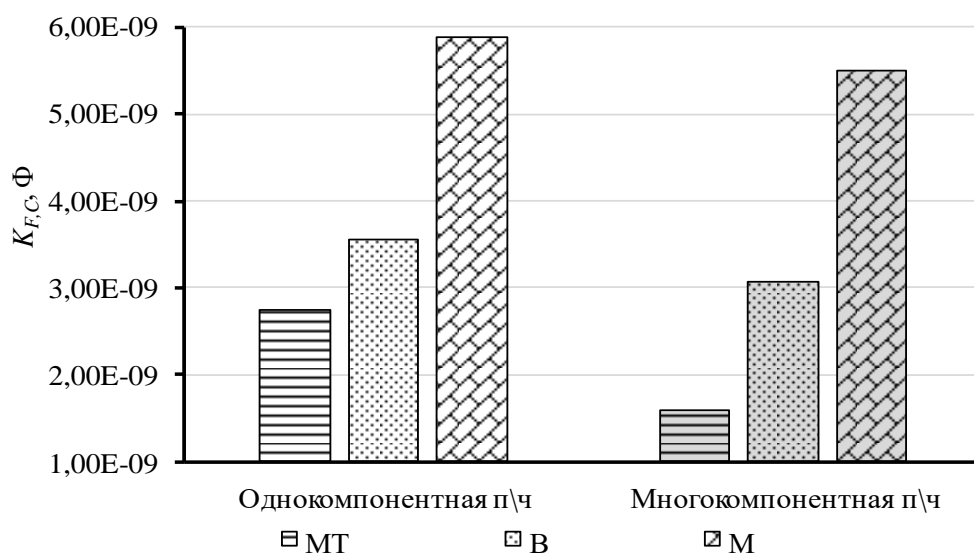
Использование функционального наполнителя волластонита приводит к увеличению твердости и стойкости к абразивному износу в 1,7–3,7 раза и позволяет получить покрытия с высокими физико-механическими свойствами: твердость 0,46 отн. ед., стойкость к абразивному износу 0,0239 г. Поэтому применение нового игольчатого волластонитового наполнителя МИВОЛЛ возможно при производстве антикоррозионных лакокрасочных материалов.

**Таблица 3 – Физико-механические свойства покрытий  
на основе пигментов и наполнителей**

Наименование используемого наполнителя	Твердость покрытия, отн. ед.	Адгезия методом отрыва, МПа	$K_{F,C}, \Phi$
Микротальк	0,36	0,95	$1,59 \times 10^{-9}$
Волластонит	0,36	0,95	$3,07 \times 10^{-9}$
Мел	0,38	0,80	$5,50 \times 10^{-9}$

При исследовании многокомпонентных пигментных частей совместно с алюминиевой пудрой и железной слюдкой зафиксировано менее выраженное влияние наполнителей: твердость и адгезия покрытий приблизительно одинаковы.

В работе также определяли величину емкостно-частотного коэффициента  $K_{F,C}$ , который является критерием изолирующих свойств исследуемых лакокрасочных покрытий [1]. Анализ численных значений емкостно-частотных коэффициентов после экспозиции лакокрасочных покрытий в 3 % водном растворе NaCl показывает, что лучшие изолирующие свойства имеют эпоксидные покрытия, наполненные многокомпонентными пигментными частями. Наилучшими изолирующими свойствами характеризуется покрытие на основе трехкомпонентной пигментной части «алюминиевая пудра – железная слюдка – микротальк». В ряду мононаполненных покрытий изолирующие свойства зависят от природы наполнителя и улучшаются в следующей последовательности: мел, волластонит, микротальк. В улучшение изолирующих свойств покрытий в случае применения многокомпонентных пигментных частей по все видимости вносит вклад более высокая плотность упаковки разноразмерных твердых частиц.



**Рисунок 2 – Электрохимические свойства исследуемых покрытий**

Таким образом, исследования показали, что природа наполнителей влияет на свойства лакокрасочных покрытий. Так покрытия на основе нового наполнителя волластонита в однопигментных составах характеризуются более высокой твердостью и стойкостью к абразивному износу. Добавление пигментов пластинчатой формы сглаживает положительное влияние специального наполнителя до уровня промышленно применяемых мела и микроталька. Изолирующие свойства покрытий на основе волластонита как в однопигментных, так и в многопигментных составах значительно ниже, что вероятно связано с формой частиц. Пластинчатая форма частиц микроталька, алюминиевой пудры и железной слюдки по сравнению с игольчатой формой волластонита позволяет получать покрытия с более плотной упаковкой твердых частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Потапчик А.Н., Егорова А.Л. Электрохимический метод прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий // Полимерные материалы и технологии. – 2022. – Т. 8. – № 2. – С. 30–38. – DOI 10.32864/polymmattech-2022-8-2-30-38.

Е. Г. Лыщик, магистрант;  
А. Л. Егорова, доц. канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **СИСТЕМЫ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ИНДУСТРИАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ**

В строительстве, промышленности, сельском хозяйстве и других отраслях используются металлоконструкции, сооружения, оборудование из металла, стальные трубопроводы и т.д. Металл обладает высокой прочностью и надежностью, современные технологии его обработки позволяют получать изделия и конструктивные элементы любой необходимой формы с заданными характеристиками. Однако основной проблемой использования металла является его подверженность коррозии.

Вследствие тяжелых атмосферных нагрузок в различных климатических зонах (дождь, снег, туман, УФ-излучение, резкий перепад температур), а так же в комплексе при эксплуатации металлоконструкций в тяжелых промышленных условиях (воздействие химических сред, паров, температурный нагрев) металлоконструкции могут мгновенно покрываться коррозией и как следствие, происходит полная или частичная потеря всех механических свойств металла. Поэтому большое значение для долговечности металлоконструкций и оборудования имеет эффективная антикоррозионная защита.

Особое значение антикоррозионная защита имеет при возведении объектов социального значения (мосты, путепроводы), при строительстве и эксплуатации нефтехимического и газового комплекса, при возведении объектов горнодобывающей промышленности, очистных сооружениях и т.д.

В случае атмосферной коррозии наилучшим способом защиты изделий является нанесение защитных антикоррозионных покрытий. Современные антикоррозионные материалы обеспечить мощную барьерную защиту металлоконструкций за счет разнообразия новых связующих веществ, наполнителей и пигментов.

Антикоррозионные системы покрытий обычно представляют собой системы, состоящие из грунтовочных и финишных слоев. Первым на предварительно очищенную и обработанную поверхность наносится грунтовочный слой, который обладает высокой адгезией к металлу, защищает от коррозии. В качестве финишного слоя используются эмали (акриловые, эпоксидные, полиуретановые и др.), часто используется защитный комплекс, состоящий из нескольких слоев грунт-эмали. Грунтовочные покрытия разделяют на пять основных



групп: изолирующие (на основе инертных пигментов); пассивирующие (создание на поверхности металла пассивных слоев); фосфатирующие (образование на поверхности металла фосфатной пленки); протекторные содержат в себе частицы металла (цинковый порошок) выполняющего функцию расходуемого анода; модификаторы ржавчины (в составе специальные ингибиторы коррозии, преобразующие ржавчину в устойчивое соединение). Материалы для финишного слоя: композиции с антикоррозионными пигментами; композиции с чешуйчатыми пигментами; УФ-стойкие эмали.

Система антикоррозионного покрытия может состоять из одного или нескольких слоев лакокрасочных материалов. Для создания толстослойных покрытий применяются грунт-эмали с высоким сухим остатком. Типовые двухслойные системы состоят из грунтовки и эмали, которая создает дополнительный защитный барьер и выполняет декоративную функцию. Наибольшую эффективность в борьбе с коррозией показывают защитные покрытия, состоящие из трех слоев: грунта, промежуточного слоя и УФ-стойкой эмали. Трехслойное антикоррозионное покрытие отличается высокими защитными свойствами и длительным сроком службы (до 30 лет).

Основными критериями при разработке систем покрытий для защиты от коррозии являются следующие:

- соответствие материала конкретным эксплуатационным условиям (ГОСТ 9.104-79 и ГОСТ 9.401-91);
- прогнозируемый срок службы до первого ремонта;
- простота нанесения (минимальное число слоев);
- требования к подготовке поверхности под окраску;
- число компонентов для смешивания;
- допустимый уровень влажности, температуры воздуха и поверхности при нанесении;
- адгезионные свойства (ГОСТ 15140-78);
- достаточная эластичность покрытия при тепловом расширении металла;
- стойкость к воздействию речной и морской воды;
- стойкость к УФ-облучению;
- стойкость к воздействию химических веществ;
- сопротивление истиранию и удару;
- токсичность краски, растворителей и отвердителей;
- время твердения или полного высыхания при производстве работ;
- стойкость к воздействию бактерий (биокоррозии);
- простота текущих ремонтов покрытия;

- требования к цвету и внешнему виду покрытия;
- срок годности при хранении;
- стоимость системы защиты в целом с учетом затрат на подготовку поверхности.

ОАО «Лакокраска» г. Лида предлагает различные системы покрытий, обеспечивающие надежную защиту антикоррозионную защиту металлическим изделиям и сооружениям с учетом условий их эксплуатации: для умеренно-холодного климата по ГОСТ 15150-69, для условий окружающей среды С3 и С4 по СТБ ISO 12944 (таблица 1), для эксплуатации при высоких температурах (таблица 2).

**Таблица 1 – Системы покрытий для умеренно-холодного климата**

№	Слой покрытия	Наименование материала	Толщина 1 слоя покрытия, мкм	Толщина системы покрытий, мкм	Ожидаемый срок службы покрытия, год
<i>Для умеренно-холодного климата</i>					
1	1	грунт-эмаль «АкрилЭм»	40	80	не менее 7
	2	грунт-эмаль «АкрилЭм»	40		
2	1	грунт-эмаль «Праймкоут»	40	80	не менее 10
	2	грунт-эмаль «Праймкоут»	40		
3	1	грунт-эмаль «ПраймкоутТ»	70	140	не менее 15
	2	грунт-эмаль «ПраймкоутТ»	70		
4	1	грунтовка ГФ-0119	35	85	не менее 5
	2	эмаль УР-140	50		
5	1	грунтовка ГФ-0119	30	110	не менее 7
	2	грунтовка ГФ-0119	30		
	3	эмаль УР-140	50		
<i>Для условий окружающей среды С3</i>					
6	1	грунтовка ЭП-045	40	130	2–5
	2	грунтовка ЭП-045	40		
	3	эмаль УР-140	50		
7	1	грунтовка ЭП-045	70	160	5–15
	2	грунтовка ЭП-045	40		
	3	эмаль УР-140	50		
<i>Для условий окружающей среды С4</i>					
8	1	грунтовка ЭП-045	70	190	5–15
	2	грунтовка ЭП-045	70		
	3	эмаль УР-140	50		
9	1	грунтовка ЭП-045	70	280	не менее 15
	2	грунтовка ЭП-045	70		
	3	эмаль ЭП-152	70		
	4	эмаль ЭП-152	70		

**Таблица 2 – Системы покрытий для эксплуатации при высоких температурах**

№	Слой покрытия	Наименование материала	Толщина 1 слоя покрытия, мкм	Толщина системы покрытий, мкм	Максимальная температура, °С
1	1	эмаль ЭП-140 серебристая	25	50	250
	2	эмаль ЭП-140 серебристая	25		
2	1	эмаль «ТермоЛид 600»	35	70	250–400
	2	эмаль «ТермоЛид 600»	35		
3	1	эмаль «ТермоЛид 600»	25	50	400–600
	2	эмаль «ТермоЛид 600»	25		

Проведенные исследования позволили разработать различные варианты систем покрытий, обеспечивающие антикоррозионную защиту металлическим изделиям и сооружениям в различных условиях эксплуатации от 2 до 15 лет, а также при термическом воздействии до 600°С. Исследуемые покрытия отличаются по природе пленкообразующих веществ (акриловые, алкидные, модифицированная алкидные, эпоксидные, полиуретановые, кремнийорганические), количеству слоев в системе покрытий (1–4), толщине однослойных покрытий (30–70 мкм) и соответственно толщине систем покрытий (50–280 мкм). При эксплуатации покрытий в условиях умеренно-холодного климата в качестве пленкообразующих веществ для грунтовочных слоев хорошо справляются акриловые и алкидные полимеры, которые также могут применяться и для верхнего слоя покрытий. При этом обеспечение срока службы 5–10 лет возможно при толщине систем покрытий до 110 мкм, 15 лет – 140 мкм.

Для условий окружающей среды С3 и С4 рекомендуется применять лакокрасочные материалы на основе эпоксидных и полиуретановых пленкообразователей для грунтовочных и финишных слоев систем покрытий соответственно. При этом системы покрытий включают уже не менее 3 слоев лакокрасочных материалов, с толщиной однослойного покрытия 50–70 мкм. Исследованные системы покрытий с суммарной толщиной 130–160 мкм и 190–280 мкм обеспечивают срок службы до 15 лет для окружающей среды С3 и С4 соответственно.

Для эксплуатации при высоких температурах необходимо применение более термостойких пленкообразующих веществ: покрытия на основе эпоксидных пленкообразователей можно эксплуатировать при термическом воздействии до 250°С, а использование кремнийорганических пленкообразователей позволяет повысить термическую нагрузку до 600°С, при этом толщины систем покрытий не превышают 70 мкм.

А. Ф. Петрушеня, доц., канд. техн. наук;  
О. М. Касперович, доц., канд. техн. наук;  
А. Г. Любимов, доц., канд. техн. наук;  
Л. А. Ленартович, доц., канд. техн. наук;  
А. В. Касперович, зав. кафедрой ПКМ, канд. техн. наук;  
Д. И. Семёнова, магистрант;  
Д. А. Тишко, студ. (БГТУ, г. Минск)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОД-КРЕМНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В КАЧЕСТВЕ СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

На протяжении последних лет наблюдается тенденция к резкому росту спроса на полиэтиленовые пленки. Одновременно с этим, в связи с ростом конкуренции на рынке пленочных материалов, возрастает количество требований, предъявляемых к современной эксплуатируемой пленке. Так, наряду с барьерной стойкостью, прочностью она должна отвечать и таким повышенным требованиям как светостойкость [1]. Известно, что одним из наиболее агрессивных факторов, обуславливающих преждевременный выход из строя изделий из полимерных материалов, является УФ-излучение, под воздействием которого в материале начинают протекать необратимые химические изменения. Для предотвращения протекания радикальных цепных реакций используют специальные функциональные добавки – светостабилизаторы [2].

Одним из первых широко применяемых наполнителей такого рода является технический углерод. Так, в исследовании [3] установили, что присутствие технического углерода значительно улучшает стойкость к ультрафиолетовому излучению экструдированной LLDPE пленки по мере увеличения концентрации углерода с 1,5 до 3,5% масс.

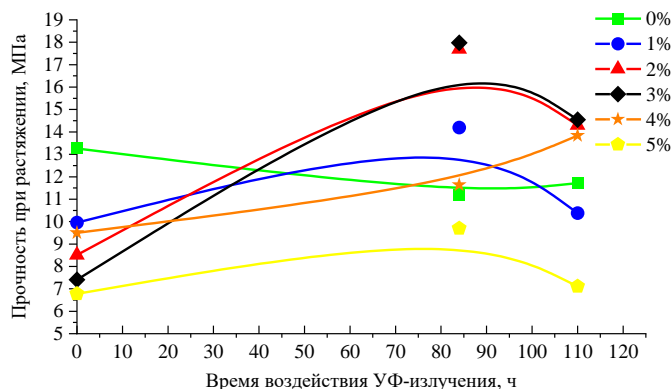
В мире повсеместно проводятся исследования, нацеленные на создание новых типов наполнителей, отвечающих современным требованиям. Среди них могут быть наполнители, полученные из природного сырья. Возобновляемое сырье растительного происхождения является доступным и достаточно дешевым источником для производства наполнителей для полимерных композиций.

Широко распространенным натуральным растительным сырьем для производства углеродных наполнителей является рисовая шелуха. В исследовании [4] был произведен анализ состава золы рисовой шелухи, который показал, что она состоит на 97,64% из аморфного диоксида кремния и технического углерода (50,38% оксида кремния,

47,26% углерода и 2,36% примесей оксидов металлов различной природы). Светостабилизирующее действие наполнителя золы рисовой шелухи было проверено на пленочных образцах толщиной 100–120 мкм на основе линейного полиэтилена низкой плотности марки М3204RUP. Образцы были получены на лабораторном двухшнековом экструдере фирмы Rondol с использованием плоскощелевой головки, при температуре переработки 170–195°C по зонам цилиндра, с последующим охлаждением на валах температурой 70°C. Зола рисовой шелухи вводилась в количестве 1, 2, 3, 4 и 5 масс. %.

Пленочные образцы помещали в блок экспонирования (длина 60 см, ширина 40 см, высота 60 см) на расстоянии 20 см от источника излучения. В качестве источника УФ-излучения использовались четыре ультрафиолетовые 15 Вт лампы, с максимальной интенсивностью при 245 нм. Образцы помещались на срок 84 и 110 часов (что равносильно 10 и 14 годам естественного солнечного облучения).

Механические свойства образцов были получены на тензомере Т2020 DC 10S в соответствии с ГОСТ 11262. Скорость разрыва составляла 100 мм/мин. В ходе обработки полученных результатов мы получили следующие зависимости:

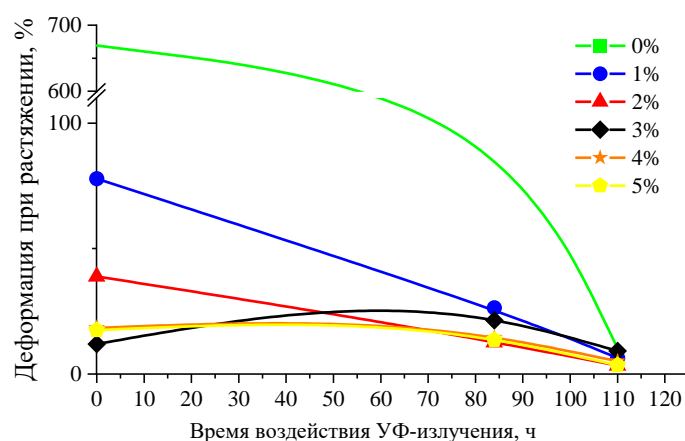


**Рисунок 1 – Зависимость прочности при растяжении от времени воздействия УФ-излучения**

На первом рисунке представлены зависимости прочности при растяжении от времени воздействия УФ-излучения. Проанализировав данные кривые, можно заметить, что с увеличением степени наполнения прочностные свойства несостаренных композиций снижаются. Однако при действии УФ-излучения наблюдается совершенно другая картина – прочность всех наполненных композиций возрастает, в отличие от прочности исходного ПЭ. При 84-часовом облучении наибольшие значения прочности наблюдались при введении 2 и 3 масс. % наполнителя и составляли на 58,31 и 60,82% больше прочности ненаполненного полиэтилена. При дальнейшем увеличении времени воздействия излучения прочность практически всех компо-

зиций снижалась. Различие в свойствах образцов можно объяснить тем, что в ходе исследования в полученных наполненных композициях, как мы предполагаем, происходит реакция сшивки. Поскольку при действии УФ-излучения в материале одновременно протекает два конкурирующих процесса – деструкция и сшивка, и в зависимости от условий один из них может быть преобладающим.

Также было замечено, что введение более 3 масс. % наполнителя приводит к появлению продольных разрывов на полотне пленки, что, в свою очередь, делает невозможным получение качественных изделий с должными эксплуатационными свойствами.



**Рисунок 2 – Зависимость деформации при растяжении от времени воздействия УФ-излучения**

Из зависимостей деформации при растяжении от времени воздействия излучения, представленных на рис. 2, видно, что деформация резко снижается при наполнении золой рисовой шелухи у всех композиций. Если сравнивать исходный ненаполненный ПЭ и несостаренную композицию с 1 масс. % наполнением, можно увидеть, что значение деформации уменьшилось на 88,4%; при дальнейшей степени наполнения процент деформации снижался. При рассмотрении композиций после действия УФ-излучения в диапазоне 84 и 110 ч. мы наблюдаем схожую картину – пропорциональное снижение деформации композиции с увеличением времени облучения.

Таким образом можно сделать вывод, что зола рисовой шелухи может применяться в качестве светостабилизатора для полиэтилена, однако рекомендуемое количество ввода до 3 масс. %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Scott G. Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation. New York: Springer Dordrecht, 1990. 329 p.
2. Смирнова А. И., Жук Н. А. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Стабилизаторы: учебное пособие / ВШТЭС-

ПБГУПТД. СПб., 2016. 48 с.

3. Liu M., Norricks A. R. Влияние технического углерода на УФ-стойкость пленок ЛПЭНП в условиях искусственного выветривания // Деградация и стабильность полимера. Великобритания, 2001. – С. 485–499.

4. Боброва В. В. [и др.]. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. Минск, 2022. № 1 (253). С. 89–95.

УДК 665.64+661.666.2

А. И. Юсевич, доц., канд. хим. наук;  
Д. В. Кузёмкин, зав. кафедрой НГПиНХ, канд. техн. наук,  
К. И. Трусков, ассист. (БГТУ, г. Минск)

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕКОВ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И АСФАЛЬТА ПРОПАНОВОЙ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ ГУДРОНА**

Нефтяные пеки применяются при получении различных углеродных материалов, включая анодную массу для выплавки алюминия, углеродные волокна для углепластиков, а также синтетический графит, из которого изготавливают электроды для сталеплавильного и электроугольного производств, термически и химически стойкую футеровку для технологических аппаратов, аноды аккумуляторных батарей и пр. [1–3]. Направление использования нефтяного пека зависит от его свойств, которые определяются характеристиками сырья и условиями его термообработки. Поэтому представляло интерес изучить различия в составе и свойствах пекон, полученных из нефтяных остатков первичного и вторичного происхождения.

В качестве сырья использовали асфальт пропановой деасфальтизации гудрона и тяжелую пиролизную смолу (ТПС) этиленпропиленового производства ОАО «Нафтан». ТПС предварительно перегоняли под вакуумом, отбирая дистиллятную фракцию  $\leq 340^\circ\text{C}$ , и для получения пекон использовали кубовый остаток перегонки. Характеристика сырья приведена в таблице 1.

Сырье (вакуумный остаток ТСП, асфальт либо их смесь в массовом соотношении 1:1) в количестве 250 г загружали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл и собирали лабораторную установку для простой перегонки. Сырье нагревали со скоростью  $4^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температуры  $390^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 4,5 ч при атмосферном давлении. Температуру в кубе контролировали ртутным термометром. В процессе термообработки выделялись летучие про-

дукты деструкции, пары которых конденсировали в воздушном холодильнике, и дистиллят собирали в охлаждаемом приемнике. Температуру отгона контролировали ртутным термометром, вставленным в насадку Вюрца.

**Таблица 1 – Свойства остатка перегонки ТПС и асфальта**

Показатель	Остаток ТПС	Асфальт	Метод
1. Температура размягчения по методу «Кольцо и шар», °С	85,7	–	ГОСТ 11506-73
2. Плотность при 20°С, кг/м <sup>3</sup>	1150	991	ГОСТ 3900-85
3. Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	58,4	18,2	ГОСТ 2070-82
4. Средняя молекулярная масса	460,2	645,5	Криоскопический метод
5. Содержание летучих веществ, мас. %	86,3	86,9	ГОСТ 22898-78
6. Содержание серы, мас. %	0,16	3,06	ГОСТ 32139-2013
7. Групповой состав, мас. %:			Метод Маркуссона
– мальтены (γ-фракция)	63,8	90,3	
– асфальтены (β-фракция)	36,2	9,7	

По истечении заданного времени термообработки температуру в реакционной колбе снижали до 300 °С и вакуумировали ее содержимое при 150 мм рт. ст. в течение 60 мин для удаления остатков летучих продуктов деструкции из пека. Затем реакционную колбу охлаждали и взвешивали для определения выхода пека. Пек выгружали из колбы и определяли для него плотность, содержание летучих веществ и содержание серы, а также групповой состав: растворимые в гептане (γ-фракция), нерастворимые в гептане, но растворимые в толуоле (β-фракция), нерастворимые в толуоле (α-фракция), нерастворимые в хинолине (α<sub>1</sub>-фракция), нерастворимые в толуоле, но растворимые в хинолине (α<sub>2</sub>-фракция) вещества (таблица 2).

**Таблица 2 – Выход и характеристики пеков**

Показатель	Сырье		
	Остаток ТПС	Остаток ТПС + асфальт	Асфальт
1. Выход, мас. %	43,7	46,2	50,2
2. Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1353,9	1313,4	1188,1
3. Содержание летучих веществ, мас. %	20,3	35,9	52,6
4. Содержание серы, мас. %	0,07	1,27	2,53
5. Групповой состав, мас. %:			
– γ-фракция	14,7	16,1	28,7
– β-фракция	10,9	24,5	32,0
– α-фракция	74,4	59,4	39,3
– α <sub>1</sub> -фракция	55,6	37,6	16,4
– α <sub>2</sub> -фракция	18,8	21,8	22,8

Выход пека из асфальта на 6,5 мас. % выше, чем из вакуумного остатка ТПС при прочих равных условиях синтеза, однако в этом пеке содержится на 35,1 мас. % меньше α-фракции и на 39,2 мас. % –



$\alpha_1$ -фракции.  $\alpha_1$ -Фракцию часто отождествляют с мезофазой пека [4]. Мезофазные пеки применяют для производства высокомолекулярных углеродных волокон, игольчатого кокса, синтетических алмазов. По-видимому, пек, полученный из ТПС, более пригоден для этих целей, чем пек, полученный из асфальта.

В основном пек используется в качестве связующего при спекании коксовых частиц в процессе получения массивных изделий из углеродных материалов: анодов для восстановления алюминия из руды, электродов для сталеплавильных печей, конструкционного графита. Способность пеков спекаться связывают с наличием в них т. н. мезогенных веществ, т. е. веществ-предшественников мезофазы.

Считается, что мезогенные вещества концентрируются в  $\alpha_2$ - и  $\beta$ -фракциях пека [5]. Содержание мезогенных фракций в пеке, полученном из вакуумного остатка ТПС, составляет 29,7 мас. %, в то время как в пеке из асфальта – 54,8 мас. %. Таким образом, пек из асфальта был бы более предпочтителен в качестве спекающей добавки, если бы не высокий выход летучих при прокаливании (в 2,6 раза выше, чем в пеке из остатка ТПС), из-за чего может снижаться однородность и возрастать дефектность структуры углеродных материалов.

С другой стороны, пек, полученный из остатка ТПС, при достаточно высокой концентрации мезогенных веществ характеризуется развитой мезофазой, о чем наряду с большим содержанием  $\alpha_1$ -фракции свидетельствует высокая плотность образца. При относительно низком выходе летучих такой пек может найти применение и как спекающая/пропитывающая добавка, и как основной компонент при производстве углеродных материалов.

Следует также обратить внимание на низкое содержание серы в пеке, полученном из остатка ТПС, как следствие низкого содержания серы в сырье (таблица 1). Для сравнения, содержание серы в асфальте в 19 раз больше, чем в остатке ТПС, тогда как полученный из него пек имеет уже в 36 раз больше серы, чем пек из остатка ТПС. Высокое содержание серы в пеке из асфальта может быть препятствием для получения особо чистых углеродных материалов.

Смешение в равных массовых долях двух видов сырья: вакуумного остатка ТПС и асфальта – приводит к некоторому усреднению показателей получаемых пеков. Так, выход пека, содержание в нем летучих и серы близки к аддитивным величинам. В то же время содержание  $\gamma$ - и  $\alpha_1$ -фракций в пеке, полученном из смеси остатка ТПС и асфальта, а также его плотность более близки к характеристикам пека из остатка ТПС. При этом содержание мезогенных  $\beta$ - и  $\alpha_2$ -фракций заметно выше аддитивной величины, т.е. ближе к пеку из асфальта.

Очевидно, пек, полученный из смесового сырья, – это не просто комбинация пеков, полученных из индивидуальных сырьевых компонентов, но некий продукт их синтеза, обладающий уникальным сочетанием свойств.

Учитывая, что характеристики пеков, полученных из первичного и вторичного нефтяных остатков, существенно различаются, варьирование состава сырья путем изменения соотношения асфальта и остатка ТПС можно рассматривать как действенный метод регулирования состава и физико-химических свойств пеков под конкретное применение.

*Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aldosari S. M., Khan M., Rahatekar S. Manufacturing carbon fibres from pitch and polyethylene blend precursors: a review // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9, Issue 4. – P. 7786–7806. – <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.037>.
2. Seung-Jae Ha, Hyo-Cheol Lee, Min-Seong Jo, Young-Pyo Jeon. Synthesis and evaluation of petroleum-based impregnating pitch for production of high-performance artificial graphite // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2023. – Vol. 128. – P. 404–411. – <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.08.004>.
3. Wu Sh., Song Y., Lu Ch., Yang T., Yuan Sh., Tian X., Liu Zh. High-rate soft carbon anode in potassium ion batteries: The role of chemical structures of pitches // Carbon. – 2023. – Vol. 203. – P. 211–220. – <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.058>.
4. 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.
5. Запылкина В. В., Жирнов Б. С., Хайрудинов И. Р. Зависимость спекаемости нефтяного пека от его группового химического состава // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 5. – С. 507–513.

А. И. Юсевич, доц., канд. хим. наук;  
К. И. Трусов, ассист.;  
Е. М. Осипёнок, ассист. (БГТУ, г. Минск)

## **ГИДРООЧИСТКА ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ШИННОЙ РЕЗИНЫ НА НИКЕЛЬМОЛИБДЕНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Шины имеют сложный состав, включающий каучук, наполнитель (технический углерод или аморфный кремнезем), текстиль и разнообразные химические добавки. Поскольку компоненты шин устойчивы к теплу, электричеству, химикатам и бактериям, их трудно утилизировать.

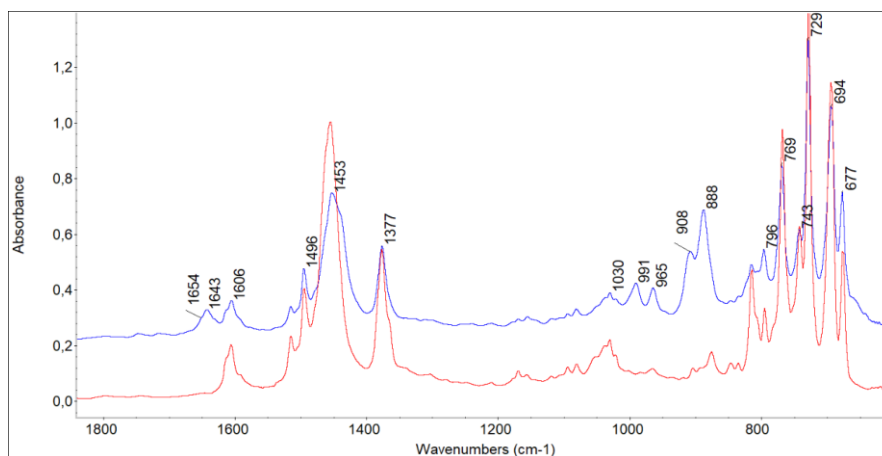
В настоящее время на переработку шин в другие вещества и материалы приходится 52%, а на рекуперацию энергии (в основном в цементных печах) – 40% утилизируемых шин [0]. Использование отработавших шин в качестве топлива в цементных печах или паровых турбинах создает экологические проблемы из-за выбросов  $SO_x$ ,  $NO_x$ , летучих органических соединений, ПАУ, диоксинов и других вредных соединений.

В свете вышесказанного существует острая необходимость в новых технологиях переработки изношенных шин, а пиролиз может предложить экологически безопасный способ преобразования утильных автопокрышек в продукты с добавленной стоимостью: водород, метан, этилен, пиролизное масло и углеродный остаток [0]. При этом возможность производить транспортные топлива из пиролизного масла весьма привлекательна с точки зрения экономии первичных энергоресурсов.

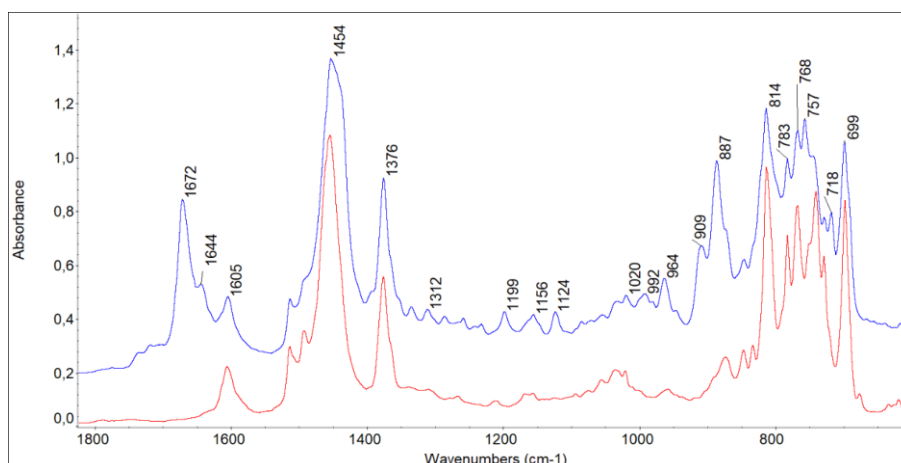
Однако жидкие продукты пиролиза шинной резины не соответствуют требованиям, предъявляемым к автомобильным топливам, по ряду показателей и, в первую очередь, по содержанию непредельных углеводородов и серы [3]. Поэтому разработка методов гидрооблагораживания жидких продуктов пиролиза отработавших автомобильных шин является актуальной.

Объектом исследования выступали жидкие продукты, полученные при пиролизе измельченной шинной резины на основе изопренового каучука в реакторе шнекового типа в токе азота при температуре 500°C. Из пиролизного масла выделяли узкие фракции: бензиновую (н.к.–180°C) и дизельную (180–315°C) – путем атмосферно-вакуумной перегонки. Полученные фракции подвергали гидроочистке на никельмолибденовом катализаторе НУТ 1119 UOP при 350°C и 100 бар в

качающемся автоклаве Parq 4923 объемом 250 мл. Гидроочищенные фракции сопоставляли с исходными фракциями на основании их инфракрасных спектров (рисунки 1 и 2) и по ряду показателей (таблица).



**Рисунок 1 – Фрагменты ИК-спектров бензиновой фракции жидких продуктов пиролиза шинной резины до (верхний спектр) и после (нижний спектр) гидроочистки на никельмолибденовом катализаторе**



**Рисунок 2 – Фрагменты ИК-спектров дизельной фракции жидких продуктов пиролиза шинной резины до (верхний спектр) и после (нижний спектр) гидроочистки на никельмолибденовом катализаторе**

При гидротермической обработке бензиновой фракции жидких продуктов пиролиза на никельмолибденовом катализаторе практически полностью удаляются олефиновые углеводороды, т. к. в ИК-спектрах исчезают все полосы алкенов: концевых винильных групп ( $\nu_{C=C}$  при  $1643\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{CH}$  при  $991$  и  $908\text{ см}^{-1}$ ), винилиденовых групп ( $\nu_{C=C}$  при  $1654\text{ см}^{-1}$  и  $\delta_{CH}$  при  $888\text{ см}^{-1}$ ).

Ароматические углеводороды на катализаторе не гидрируются: полоса  $C_{ar}-C_{ar}$  при  $1606\text{ см}^{-1}$  сохраняется в спектре. Более того, интенсивность этой полосы заметно увеличивается, что может свидетельствовать о повышении концентрации аренов в результате термической обработки пиролизата.

**Таблица – Характеристики бензиновой и дизельной фракций  
пиролизата шинной резины до и после гидроочистки  
на никельмолибденовом катализаторе**

Показатель	Бензиновая фракция		Дизельная фракция	
	до гидро- очистки	после гид- роочистки	до гидро- очистки	после гидро- очистки
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при 20°C	812	835	907	918
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	113,7	4,3	98,8	0
Кислотное число, мг КОН/г	2,48	0	0,99	0
Показатель преломления при 20°C	1,4721	1,4696	1,5127	1,5208
Содержание серы, мас. %	0,36	0,02	0,73	0,04
Теплота сгорания, кДж/кг	44079	43794	43045	43096
Средняя молекулярная масса	98,0	125,4	140,7	133,6
Анилиновая точка, °C	24	24	28	23

В ИК-спектре исходной дизельной фракции, как и в спектре бензиновой фракции, присутствуют полосы поглощения концевых винильных групп ( $\nu_{C=C}$  при  $1644\text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{CH}$  при  $992$  и  $909\text{ см}^{-1}$ ), однако полоса  $\nu_{C=C}$  винилиденовых групп при  $1654\text{ см}^{-1}$  перекрывается интенсивной полосой валентных колебаний трансэтиленовых групп при  $1672\text{ см}^{-1}$ .

Тем не менее, об одновременном присутствии обеих групп в молекулярных структурах дизельной фракции говорит наличие в спектре полос деформационных колебаний при  $887\text{ см}^{-1}$  (винилиденовая группа) и  $964\text{ см}^{-1}$  (трансэтиленовая группа). При гидрировании дизельной фракции пиролизата на никельмолибденсульфидном катализаторе снижаются практически до нуля интенсивности большинства олефиновых полос. При этом ароматические соединения, как и в случае бензиновой фракции, не гидрируются, т.к. полоса  $C_{ar}-C_{ar}$  при  $1605\text{ см}^{-1}$  остается неизменной.

Йодное число бензиновой фракции пиролизата после гидроочистки уменьшилось на 96%, йодное число дизельной фракции снизилось до нуля. Наиболее очевидной причиной уменьшения йодного числа является гидрирование двойных связей олефинов и диенов. Однако следует отметить возможность протекания в условиях гидроочистки и других реакций, приводящих к уменьшению концентрации двойных связей, например, реакции диенового синтеза.

Плотность бензиновой фракции пиролизата после гидротермической обработки возросла несмотря на то, что в результате гидрирования происходит насыщение непредельных связей. Основной причиной, по-видимому, является утяжеление фракционного состава бензина в результате сдвиги наиболее летучей его части с водородом при сбросе остаточного давления из реактора. Косвенным подтверждением

ем этого является увеличение средней молекулярной массы бензиновых фракций после гидрирования.

Плотность дизельной фракции пиролизата в результате гидроочистки также увеличилась, что может быть связано с побочным протеканием реакций циклизации и дегидроконденсации с образованием полиароматических углеводородов. В пользу этого свидетельствуют возросший показатель преломления и сниженное значение анилиновой точки гидрогенизата (таблица).

Гидроочистка снижает до нуля кислотное число обеих фракций пиролизата, что говорит о высокой активности катализатора в гидрировании кислородсодержащих соединений. Кроме того, никельмолибденовый катализатор оказался весьма эффективен в гидрообессеривании: и в бензиновой, и в дизельной фракции содержание серы уменьшилось на 94%.

Следует, однако, отметить, что гидроочищенные пиролизные фракции не соответствуют требованиям стандартов на товарные топлива, в которых максимальное содержание серы лимитируется величиной 0,001 мас. %. Очевидно, необходима двухступенчатая гидроочистка для доведения показателей пиролизатов шинной резины до нормативных значений.

*Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Laghezza M., Papari S., Fiore S., Berruti F. Techno-economic assessment of the pyrolysis of rubber waste // Energy. – 2023. – Vol. 278, Part A. – 127841.
2. Gyung-Goo Choi, Su-Hwa Jung, Seung-Jin Oh, Joo-Sik Kim. Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO<sub>2</sub> activation of pyrolysis char // Fuel Processing Technology. – 2014. – Vol. 123. – P. 57–64.
3. Юсевич А. И., Кузёмкин Д. В., Осипёнок Е. М., Жолнеркевич В. И., Барановская А. С. Состав и свойства жидких продуктов пиролиза шинной резины // Технология органических веществ : материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января – 17 февраля 2023 г. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 190–192.

УДК 678.029.46

Р. М. Долинская, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск);  
М. Д. Квиринг, ассист. (ИХТИ УГНТУ,  
г. Стерлитамак, Башкортостан, Российская Федерация)

## **СОЗДАНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Резиновая промышленность относится к группе производств, занимающихся механической и механохимической переработкой сырья и материалов. Отходами производства резиновых изделий являются остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующиеся в процессе изготовления продукции, не полностью утратившие свое качество, но не соответствующие стандартам.

Использование отходов резиновой промышленности позволяет не только организовать безотходное производство и решить экологические проблемы производства резинотехнических изделий, но и в течение короткого времени понизить себестоимость получаемой продукции. Вторичное использование отходов резинотехнических изделий (РТИ) является одной из важных материаловедческих, экономических и экологических проблем современной промышленности РТИ. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность создания полимерных композиций на основе отходов резиновой промышленности.

Резиновая крошка является одним из продуктов переработки вторичного резинового сырья (отходы резины, включая старые шины). Основным сырьем для получения резиновой крошки считают изношенные покрышки, так как более половины вырабатываемой резины в мире используется в производстве шин.

Измельченная резина в виде крошки широко применяется в различных областях, и прежде всего в качестве полноценной добавки к свежим резиновым смесям. Тонкодисперсная резиновая крошка в максимальной степени сохраняет эластические и прочностные свойства исходного материала. Композиции, содержащие измельченную резину, представляют собой дисперсию типа «полимер в полимере».

Резиновую крошку получают различных фракций от 0,2 до 4,0 мм, производят путем переработки утилизированных автомобильных покрышек и используют при укладке асфальта (для придания эластичности); в качестве эластичного наполнителя для спортивных полиуретановых покрытий; для засыпки в спортивные покрытия с искусственной травой; как наполнитель для резиновых смесей; в произ-

водстве кровельных материалов; в изготовлении битумных мастик; в качестве сорбента; для изготовления материалов тампонирувания скважин и гидроизоляций труб в нефтегазовой промышленности [1].

Нами были проведены исследования (таблица 1–3), направленные на разработку рецептур композиций с использованием отходов производств, предназначенных для изготовления различных резиновых изделий. В составе использовали крошку различных размеров: 0,2–1,0, 1,0–2,0 и 2,5–4,0 мм. В таблицах 1–3 даны результаты проведенных исследований.

**Таблица 1 – Физико-механические показатели эластомерных композиций с использованием резиновой крошки фракции 0,2–1,0 мм**

Наименование компонентов	Образцы, массовые доли на 100 массовых долей каучука				
	1	2	3	4	5
Резина дробленая (фракция 0,2–1,0 мм)	90,0	100,0	110,0	120,0	130,0
<i>Физико-механические показатели композиций</i>					
Условная прочность при растяжении, МПа	1,8	2,1	2,7	2,3	2,2
Относительное удлинение при разрыве, %	72	78	80	64	61
Твердость по Шору А, ед. Шор А	70	75	80	80	80

Из них видно, что дисперсность крошки оказывает большое влияние на свойства резиновых изделий. С уменьшением размеров крошки (таблица 1) возможно увеличение ее содержания в резиновых изделиях. При этом прочностные свойства материала возрастают (образцы №1 и 3). Это становится возможным при использовании резиновой крошки с размером частиц в несколько микрон, что достигается при новейших способах измельчения, например, с помощью абразивно-дискового измельчителя, в котором резиновая крошка измельчается в зазоре между двумя вращающимися в разные стороны абразивными кругами.

Однако применение крошки мелкой фракции несет за собой увеличение затрат на ее изготовление, что влияет на себестоимость получаемых изделий, поэтому рациональнее использовать резиновые смеси на основе резиновой крошки дисперсностью 0,5–1,0 мм (таблица 2).

Использование резиновой крошки такой фракции позволяет получить эластомерный композиционный материал с хорошими физико-механическими свойствами. Наилучшим комплексом свойств обладает образец №3. На основе таких композиций можно изготавливать различные резиновые изделия широкого спектра назначения.

При исследовании влияния размера крошки на деформационные свойства композитов было установлено, что использование крупных частиц приводит к более существенному снижению относительного



удлинения при разрыве, чем мелкие частицы (таблица 3).

**Таблица 2 – Физико-механические показатели эластомерных композиций с использованием резиновой крошки фракции 1,0–2,0 мм**

Наименование компонентов	Образцы, массовые доли на 100 массовых долей каучука				
	1	2	3	4	5
Резина дробленая (фракция 1,0–2,0 мм)	90,0	100,0	110,0	120,0	130,0
<i>Физико-механические показатели композиций</i>					
Условная прочность при растяжении, МПа	1,6	1,8	2,4	2,0	1,9
Относительное удлинение при разрыве, %	80	75	69	58	50
Твердость по Шору А, ед. Шор А	70	75	80	80	80

**Таблица 3 – Физико-механические показатели эластомерных композиций с использованием резиновой крошки фракции 2,5–4,0 мм**

Наименование компонентов	Образцы, массовые доли на 100 массовых долей каучука				
	1	2	3	4	5
Резина дробленая (фракция 2,5–4,0 мм)	90,0	100,0	110,0	120,0	130,0
<i>Физико-механические показатели композиций</i>					
Условная прочность при растяжении, МПа	1,4	1,58	2,1	1,7	1,6
Относительное удлинение при разрыве, %	68	64	59	50	45
Твердость по Шору А, ед. Шор А	60	64	68	68	68

Причиной отрицательного влияния частиц большого размера на деформационные свойства композиционных материалов, вероятно, является недостаточная прочность связей в системе «полимер – полимер», а также то, что, вероятно, на поверхности крупной крошки происходит адсорбция пластификаторов и мягчителей, что в свою очередь негативно влияет на свойства полимерного материала.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что резиновая крошка является перспективным ингредиентом для создания новых неотвественных резиновых изделий.

Для получения изделий заданного комплекса свойств целесообразно использовать крошку фракции 0,5–1,0 мм, так как применение крошки более мелкой фракции увеличивает себестоимость изделий, а использование крошки в виде крупных частиц приводит к ухудшению физико-механических показателей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М: Химия, 2000. – 288 с.

А. Н. Потапчик, ассист., канд. техн. наук;  
А. Л. Егорова, доц., канд. техн. наук;  
П. А. Бегун, студ. (БГТУ, г. Минск)

## **ОСОБЕННОСТИ РЕЦЕПТУРОСТРОЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Коррозия металлов является одной из наиболее актуальных проблем в современной промышленности и строительстве, так как приводит к значительным экономическим потерям и угрожает безопасности и надежности конструкций. Одним из наиболее распространенных и эффективных способов защиты металлов от коррозии является применение лакокрасочных материалов (ЛКМ), которые образуют на поверхности металла лакокрасочное покрытие, защищающее его от воздействия агрессивной среды.

Однако, не все ЛКМ обладают достаточной антикоррозионной стойкостью и долговечностью, поэтому важной задачей является разработка и оптимизация рецептур ЛКМ, обеспечивающих высокий уровень защиты металлов. Для этого необходимо проводить комплексное исследование свойств ЛКМ и их взаимодействия с металлом и коррозионной средой.

Существует множество методов исследования свойств ЛКМ, таких как механические, физико-химические, оптические, термические и др. Однако, в последнее время все большее внимание уделяется электрохимическим методам исследований, которые позволяют получать информацию о процессах, происходящих на границе «металл – покрытие – среда», а также оценивать антикоррозионные свойства лакокрасочных покрытий и их влияние на скорость коррозии металла.

Целью данной работы является рассмотрение особенностей создания рецептур антикоррозионных ЛКМ с применением электрохимических методов исследований. Для этого нами выполнен анализ принципов и методов электрохимической оценки свойств ЛКМ, изучены примеры оптимизации рецептур ЛКМ на основе различных компонентов с учетом электрохимических свойств, а также проанализированы преимущества и недостатки электрохимических методов исследований в сравнении с другими методами.

Электрохимические методы исследований основаны на измерении электрических величин, таких как потенциал, ток, сопротивление, импеданс, заряд и др., которые характеризуют электрохимические процессы, происходящие на границе «металл – покрытие – среда».

Эти процессы включают в себя перенос заряда, диффузию ионов, адсорбцию и десорбцию молекул, образование и разрушение пленок, растворение и осаждение продуктов коррозии и др. Электрохимические методы исследований позволяют оценивать электрохимические свойства лакокрасочных покрытий, такие как:

– поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) – это сопротивление, которое возникает при приложении небольшого внешнего потенциала к электроду, покрытому лакокрасочным материалом, и характеризует скорость коррозии металла под покрытием. Чем выше  $R_p$ , тем ниже скорость коррозии и тем лучше антикоррозионные свойства ЛКМ.  $R_p$  измеряется с помощью поляризационной кривой, которая представляет собой зависимость тока от потенциала при малых отклонениях от потенциала открытого контура ( $E_{oc}$ ).

– потенциал открытого контура ( $E_{oc}$ ) – это потенциал, который устанавливается на электроде с покрытием в отсутствие внешнего электрического поля и характеризует термодинамическую стабильность металла в данной среде. Чем отрицательнее величина  $E_{oc}$ , тем более благоприятны условия для коррозии металла и тем хуже антикоррозионные свойства ЛКМ.

– импеданс ( $Z$ ) – это комплексное сопротивление, которое возникает при приложении переменного электрического поля к электроду, покрытому ЛКМ.

Разработка и оптимизация рецептуры лакокрасочных материалов является трудоемкой задачей, что обусловлено многокомпонентностью их состава и специфическим характером взаимодействия компонентов. Например, введение твердой фазы (пигментов и наполнителей) в объем пленкообразующего вещества сопровождается межфазным взаимодействием, результатом которого является образование адсорбционно-сольватных слоев на поверхности твердых частиц и ориентирование пленкообразователя на некотором удалении в объеме материала. Вследствие большой суммарной поверхности пигментов и наполнителей указанные изменения затрагивают значительную часть связующего, что в конечном итоге проявляется в изменении свойств пигментированных лакокрасочных покрытий.

Согласно [1, с. 41–42] постановка и реализация плана исследований «...состоит из следующих этапов: выбор функции отклика (или параметра оптимизации), факторов и уровней их варьирования, кодирование факторов, составление плана-матрицы эксперимента, рандомизация опытов, реализация плана эксперимента, проверка однородности дисперсий параллельных опытов и их воспроизводимости, расчет коэффициентов уравнения регрессии, оценка значимости факторов, проверка адекватности модели, ранжирование факторов, оценка

доверительных интервалов параметров модели и функции отклика».

Дизайн плана, определяющий количество опытов и их координаты в факторном пространстве, зависит от характера изучаемого явления, числа изучаемых факторов, критерия оптимальности [1, с. 83–89]. При оптимизации состава пигментной части лакокрасочного материала планирование эксперимента часто осуществляют с построением диаграмм «состав – свойство», для чего выбирают симплекс-решетчатые, симплекс-центроидные, симплекс-симметричные и некоторые другие планы эксперимента [2, с. 186–188].

Для решения вышеуказанных задач существует специальное программное обеспечение, существенно облегчающее планирование и обработку результатов эксперимента. Полную автоматизацию расчетов от начала разработки плана до оценки доверительных интервалов функции отклика способны обеспечить программы Statgraphics Centurion и Statistica.

Критерием оптимизации предлагается использовать величину емкостно-частотного коэффициента, как информативного показателя изолирующей способности лакокрасочных покрытий в электролитах [3]. В таком случае разработка рецептуры лакокрасочного материала включает следующие этапы:

- выбор пленкообразующей системы с учетом области применения и требуемого уровня показателей качества лакокрасочных материалов и покрытий на их основе;

- подбор пигментов и наполнителей, способствующих достижению требуемых свойств лакокрасочного покрытия с учетом совместимости компонентов, и расчет критической объемной концентрации пигментной части;

- оптимизация состава пигментной части, т. е. поиск соотношения пигментов и наполнителей, обеспечивающего комплекс желаемых свойств лакокрасочному материалу и покрытиям на его основе;

- подбор типа и дозировки функциональных добавок;

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алибеков А.К., Михалев М.А. Практика применения планирования эксперимента: для инженеров и научных работников. – Махачкала: ДГТУ, 2013. – 126 с.

2. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976. – 390 с.

3. Потапчик, А.Н. Электрохимический метод прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий: автореф. дис. канд. техн. наук : 05.16.09 / Белорусский государственный технологический университет; А. Н. Потапчик. – Минск, 2022. – 22 с.

## НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ БИС-МАЛЕАМИДОКИСЛОТ

Малеинимиды и их производные являются важными мономерами и используются в качестве основного сырья при получении различных полимерных материалов. Они находят широкое применение для изготовления полимерных изделий различного назначения. Композиты на основе малеинимидных связующих освоены промышленностью благодаря относительной доступности мономеров и дешевизне, возможности широкого регулирования технологических свойств, обеспечивающих использование традиционных методов, как для пропитки наполнителей, так и для переработки их в изделия.

Они по ряду параметров (термостойкости, прочностным свойствам) превосходят эпоксидные и эпоксифенольные композиции, что делает использование этих материалов очень перспективным, особенно в высокотехнологичных отраслях техники: космонавтике, автомобиле- и самолетостроении, электронике, электротехнике. Ряд производных малеинимида находят применение в качестве пестицидов: они проявляют высокую инсектицидную, фунгицидную и гербицидную активность. Малеинимиды предложены в качестве высокоэффективных фармацевтических препаратов для лечения ряда заболеваний, в том числе сердечно-сосудистых, болезни Альцгеймера, диабета, рака и ВИЧ [1].

В связи с этим актуальным является разработка простых и удобных лабораторных способов получения малеинимидов.

Для синтеза малеинимидов используются различные методы, выбор которых определяется структурой конкретного малеинимида и доступностью исходных реагентов. Наиболее удобным лабораторным способом, на наш взгляд, является двухстадийный метод, заключающийся в первоначальном синтезе моноамида малеиновой кислоты с последующей его циклизацией в соответствующий малеинимид.

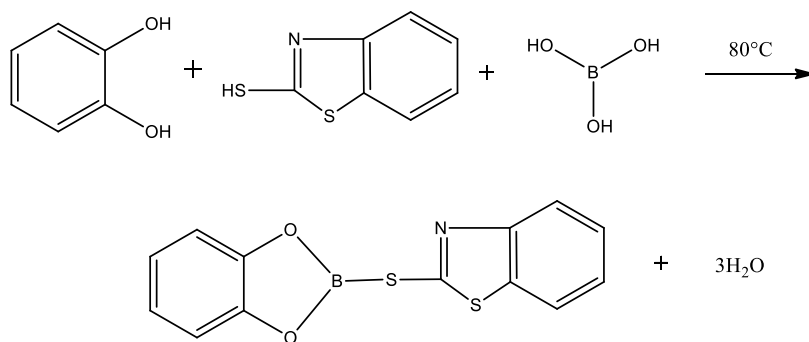
Вторая стадия осуществляется в среде ДМФА, циклизующим агентом служит уксусный ангидрид, катализатором прокаленный ацетат натрия, иногда, в присутствии сокатализаторов: триэтиламина, ацетатов кобальта, марганца и др. Температура реакции 50–60°C, время реакции 2–6 ч. При проведении синтезов по данной методике необходимо обратить внимание на то, что в начале реакции при достижении температуры 40–50°C часто наблюдается самопроизволь-

ный разогрев реакционной массы выше рекомендованных значений температур.

В случае использования ароматических аминов, удобным способом осуществления второй стадии, является проведение циклизации в присутствии кислотных катализаторов. Для этого моноамид кипятят в смеси растворителей – ДМФА и толуола (бензола, ксилола и др.) с насадкой Дина-Старка в присутствии *p*-толуолсульфокислоты или аналогичного соединения. Об окончании реакции судят по прекращению выделения воды. Затем от реакционной смеси отгоняют растворители и остаток обрабатывают водой [2].

Известно, что эфиры борной кислоты применяются как термостабилизаторы и фунгицидные присадки полимерных материалов, например полиимидов. Борорганические соединения также применяются в качестве катализаторов полимеризации олефинов. Кислородные соединения бора используют в качестве катализаторы при получении полиамидов. Известно использование борорганических соединений в качестве катализаторов имидизации для получения растворимых олиго и полиимидов [3].

В данной работе предложено использовать производное пирокатехина, меркаптобензтиазола и борной кислоты – 2-(фенил[*d*][1,3,2]диоксоборол-2-илтио)-1Н-бензо[*d*]тиазол. Реакция синтеза указанного соединения представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Реакция синтеза  
2-(фенил[*d*][1,3,2]диоксоборол-2-илтио)-1Н-бензо[*d*]тиазола**

Соединение получают нагреванием растворенных в бензоле исходных веществ в эквимольном количестве в течении 8 часов в колбе, снабженной обратным холодильником и ловушкой Дина-Старка с одновременной азеотропной отгонкой образующейся воды. После отгонки растворителя осадок перекристаллизовывают из смеси этанол-гексан (1:2). Получают кристаллы с температурой плавления 196–197°C. Выход 82%. Синтезированное соединение было использовано в качестве катализатора получения малеинимидов на основе

3,3',4,4'-тетра-аминодифенилоксида. Амидокислоту получали постепенным добавлением малеинового ангидрида к раствору амина в ДМФА и выдерживанием 2 ч, 20–25°C при перемешивании. Затем добавляли имидирующую смесь и нагревали реакционную массу до 55–60°C в течении 110 мин.

По окончании реакции в смесь добавляли двухкратное количество 50%-го раствора уксусной кислоты. После полученную смесь высаждали в ледяную дистиллированную воду, а выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и изопропанолом и сушили в вакууме до постоянной массы при 20°C. По определённомu кислотному числу рассчитывали степень имидизации полиимида.

Установлено, что оптимальной концентрацией катализатора в имидизирующей смеси является 0,5% мас., при которой степень имидизации составляет 92,0%. Уменьшение концентрации катализатора до 0,3% мас. приводит к снижению степени имидизации до 84,5%, а повышение до 1,0% мас. не приводит к существенному изменению степени имидизации.

Таким образом введение производного пирокатехина, меркаптобензтиазола и борной кислоты – 2-(фенил[d][1,3,2]диоксоборол-2-илтио)-1H-бензо[d]тиазола в имидизирующую смесь в количестве 0,5% позволило получить малеинимид с выходом 92,0% при температуре 55–60°C.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Колямшин О.А., Кузьмин М.В. Синтез новых алкилароматических эфиров N-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пирролил)бензойных кислот // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 917–918.
2. Колямшин О.А., Данилов В.А. Имиды малеиновой кислоты и их производные. Часть 2. Особенности синтеза и свойства некоторых малеинимидов // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32, № 12. – С. 26–30.
3. Грачек В.И., Поликарпов А.П., Боброва В.В., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Новый катализатор получения растворимых полииминов // НЕФТЕХИМИЯ-2020: материалы III Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–3 декабря 2020 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2020. – С. 22–26.

Е. Н. Сабадаха, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
И. А. Гончарова, вед. науч. сотр., канд. биол. наук  
(БелНИИДАД, г. Минск)

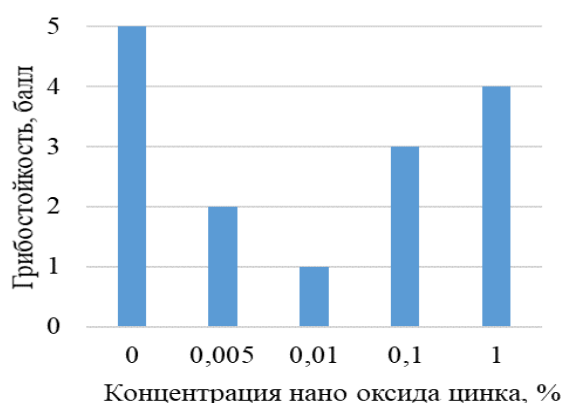
## ВЛИЯНИЕ НАНООКСИДА ЦИНКА НА БИОЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА

Нанокompозиты, содержащие наноразмерный ZnO, представляют в настоящее время большую группу востребованных материалов для широкого круга областей. Это обусловлено уникальной комбинацией их свойств, доступностью сырья, возможностью создания экономичных и экологически приемлемых производств [1].

В воднодисперсионную композицию в виде суспензии (ранее продиспергированной в УЗ-ванне с диспергирующей добавкой) введен наноксид цинка в количестве 0,005; 0,01; 0,1; 1,0 % от массовой доли нелетучих веществ лакокрасочного материала.

Биозащитные свойства покрытий, содержащих наноксид цинка, оценивались по ГОСТ 9.050 и методом Агаровая сетка [2].

Параметры грибостойкости при увеличении нанодобавки в системе проходят через экстремум при содержании 0,01 % при оценке по ГОСТ 9.050 (рисунок 1). Материал показал высокую грибостойкость (1 балл), однако полного подавления роста плесневых грибов не наблюдалось, что может привести к резистенции микроорганизмов.



**Рисунок 1 – Грибостойкость покрытия в соответствии с ГОСТ 9.050 при введении наноксида цинка**

Оценка биозащитных свойств методом Агаровая сетка подтвердила, полученные данные в соответствии с ГОСТ 9.050. Результаты приведены в таблице 1. Критерием оценки фунгитоксичности покрытия служила лаг-фаза гриба *A. Niger* (время от посева до массового прорастания спор).

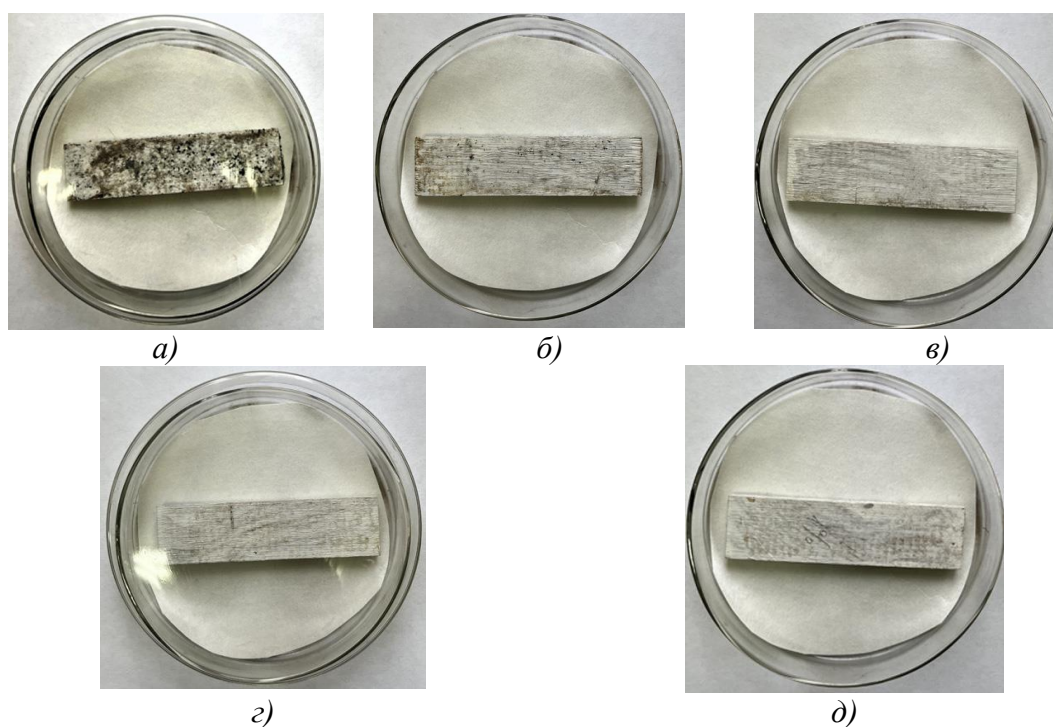


На рисунке 2 представлены фото образцов после испытания биоооцидных свойств методом Агаровая сетка. Для полного ингибирования роста микромицетов и исключения резистентности грибов в лакокрасочный материал необходимо добавлять биооцид.

При выборе биооцида для конкретной лакокрасочной системы необходимо учитывать многие факторы: стабильность в определенном диапазоне pH; совместимость с большинством компонентов лакокрасочной системы; отсутствие негативного влияния на эксплуатационные характеристики покрытия; соответствие законодательным нормативам; экономическую эффективность и др.

**Таблица 1 – Лаг-фаза *A. niger* на лакокрасочном покрытии, с содержащем наноксид цинка**

Концентрация наноксида цинка, %	Лаг-фаза, сут
0	3
0,005	8
0,01	10
0,1	7
1,0	6



а) – 0 % наноксида цинка; б) – 0,005 % наноксида цинка;  
в) – 0,01 % наноксида цинка; г) – 0,1 % наноксида цинка;  
д) – 1,0 % наноксида цинка

**Рисунок 2 – Покрытие, содержащее наноксид цинка, после испытания по методу Агаровая сетка**

В число соединений, характеризующихся высокой активностью в сочетании с относительно низкой токсичностью для человека, вхо-

дят азотсодержащие гетероциклические соединения, в частности изотиазолиноны. Производные изотиазолинона используют в производстве косметики, они в отличие от других биоцидов устойчивы в щелочной среде, не вызывают изменение цвета лакокрасочного материала, не содержат галогенов, однако ввиду хорошей растворимости в воде изотиазолиноны вымываются из покрытия. В состав, содержащий 0,01% наноксидов цинка вводили изотиазолинон в количествах 0,1; 0,5; 1,0; 1,5%. Часть образцов поместили на 1 сутки в воду. Фунгитоксичность покрытий оценивали методом Агаровая сетка. Результаты приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Лаг-фаза *A. niger* на лакокрасочном покрытии, содержащем наноксид цинка**

Концентрация наноксидов цинка, %	Лаг-фаза, сут	
	Без отмывки	Отмывка 1 сут
0,1	8	8
0,5	>10	>10
1,0	>10	>10
1,5	>10	>10

Полное ингибирование роста плесневых грибов было отмечено у составов, содержащих 0,5% и выше изотиазолинона. Несмотря на хорошую вымываемость изотиазолинона, при содержании в покрытии 0,01% наноксидов цинка, воздействие воды в течение 24 часов не повлияло на фунгитоксичность окрашенной поверхности. Были исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства водно-дисперсионного материала и покрытия на его основе, после введения нанодобавки и биоцида. Свойства представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Свойства лакокрасочного материала и покрытия при введении наноксидов цинка и изотиазолинона**

Наименование показателя	Характеристика	
	без добавок	с добавками
1. Внешний вид покрытия	пленка с ровной, однородной матовой поверхностью	
2. Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	48,01	48,01
3. рН краски	8–9	8–9
4. Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2)°С, ч, не более	1	1
5. Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	111,72	111,72
6. Адгезия, МПа, не менее	1	1
7. Стойкость плёнки к статическому воздействию воды при температуре (20±2)°С, ч, не менее	24	24
8. Грибостойкость по ГОСТ 9.050, балл,	метод 1	0
	метод 2	0

Введение в водно-дисперсионный лакокрасочный материал наноксидов цинка и биоцида не повлияло на основные эксплуатаци-

онные свойства покрытия.

Таким образом, введение в состав водно-дисперсионного лакокрасочного материала наноксида цинка в количествах 0,01% позволило пролонгировать действие хорошо вымываемого из покрытия изотиазолинона, что приведет к увеличению фунгитоксичности покрытия при эксплуатации под воздействием атмосферных осадков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sunandan B., Joydeep D. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2009;10(1). – С. 1–18. – DOI: 10.1088/1468-6996/10/1/013001.

2. 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.*

УДК 552.578.5:665.642.26

К. И. Трусов, ассист.;

А. И. Юсевич, доц., канд. хим. наук;

Д. В. Куземкин, зав. кафедрой НГПиНХ, канд. тех. наук  
(БГТУ, г. Минск)

### **ГИДРОКРЕКИНГ СМЕСИ АСФАЛЬТА И ЛИГНИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОГЕТЕРОГЕННЫХ МОЛИБДЕН- И НИКЕЛЬСУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Интенсивное использование топлив ископаемого происхождения на протяжении последних 70 лет является основной причиной роста содержания диоксида углерода в атмосфере и приводит к глобальным климатическим изменениям. В связи с этим актуальной на сегодняшний день задачей является разработка способов постепенного замещения традиционного нефтяного сырья альтернативными возобновляемыми источниками для снижения «углеродного следа» экономики и, в перспективе, для перехода к экономике, замкнутой по углероду. Привлекательным источником ценных химических продуктов является лигноцеллюлозная биомасса – возобновляемое сырье, доступный объем которого в настоящее время превышает энергетические потребности человечества [1].

Одним из способов химической переработки биополимеров древесины является их разложение до низкомолекулярных веществ под

действием температуры в среде водорода, что роднит этот процесс с гидрокрекингом тяжелого нефтяного сырья.

Известно [2], что эффективными катализаторами гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков являются наночастицы сульфидов молибдена и никеля, получаемые путем разложения их маслорастворимых прекурсоров *in situ*. Поэтому представляло интерес провести совместную гидротермокаталитическую переработку остаточных нефтепродуктов и древесных отходов с применением современных достижений в области наногетерогенного катализа.

Объектами исследования выступали асфальт пропановой деасфальтизации нефтяного гудрона ОАО «Нафтан» и лигнин олеофильный марки S-Drill Block ООО «Синерджи-Ком». Гидроконверсию асфальта и его смесей с лигнином проводили в среде бензола в качающемся автоклаве Parr 4923 объемом 250 мл, оснащенный ПИД-регулятором температуры Parr 4843 и пружинным манометром. Количество древесной биомассы в реакционной смеси составляло 15% мас. Катализаторы гидроконверсии (наноразмерные сульфиды молибдена и никеля) получали *in situ* в реакционной смеси в результате разложения маслорастворимых прекурсоров – тетрадиолибдата тетраалкиламмония и олеата никеля.

Количество вводимого прекурсора составляло 1 мас. % на сырье. В случае использования в качестве прекурсора олеата никеля к сырью дополнительно добавляли 0,15% мас. элементарной серы. Начальное давление водорода в автоклаве составляло 100 бар. Гидрокрекинг проводили при температуре 420–430°C в течение 2 ч.

Образовавшиеся в процессе гидрокрекинга твердые нерастворимые в бензоле продукты (карбены, карбоиды, кокс) отфильтровывали от реакционной смеси на воронке Бюхнера с помощью мембранного фильтра Rogafil TE, 0,20 мкм, промывая бензолом. Перед взвешиванием твердые нерастворимые продукты высушивали до постоянной массы при температуре 100°C. Для выделения жидкого гидрогенизата от полученного фильтрата отгоняли бензол и легкие углеводороды. Жидкий гидрогенизат разделяли на асфальт и деасфальтизат методом Маркусона [3]. Данные о выходе продуктов гидрокрекинга представлены в таблице. По сравнению с гидрокрекингом асфальта без катализатора гидроконверсия смеси асфальта с 15 мас. % лигнина в аналогичных условиях приводит к увеличению выхода нежелательных летучих продуктов на 3,5 мас. % и кокса на 1,4 мас. % при снижении выхода целевого жидкого гидрогенизата на 4,9 мас. %. Однако в расчете на загруженный асфальт выход жидкого гидрогенизата увеличивается на 3,7 мас. %, что указывает на значительный вклад лигнина в образование целевых жидких продуктов гидрокрекинга. Содержание

асфальтенов в жидких продуктах крекинга асфальта с лигнином во всех опытах приблизительно одинаково. В тоже время использование наноразмерных катализаторов при гидрокрекинге смеси асфальта и лигнина позволяет увеличить выход жидкого гидрогенизата за счет снижения выхода газов деструкции и кокса.

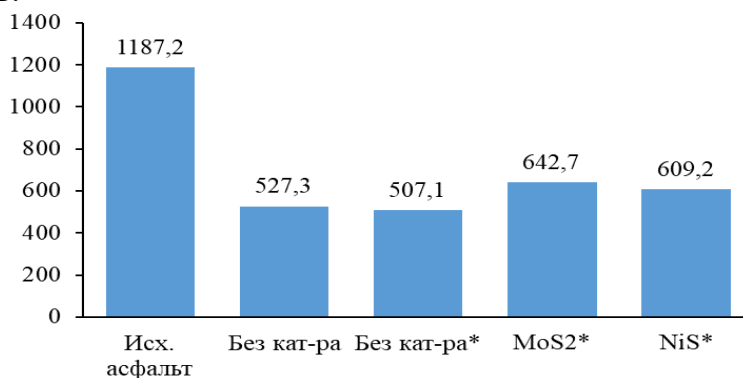
При катализе дисульфидом молибдена наблюдается наибольший выход целевого гидрогенизата при наименьшем коксообразовании.

**Таблица – Выход продуктов гидрокрекинга**

Наименование продукта	Выход продукта, мас. %, при катализе			
	Асфальт		Асфальт + 15 мас. % лигнина	
	без катализатора	без катализатора	MoS <sub>2</sub>	NiS
Летучие вещества	35,1	38,6	36,0	37,1
Деасфальтизат	53,7	48,8	55,8	53,4
<i>Деасфальтизат в расчете на асфальт</i>	53,7	57,4	65,7	62,8
Асфальтены	5,2	5,2	5,3	5,3
<i>Асфальтены в расчете на асфальт</i>	5,2	6,1	6,3	6,3
Кокс	5,9	7,4	2,9	4,2

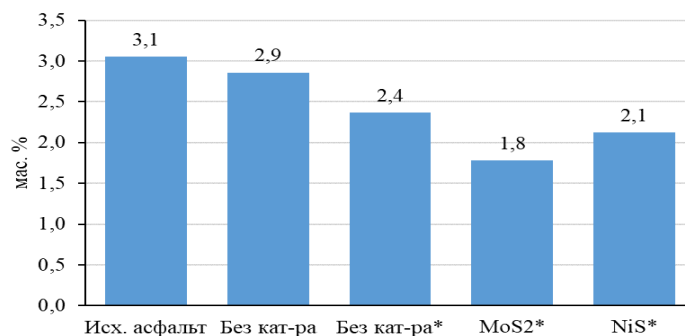
*Примечание:* Содержание асфальтенов в исходном асфальте – 9,7 мас. %.

На рисунках 1, 2 сопоставлены средние молекулярные массы асфальтенов, а также содержание серы в жидком гидрогенизате до и после гидроконверсии. Средняя молекулярная масса асфальтенов в результате гидрокрекинга снижается. Применение наноразмерных катализаторов способствует стабилизации первичных продуктов распада асфальтенов и приводит к образованию асфальтенов с более высокой молекулярной массой по сравнению с некаталитическими опытами. По сравнению с гидрокрекингом асфальта без катализатора при гидроконверсии асфальта в смеси с лигнином в аналогичных условиях образуются асфальтены с меньшей молекулярной массой. Вероятно, лигнин, расщепляясь, в-первую очередь, инициирует распад молекул асфальтенов.



\* – опыты с добавлением лигнина

**Рисунок 1 – Средняя молекулярная масса асфальтенов**



\* – опыты с добавлением лигнина

**Рисунок 2 – Содержание серы в жидком гидрогенизате**

По сравнению с общим содержанием серы в исходном асфальте содержание серы в жидком гидрогенизате снижается. Наибольшее снижение наблюдалось при использовании дисульфида молибдена при гидроконверсии смеси асфальта и лигнина. Вероятно, дисульфид молибдена более активен в реакциях гидрообессеривания.

Таким образом, как и при гидрокрекинге чистого асфальта [2], дисульфид молибдена проявляет более высокую каталитическую активность по сравнению с сульфидом никеля при гидроконверсии смеси асфальта и лигнина. Несмотря на повышенное газо- и коксообразование по сравнению с гидрокрекингом чистого нефтяного сырья совместный гидрокрекинг тяжелых нефтяных остатков и древесной биомассы в присутствии наноразмерных гетерогенных катализаторов в будущем может позволить увеличить выработку светлых углеводородных фракций и сырья для нефтехимического синтеза за счет вовлечения в переработку альтернативных и возобновляемых источников растительного происхождения.

*Работа выполнялась в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hu X., Gholizadeh M. Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage // Journal of Energy Chemistry. – 2019. – Vol. 39. – P. 109–143.
2. Трусов, К. И. Особенности гидрокрекинга асфальта в присутствии наноразмерных сульфидов молибдена и никеля / К. И. Трусов, А. И. Юсевич, В. Е. Агабеков // Нефтегазохимия – 2023 : материалы VI Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 1–3 ноября 2023 г. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 36-39.
3. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптеиздат, 1962. – 888 с.

К. В. Вишнеvский, доц., канд. техн. наук;  
Т. Ю. Савицкая, науч. сотр. (БГТУ, г. Минск);  
А. С. Антонов, доц., канд. техн. наук (ГрГУ, г. Гродно);  
А. Г. Баннов, доц., д-р хим. наук  
(НГТУ НЭТИ, г. Новосибирск, Российская Федерация)

## **ДИНАМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ШИННЫХ РЕЗИН**

Метод динамического механического анализа (ДМА) применяется для исследования вязкоупругих свойств материалов (модуля упругости  $E'$ , модуля потерь  $E''$ , комплексного модуля  $E^*$ , тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$ ) в зависимости от времени, температуры или частоты при различных осциллирующих нагрузках. Измерения проводятся согласно DIN 53513, ASTM D 5992-96, ASTM D 4065, ASTM D 5024 на приборе DMA GABO Eplexor 500N.

Сущность метода заключается в следующем: к образцу, размещенному между двух параллельных пластин, прикладывают динамическую сжимающую нагрузку. Вынужденная деформация образца осуществляется при фиксированной частоте с линейным изменением температуры или при переменной частоте (значительно ниже собственной резонансной частоты колебаний образца) в изотермических условиях. В процессе испытания измеряют модуль упругости (и/или модуль потерь) и тангенс угла механических потерь материала при сжатии.

Модуль упругости пропорционален максимальной энергии, запасенной во время цикла нагружения, и является мерой жесткости вязкоупругого материала. Модуль потерь пропорционален энергии, которая рассеивается (теряется) во время цикла нагружения. Тангенс угла механических потерь ( $\tan \delta$ ) – это отношение динамического модуля механических потерь к динамическому модулю упругости при сдвиге или, иными словами, отношение модуля вязкости к модулю упругости. По сути своей угол  $\delta$  характеризует механические потери, т.е. долю механической энергии, перешедшую в тепло, или долю рассеянной энергии за цикл деформации в единице объема.

Метод динамического механического анализа позволяет получить информацию об изменении механических характеристик ( $E'$ ,  $E''$  и  $\tan \delta$ ) под действием динамической нагрузки (определенной силы при определенной частоте) и контролируемой температуры. Графики модуля упругости, модуля потерь, комплексного модуля и тангенса дельта (тангенса угла механических потерь) в зависимости от частоты,

времени или температуры демонстрируют существенные переходные стадии термомеханических свойств полимерных систем.

Требование низких гистерезисных потерь резин является одним из важнейших факторов для шин, эксплуатируемых в условиях повышенных нагрузок и температур, влияние оказывает и состояние дорожного покрытия. Для крупногабаритных шин, эксплуатирующихся с большим плечом пробега теплообразование и, следовательно, гистерезисные потери в деталях шины становятся фактором, определяющим надежность и долговечность. Уменьшение теплообразования в шине резко повышает ее долговечность. Нагрев шины показывает интенсивность внутреннего трения и возможное снижение прочности материалов и связи между деталями шины.

Для исследования упруго-гистерезисных свойств эластомерных композиций, применяемых для изготовления разных деталей шины, был использован метод динамического механического анализа, позволяющий зафиксировать значения модуля упругости и модуля потерь при постоянной скорости нагрева в установленном интервале температур под действием на образец нагрузки с определенной частотой и силой. По значению показателя «тангенс угла механических потерь при температуре  $+70^{\circ}\text{C}$ , который характеризует соотношение между вязкой и эластичной составляющими, т.е. долю механической энергии, перешедшую в тепло за счет разогрева внутренних слоёв резины, может быть оценен вклад в теплообразование отдельных элементов шины. Чем тангенс ниже, тем меньше теплообразование.

Испытания исследуемых резин были проведены на DMA GABO Eplexor 500N в режиме сжатия цилиндрических резиновых образцов размером (10,0x10,0) мм при частоте 11 Гц с постоянным повышением температуры от  $+55^{\circ}\text{C}$  до  $+75^{\circ}\text{C}$  (шаг  $5^{\circ}\text{C}$ ), скорость нагрева 2 К/мин, предварительная нагрузка на образец 7,5 Н, статическое усилие 0,5600 МПа, динамическое усилие 0,5000 МПа.

Исследованы серийные (образец 1), а также опытные (образец 2) рецептуры резиновых смесей для подканавочного слоя радиальных ЦМК шин.

Результаты определения упруго-гистерезисных свойств исследуемых резин подканавочного слоя представлены в таблице.

Результаты динамического механического анализа показали, что более низкие гистерезисные потери при температуре  $+70^{\circ}\text{C}$  в подканавочном слое имеет опытный образец. Снижение на  $\sim 14\%$  доли механической энергии, переходящей в тепло, в опытном образце в сравнении с серийным получено в основном за счёт снижения модуля потерь, которое составило  $\sim 30\%$  и на 20% модуля накопления – сниже-



ние  $E''$  в 1,8–2,0 раза. В результате, снижение комплексного модуля  $E^*$ , позволяющего характеризовать упруго-гистерезисные свойства двумя независимыми показателями ( $E'$  – характеризует только упругость и  $E''$  – только внутреннее трение), составило ~20%.

**Таблица – Результаты динамического механического анализа образцов резин подканавочного слоя**

№ испытания	Наименование резиновой смеси	Температура, °С	Модуль накопления, $E'$ , МПа	Модуль потерь, $E''$ , МПа	$\tan \delta$
1	образец 1	60	5,2455	0,5780	0,1102
		<b>70</b>	<b>5,0320</b>	<b>0,5181</b>	<b>0,1030</b>
2	образец 2	60	3,9200	0,3634	0,0634
		<b>70</b>	<b>3,7905</b>	<b>0,3291</b>	<b>0,0868</b>

Таким образом, внесение корректировок в рецептуру резин позволило снизить потери при деформации и тем, самым уменьшить теплообразование в объеме резин. При этом, применение метода динамического механического анализа позволило комплексно оценить упруго-гистерезисных свойства эластомерных композиций, применяемых для изготовления деталей шин без полноценных испытаний с производством опытных партий.

УДК 662.749.319+665.948.1:66.095.26-097

Е. М. Осипёнок, ассист.,  
 Д. В. Прищепенко, ст. преп., канд. техн. наук;  
 А. И. Юсевич, доц., канд. хим. наук;  
 И. В. Войтов, ректор, д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ СКИПИДАРА И C<sub>9</sub>–C<sub>11</sub>–ФРАКЦИИ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА**

В настоящее время ведущим процессом нефтехимической промышленности для производства непредельных мономеров является пиролиз углеводородного сырья. Однако при пиролизе помимо основных продуктов – этилена и пропилена – в достаточно большом количестве, до 40 мас. %, образуются побочные жидкие продукты. Повышение экономической ценности отходов возможно за счет их использования для получения новых видов продукции [1].

Одним из основных применений тяжелой смолы пиролиза является синтез нефтеполимерной смолы, используемой в качестве мягчителя в шинной промышленности вместо инден-кумароновых каменноугольных смол. Нефтеполимерные смолы характеризуются высо-

ким значением температуры размягчения (80–90°C) и низким значением йодного числа (15–17 г I<sub>2</sub>/100г) [2]. Известно применение углеродородных смол в лакокрасочной, полиграфической промышленности, а также в качестве компонента клеев-расплавов, но низкое значение йодного числа нефтеполимерных смол является препятствием для их широкого использования.

Большие значения йодного числа имеют терпеновые смолы, полученные полимеризацией скипидара, но эти смолы не отличаются высокой температурой размягчения [3]. Значительные различия в свойствах нефтеполимерных и терпеновых смол побуждают изучить сополимеризацию нефтехимических пиролизных фракций и природных терпенов для получения углеродородных смол с высокими значениями как температуры размягчения, так и йодного числа.

В качестве исходного сырья для синтеза углеродородных смол выбрали тяжелую смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» и скипидар живичный ООО «Лесохимик», характеристика которых была приведена в работе [4].

Тяжелая смола пиролиза представляет собой смесь алкил- и винилбензолов, индена, нафталина, их гомологов и бензологов. Для того, чтобы сконцентрировать наиболее реакционноспособные непредельные соединения состава C<sub>9</sub>–C<sub>11</sub>, из смолы пиролиза отгоняли фракцию, выкипающую до 245°C (таблица 1).

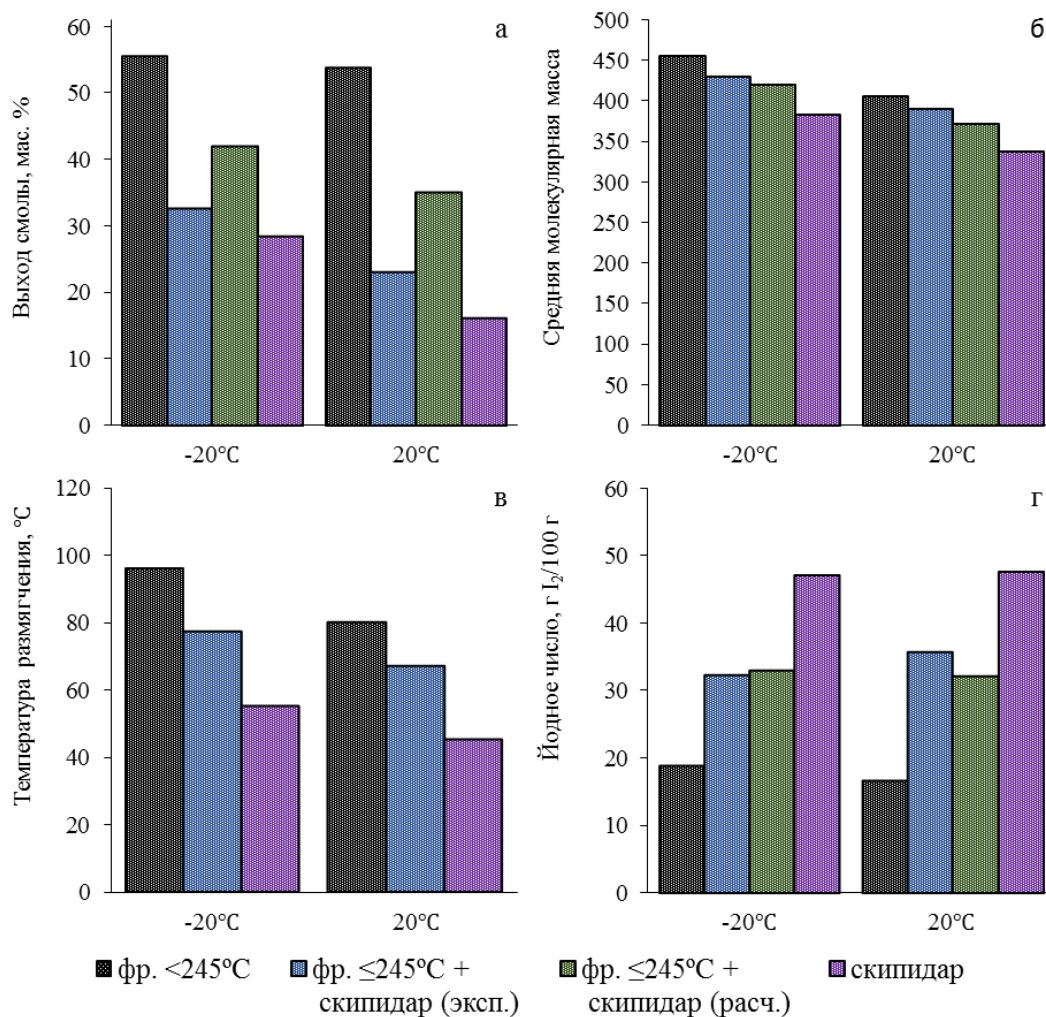
**Таблица 1 – Характеристика фракции ≤ 245°C тяжелой смолы пиролиза**

Показатель	Значение
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	962
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,5643
Средняя молекулярная масса	117,0
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	50,2

Сначала полимеризовали фракцию тяжелой смолы пиролиза и скипидар по-отдельности, а затем проводили их сополимеризацию в массовом соотношении 1 : 1. Синтезы осуществляли при температурах –20 и 20°C.

Полимеризацию проводили в присутствии катализаторного комплекса, включающего AlCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub> и толуол. Навески AlCl<sub>3</sub> (3,75 г) и SbCl<sub>3</sub> (1,875 г) растворяли в толуоле (75 г). При температуре синтеза вносили в раствор каталитического комплекса исходное сырье (75 г) и перемешивали 3 часа. Затем катализатор дезактивировали водой, и промывали реакционную смесь в делительной воронке раствором соляной кислоты. От реакционной смеси с помощью атмосферной перегонки отделяли толуол, после чего под вакуумом при 10 мм. рт. ст.

и температуре 220°C отгоняли непрореагировавшие углеводороды. В результате получали нефтеполимерную, терпеновую и терпено-нефтеполимерную смолы, для которых определили выход, температуру размягчения, йодное число и молекулярную массу. Зависимости выхода и свойств углеводородных смол от температуры синтеза представлены на рисунке.



**Рисунок 1 – Зависимости выхода и свойств углеводородных смол от вида сырья и температуры синтеза**

При понижении температуры синтеза с 20°C до -20°C наблюдается уменьшение выхода, температуры размягчения и молекулярной массы смол, а значение йодного числа, напротив, увеличивается, что говорит о более глубокой полимеризации при низких температурах. Выход терпено-нефтеполимерных смол, оказался на 20–30% меньше ожидаемого по правилу аддитивности исходя из состава сырья. Значения средней молекулярной массы смол из смешанного сырья несколько выше рассчитанной аддитивной величины. Йодное число терпено-нефтеполимерной смолы, полученной при минус 20°C имеет

значение близкое к аддитивному, но с увеличением температуры синтеза его значение становится выше расчетного.

Максимальный выход смолы из смесового сырья, 32,7 мас. %, был получен при температуре синтеза минус 20°C. Смола имела следующую характеристику: температура размягчения 77,7 °С, молекулярная масса 430,8, йодное число 32,4 г I<sub>2</sub>/100 г.

Степени конверсии мономеров при полимеризации разного сырья приведены в таблице 2. При совместной полимеризации пиролизной фракции и скипидара происходит значительное уменьшение степени конверсии алкенилбензолов, индена и алкилинденев, а глубина превращения α-пинена, напротив, немного увеличивается по сравнению с полимеризацией чистого скипидара. Уменьшение реакционной способности непредельных углеводородов пиролизной фракции и уменьшение выхода смолы может происходить вследствие дезактивации части катализатора за счет образования комплекса полиненасыщенного β-мирцена с AlCl<sub>3</sub>.

В результате работы было установлено, что полимеризация скипидара совместно с жидкими продуктами пиролиза нефтяного сырья позволяет получить углеводородные смолы с температурой размягчения выше 70°C и достаточно высоким йодным числом (30–40 г I<sub>2</sub>/100 г). Такие ненасыщенные смолы могут быть востребованы в производстве лакокрасочных материалов.

**Таблица 2 – Степень конверсии исходных веществ**

Компонент	Степень конверсии % при синтезе из:		
	фр. ≤245°C	скипидар	фр. ≤245°C и скипидара
Алкенилбензолы	62,9	–	52,5
Инден	96,7	–	45,2
Алкилиндены	96,7	–	68,7
α-пинен	–	55,2	68,5
β-мирцен	–	89,2	87,5
3-карен	–	48,8	41,5

*Работа выполнялась в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия».*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Large-Scale Production of C<sub>9</sub> Aromatic Hydrocarbon Resin from the Cracked-Petroleum-Derived C<sub>9</sub> Fraction: Chemistry, Scalability, and Techno-economic Analysis. / Ali Rahmatpour, Mehdi Ghasemi Memandi // Organic Process Research and Development. – 2021. – Vol.25. – P. 120–135.

2. Юсевич А. И., Трусов К. И., Осипенок Е. М., Куземкин Д. В. Оптимизация условий получения нефтеполимерной смолы из тяжелой

смолы пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» // НЕФТЕХИМИЯ – 2019: материалы II Международного научно-технического и инвестиционного форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2019. – С. 32–36.

3. Радбиль А.Б., Журинова Т.А., Старостина Е.Б., Радбиль Б.А. Полимеризация альфа-пинена в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса // Химия растительного сырья. – 2004. – № 4. – С. 39–48.

4. Особенности получения углеводородных смол сополимеризацией тяжелой пиролизной смолы и живичного скипидара / Е. М. Осипёнок [и др.] // Нефтегазохимия – 2023: материалы VI Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. – Минск: БГТУ, 2023. – С. 32–35.

УДК 004.942

Е. А. Пузырецкий, ассист.;  
Л. П. Шабалин, доц., канд. техн. наук;  
(КНИТУ-КАИ, г. Казань, Российская Федерация)

## **АНАЛИЗ ПРОБЛЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВАЛИДАЦИОННОГО БАЗИСА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

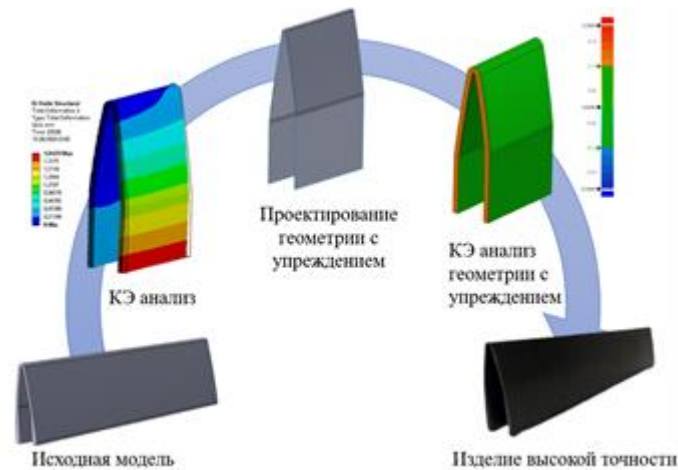
Композиционные материалы применяются практически во всех отраслях. Они используются для изготовления изделий как декоративного назначения, так и конструкционного [1]. На сегодняшний день накоплен достаточный объём опытных данных для анализа основных технологических проблем производства изделий из композитов. Данные проблемы имеют место на каждом технологическом этапе производства и могут оказывать влияние на конечное качество изделия [2].

Из основных проблем можно выделить следующие:

- остаточные сухие зоны и высокая пористость при пропитке изделий трансферным методом формования;
- неконтролируемая экзотермическая реакция связующего;
- искривление геометрии изделия.

Для решения вышеприведённых проблем в настоящее время используются программные комплексы для моделирования технологических процессов производства композитных изделий. К ним относятся такие программные продукты как Ansys, ESI Visual Environment и т.д. Данные программные продукты позволяют проводить поэтапное КЭ моделирование технологических процессов производства, от выклад-

ки армирующего материала до анализа остаточных напряжений в пластике. Так, к примеру, в работе [3] была рассмотрена проблема коробления изделий из композиционных материалов. Авторами была предложена и экспериментально верифицирована методика для учёта коробления композитных изделий. Методика предполагает проведение лабораторных исследований необходимых свойств материалов, конечно-элементный анализ коробления и упреждение геометрии оснастки (рисунок 1).

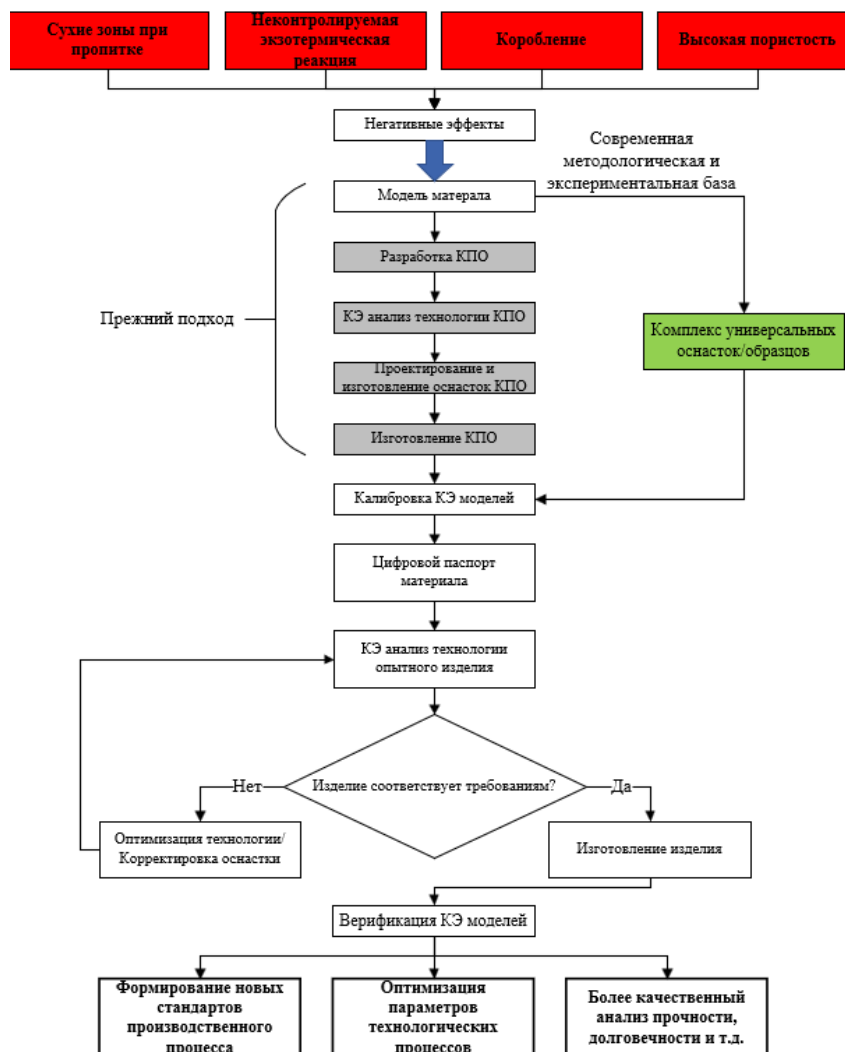


**Рисунок 1 – Методика упреждения формообразующей поверхности оснастки**

Стоит отметить, что зачастую, точность проводимых вычислений оказывается ниже требуемых, связано это со следующими факторами:

- конечно-элементные модели заведомо предполагает нахождение приближённого решения, но не точного;
- процесс определения свойств материалов в лабораторных условиях всегда предполагает наличие погрешностей;
- даже допустимые отклонения от технологического процесса оказывают влияние на точность проводимых вычислений.

Одним из возможных подходов к решению проблемы низкой точности вычислений может быть калибровка модели материала. Суть предлагаемого подхода заключается в том, что после этапа определения свойств материалов производится ряд натуральных и вычислительных экспериментов. При проведении натуральных экспериментов применяется технология аналогичная технологии изготовления опытных образцов изделия, сами же образцы представляют собой некие примитивы. Результаты натуральных экспериментов сравниваются с результатами конечно-элементного моделирования и по итогам сопоставления в некотором диапазоне вводятся корректировки в модель материала для получения необходимой точности. В результате получаем цифровой паспорт материала. Блок – схема предлагаемого подхода показана на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Интеграция разрабатываемого подхода в современный технологический процесс**

Стоит отметить отличие цифрового паспорта материала от простого набора свойств. Цифровой паспорт материала – это база знаний о материале, позволяющая более корректно и эффективно использовать данные о материале при построении цифровых двойников изделий.

В цифровой паспорт материала помимо параметров материала закладываются, также, методики и рекомендации к построению расчётных моделей для получения точных результатов, данные для систем машинного зрения распознавания структуры материала, данные о диапазоне расхождении характеристик материала в различных партиях поставки, история получения материала и т. д. Данные, в дальнейшем, могут пополняться и корректироваться.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khaliulin V.I., Batrakov V.V. Analysis of innovative methods application for production of composite integral parts // Russ. Aeronaut,

2016. – Vol. 59. – P. 433–437. DOI:10.3103/S1068799816030223.

2. Шабалин Л.П., Пузырецкий Е.А., Халиулин В.И., Батраков В.В. Моделирование процессов 3D-печати композитной оснастки и трансферного формования сетчатых конструкций // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика, 2023. – №1. – С. 159–172. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.1.15.

3. Shabalin L.P., Puzyretskii E.A., Sidorov I.N., Girfanov A.M. A Method for Calculating Process-Induced Stresses To Prevent Warping Of Products Of Composite Materials // Journal of Machinery Manufacture and Reliability, 2021. – Vol. 50, №2. – P. 133–142.

УДК 678

Н. Г. Валько, доц., канд. физ.-мат. наук  
(ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно);

А. В. Касперович, зав. кафедрой ПКМ, канд. техн. наук;

В. В., Боброва, науч. сотр., канд. техн. наук;

Ю. С. Радченко, декан ф-та ТОВ, канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## РАДИАЦИОННОЕ СТАРЕНИЕ BNR ЭЛАСТОМЕРОВ

В работе представлены результаты исследования динамики процессов старения эластомеров, облученных рентгеновским излучением, на примере ежедневного измерения их плотности и коэффициентов динамического и статического трения в течение 2-х месяцев. Актуальность исследований связана с необходимостью разработки новых методов управления эксплуатационными свойствами полимерных композитных материалов путем их модифицирования ионизирующим излучением, а также выявления условий и режимов облучения для формирования полимерных материалов со стабильными к ионизирующему излучению свойствами.

Объектами исследования являлись вулканизаты из резиновой смеси типа 7-B-14 на основе БНК со степенью вулканизации  $t_{70}$ ,  $t_{80}$  и  $t_{90}$ . БНК-эластомеры облучались на рентгеновской установке, при напряжении на рентгеновской трубке 55 кВ и токе 15 мА, с Мо-анодом, ( $\lambda=0,07$  нм). Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения на расстоянии 10 см от окна рентгеновской трубки, при облучении в течение 1 ч составляет 100 кР/ч.

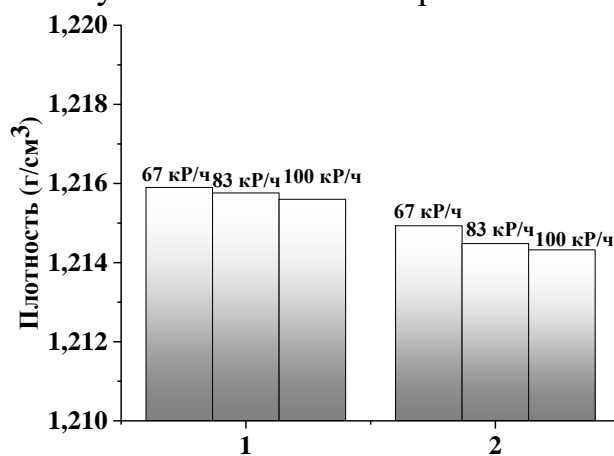
Плотность эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука измерялась на весах AND HR-250AZG с точностью до 0,0001 г путем усреднения измеренных значений, с комплектом для измерения плотности AD-1654 Density Determination kit. Коэффициенты трения измерялись на приборе Labthink MXD-02 в соответствии



с ISO 8295 [1]. В работах [2–3] было показано, что после рентгеновского облучения БНК-эластомеров происходит увеличение значений коэффициентов статического трения и уменьшение коэффициентов динамического трения. Так, в частности после рентгеновского облучения (100 кР/ч) у БНК-эластомеров со степенью вулканизации  $t_{70}$  коэффициент динамического трения уменьшился в 1,6 раз, для  $t_{80}$  – в 1,13 раз, а для  $t_{90}$  – в 1,35 раз.

Обнаружено, что коэффициент динамического трения БНК-эластомеров уменьшается с течением времени после облучения рентгеновским излучением. Так в частности, коэффициент динамического трения эластомеров со степенью вулканизации  $t_{70}$ , облученных при мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения 100 кР/ч, через день после облучения равен 0,739, через шесть дней равен 0,604, через 15 дней – 0,598, а через месяц коэффициент динамического трения вновь возрастает до значения 0,720. Полученная закономерность объясняется изменением числа межмолекулярных связей при облучении ионизирующим излучением, придающих эластомерным материалам большую эластичность.

Аналогичные изменения установлены для плотности БНК-эластомеров, облученных рентгеновским излучением. Обнаружено уменьшение плотности эластомеров с увеличением мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения. Так, в частности, плотность эластомера, облученного с мощностью дозы рентгеновского излучения 50 кР/ч, равна 1,263 г/см<sup>3</sup>, а при мощности 83 кР/ч – 1,225 г/см<sup>3</sup>. Обнаружено, что плотность облученных БНК-эластомеров снижается с течением времени. На рисунке 1 в качестве примера представлена гистограмма изменения плотности эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука со степенью вулканизации  $t_{70}$  после рентгеновского облучения с течением времени.



1 – через 5 мин после облучения; 2 – через два месяца после облучения

**Рисунок 1 – Плотность БНК-эластомеров ( $t_{70}$ ), облученных рентгеновским излучением с различными мощностями экспозиционной дозы**

Из рисунка 1 видна динамика стабильного снижения плотности БНК-эластомеров с течением времени. Так, непосредственно сразу после облучения с мощностью экспозиционной рентгеновского излучения 67 кР/ч плотность БНК-эластомеров равна 1,2158 г/см<sup>3</sup>, а через 2 месяца – 1,2147 г/см<sup>3</sup>. При этом, увеличение мощности экспозиционной дозы рентгеновского излучения приводит к более значительному уменьшению плотности БНК-эластомеров.

#### 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., Книга В.А., Рагожкин Н.С. Модификация эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука жестким рентгеновским излучением (0,02 нм) // Материалы LXI отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2022 год. Воронеж. 2023. – С. 117.

3. Валько Н.Г., Рагожкин Н.С., Касперович А.В. Влияние рентгеновского излучения (0,07 нм) на коэффициент трения эластомеров на основе бутадиен-нитрильного каучука с различной степенью вулканизации // Технология органических веществ : материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января – 17 февраля 2023 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 342–343.

УДК 678.4

А. В. Касперович, зав. кафедрой ПКМ, канд. техн. наук;  
В. В. Боброва, науч. сотр., канд. техн. наук;  
С. С. Масейков, зам. дир. по качеству  
(ЗАО «Амкодор-Эластомер», г. Фаниполь);

О. В. Карманова, зав. кафедрой ГОСиПП, д-р техн. наук;  
С. Г. Тихомиров, проф., д-р техн. наук  
(ФГБОУ «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

### **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

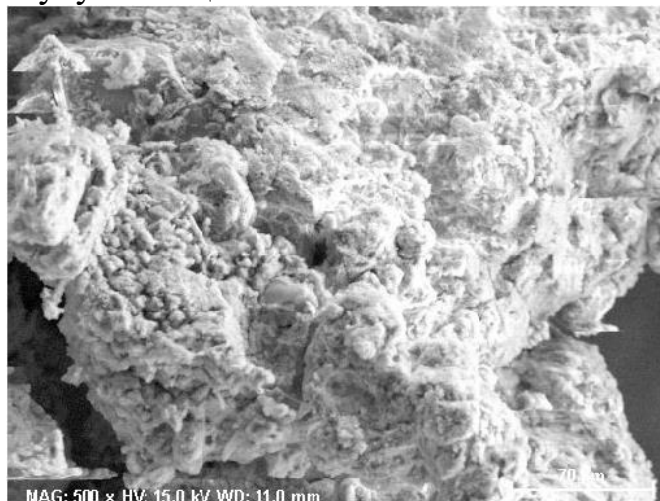
Изготовление резиновых смесей сопряжено с рядом трудностей: высокими энергозатратами из-за повышенной вязкости, низким качеством диспергирования наполнителя в полимере, недостаточной стабильностью технологических свойств резиновых смесей. Преодоление

этих осложнений требует разработки рецептур резиновых смесей, учитывающих особенности свойств применяемых каучуков, реализации специальных режимов смешения и т. д.

Одним из потенциально эффективных методов решения указанных проблем является применение технологически активных добавок (ТАД). Обладая свойствами поверхностно-активных веществ, технологические добавки в резиновых смесях проявляют полифункциональное действие: выполняют функции диспергаторов наполнителей, пластификаторов, активаторов вулканизации. Анализ литературных данных показывает, что большое количество работ исследователей посвящено вопросам применения ТАД в резинах, наполненных техническим углеродом. В настоящее время прослеживается определённый интерес к использованию в составе резиновых смесей ингредиентов растительного происхождения, что обусловило широкое применение в резиновой промышленности самых разнообразных сопутствующих и побочных продуктов переработки растительного сырья.

Получение функциональных добавок к эластомерам на основе таких продуктов относится к категории ресурсосберегающих технологий, основными предпосылками создания которых являются: сокращение расхода природных ресурсов, снижение экологической нагрузки на окружающую среду, существенное снижение удельных энерго- и ресурсозатрат.

Целью данной работы являлось исследование влияния технологической добавки ТАД-ЖК (рисунок 1), полученного из отходов производства растительного масла, на свойства эластомерных композиций на основе каучука специального назначения.



**Рисунок 1 – SEM-изображение ТАД-ЖК при увеличении ×100**

С помощью элементного дисперсионного анализа был изучен элементный состав ТАД-ЖК, таблица 1.

**Таблица 1 – Результаты элементного анализа ТАД-ЖК**

Элемент	O	C	Si	Al	S	Mg	Zn	Fe	Na	K	Ca	Ti	P
Кол-во, %	51,99	20,02	11,83	5,91	3,31	2,33	1,50	1,26	0,47	0,79	0,35	0,18	0,06

Как видно из данных, представленных в таблице 1, ТАД-ЖК содержит порядка 3,31% серы и 1,50 Zn. Можно предположить, что добавку можно будет использовать как компонент вулканизирующей группы.

Исследования изменения свойств резиновых смесей и вулканизаторов на их основе при замене промышленного пластификатора на исследуемую технологическую добавку для резиновой промышленности «ТАД-ЖК» (далее – технологическая добавка), представляющий собой смесь жирных кислот с бентонитом с введением сернокислого алюминия и ферментного препарата для гидролиза и расщепления жиров «Липаза» проводились на эластомерных композициях на основе каучука специального назначения БНКС-18АМН.

При частичной замене дибутилфталата в составе эластомерных композиций на технологическую добавку общая дозировка пластификатора не изменялась.

Фундаментальным принципом вулканизации является образование химических поперечных связей между макромолекулами каучука, которые приводят к образованию трехмерной сетки резиновой матрицы в результате реакций между функциональными группами эластомерных цепей и подходящими вулканизирующими агентами.

В сшитой вулканизационной сетке физические связи также присутствуют в виде водородных связей, полярных сил между эластомерными цепями и различных внутримолекулярных и межмолекулярных переплетений. Эта сетка может удерживать цепи в нужном положении после воздействия длительных деформационных усилий, обеспечивая тем самым требуемую стабильность формы изделий.

Вязкость смесей и их эластическая восстанавливаемость определяются молекулярной массой каучука и его молекулярно-массовым распределением, типом и содержанием наполнителя. Верхний предел вязкости ограничен технологическими трудностями изготовления и переработки высоковязких смесей, нижний предел – ухудшением механических свойств.

Применение в рецептурах эластомерных композиций новых ингредиентов может оказывать существенное влияние на пластоэластические свойства резиновых смесей и, прежде всего, на их вязкость по Муни. Для прогнозирования параметров переработки эластомерных композиций наибольший интерес представляет определение вязкости по Муни, которая в свою очередь характеризует энергоёмкость про-

цесса переработки резиновых смесей и качество готовой продукции.

При испытаниях наполненных резиновых смесей на ротационном вискозиметре после прогрева наблюдается пиковый рост крутящего момента или начальная вязкость по Муни ( $M_{max}$ ), которая рассматривается как проявление эластической деформации сетчатой структуры в наполненной резиновой смеси.

При достижении критических деформаций физическая сетка разрушается на отдельные фрагменты с последующим развитием процессов вязкого течения композиции.

Результаты определения вязкости по Муни резиновых смесей, содержащих в составе ТАД-ЖК в различной дозировке, на основе полимерного каучука БНКС-18АМН представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Вязкость по Муни резиновых смесей на основе БНКС-18АМН**

Наименование образца	Вязкость по Муни, усл. ед. Муни
Исходный	53,6
1	53,3
2	61,4
3	71,1
4	97,4

Определение вязкости по Муни резиновых смесей на основе БНКС-18АМН показало, что введение ТАД-ЖК приводит к повышению вязкости до 81,7% по сравнению со смесями без технологической добавки. Выявленный характер изменения вязкости по Муни, вероятно, обусловлен увеличением межфазного взаимодействия на границе раздела фаз между поверхностью ТАД-ЖК и полимера тем самым препятствуя деформациям в направлении сдвига [1].

В таблице 3 представлены результаты определения кинетических параметров процесса вулканизации эластомерных композиций на основе БНКС-18АМН, содержащих технологическую добавку в различных дозировках.

**Таблица 3 – Кинетика вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-18АМН**

Наименование образца	$M_L$ , дН·м	$M_H$ , дН·м	$t_{s2}$ , мин	$t_{c(90)}$ , мин	$\Delta M$ , дН·м
Исходный	7,52	48,02	4,73	9,62	40,50
1	6,99	48,41	3,37	7,66	41,42
2	8,74	58,66	2,32	5,71	49,92
3	11,74	62,33	1,97	4,49	50,59
4	17,66	64,27	1,61	3,84	51,48

*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;  $\Delta M$  – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН·м.

Введение технологической добавки в резиновую смесь на основе БНКС-18АМН в различных дозировках в качестве частичной замены дибутилфталата приводит к увеличению до 2,3 раза минимального крутящего момента ( $M_L$ ). Минимальный крутящий момент косвенно позволяет охарактеризовать вязкоупругие свойства резиновых смесей [2]. Полученные данные согласуются с ранее полученными данными по определению вязкости по Муни резиновых смесей.

Максимальный крутящий момент ( $M_H$ ) допускает оценку свойств вулканизатов, а его увеличение или уменьшение свидетельствует об изменении структуры резин [3]. Введение в резиновые смеси исследуемой добавки приводит к увеличению до 1,3 раза максимального крутящего момента ( $M_H$ ).

Такие различия значений максимального крутящего момента для исследуемых композиций обусловлены особенностями формирования вулканизационной структуры резин.

Анализ результатов показал, что введение новой технологической добавки в состав эластомерных композиций на основе БНКС-18АМН приводит к уменьшению времени достижения оптимальной степени вулканизации 20,4–60,1% по сравнению с исходной резиновой смесью, что связано с наличием в составе исследуемой добавки серы (таблица 1), что в свою очередь ускоряет процесс вулканизации и приводит к снижению на 28,8–66,0% стойкости к преждевременной подвулканизации резин, т.е. снижается время начала вулканизации резиновых смесей [2]. Кроме того, наличие металлов (таблица 1) в исследуемой добавке может способствовать ускорению процесса вулканизации резиновых смесей. В тоже время, возрастание концентрации поперечных связей при одинаковом содержании вулканизирующей группы свидетельствует о том, что исследуемую добавку можно относить к активатору вулканизации.

Стоит отметить, что эластомерные композиции, содержащие в своем составе новую технологическую добавку, характеризуются большими до 27,1% значениями показателя разности между максимальным и минимальным крутящими моментами ( $\Delta M$ ), который косвенно характеризует плотность сшивания полимера [2]. Различия вулканизационных структур исследуемых резин обусловлены процессами адсорбции и десорбции при температуре вулканизации компонентов вулканизирующей системы на поверхности технологической добавки, а также влиянием данной добавки на природу и плотность формируемых поперечных связей.

Таким образом, на основании исследования кинетических параметров процесса вулканизации исследуемых резин можно сделать вы-

вод о том, что требуются дополнительные исследования по использованию новой технологической добавки в качестве ускорителя либо активатора вулканизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учебное пособие. – Киров, ВятГУ: Омск, филиал РосЗИТЛП, 2003. – 276 с.
2. Овчаров В. В. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. – М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.
3. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

УДК 678

Н. Г. Валько, доц., канд. физ.-мат. наук;  
А. А. Обрядова, магистрант (ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно)

#### **ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ**

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов отверждения лакокрасочных материалов является воздействие УФ-излучением. Данный метод отверждения отличается высокой производительностью, малым затратам энергии, а также простой технологического оборудования.

Способ отверждения лакокрасочных материалов посредством облучения УФ-излучением используют при получении покрытий из материалов, отверждаемых за счет реакции полимеризации [1–2].

В данной работе приведены результаты исследования влияния длительности УФ-облучения в процессе отверждения на коррозионную стойкость и адгезию стирол-акриловых покрытий на основе ВД-АК-1179. УФ-облучение (207 нм) покрытий осуществлялось на стадии отверждения. Коррозионные испытания покрытий проводились методом полярографического анализа в 3%-м растворе NaCl с помощью полярографа ПУ-1 [1].

Измерения прочности сцепления покрытий с основой были проведены согласно ГОСТ 31149 [3]. Относительная погрешность измерения составляла 5%. Исследовались покрытия, отвержденные при УФ-облучении в течение 15, 30, 45 и 60 мин.

В таблице представлены результаты расчета плотности токов коррозии по тафелевским кривым, построенным в полулогарифмических координатах по данным полярографического анализа.

**Таблица – Плотность тока коррозии и адгезия покрытий на основе ВД-АК-1179, отвержденных при УФ-облучении**

Время облучения УФ-излучением при отверждении (мин)	Плотность тока коррозии, $lg(i_k)$ , (А/см <sup>2</sup> )	Адгезия (бал)
Контрольные покрытия	-3,63	3
15	-3,31	1
30	-3,29	1
45	-3,34	1
60	-3,37	2

Величина тока коррозии является мерой скорости коррозионных процессов, протекающих на поверхности покрытий. Из таблицы видно, что ток коррозии у покрытий, отвержденных при УФ-облучении меньше по сравнению с необлученными лакокрасочными покрытиями на основе ВД-АК-1179. Так, в частности, плотность тока коррозии  $lg(i_k)$  для контрольных покрытий составляет – 3,63, а для облучаемых в процессе отверждения в течение 30 мин – 3,29.

Полученные данные указывают на то, что коррозионная стойкость стирол-акриловых лакокрасочных покрытий при УФ-облучении в процессе отверждения уменьшается, на что указывают уменьшение плотности тока коррозии.

Установлено, что увеличение времени облучения приводит к увеличению плотности токов коррозии. Так, при УФ-облучении у покрытий на основе ВД-АК-1179 в течение 60 мин плотность тока коррозии  $lg(i_k)$  увеличивается до – 3,37.

Адгезия у УФ-облучаемых ВД-АК-1179 покрытий выше, чем у контрольных и составляет максимально возможное значение согласно 4-х бальной шкале. При этом, стоит отметить, что с увеличением времени облучения адгезия ухудшается. Так адгезия покрытий, облучаемых в течение 60 мин при отверждении равна 2 бала, в течение 15 мин – 1 бал.

Таким образом, результаты исследования коррозионной стойкости и адгезии стирол-акриловых покрытий позволяют заключить, что УФ-облучение в процессе отверждение позволяет улучшить защитные функции покрытий на основе ВД-АК-1179 за счет увеличения их сплошности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богдевич Д. И., Валько Н. Г. Исследование влияния рентгеновского излучения на тонкую структуру и защитные свойства акриловых лакокрасочных покрытий // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка. В 2 ч. Ч. 2: сб. докладов 13-го Междунар. симпозиума, Минск, 5–7 апреля 2023 г. – Минск: Беларуская навука,



2023. – С. 138–141.

2. Валько Н. Г., Богдевич Д. И. Исследование влияния ультрафиолетового излучения на эксплуатационные свойства алкидных лакокрасочных покрытий марки ПФ-115 // Вестник Евразийского национального университета имени Л. Н. Гумилева. Серия Химия. География. Экология. – 2022. – Т. 137, № 4. – С. 22–30.

3. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза: адгезия-2014. – Минск: Белорус. гос. комитет по стандартизации Республики Беларусь, 2015. – 16 с.

УДК 678.4

Х. А. Музафарова, ассист.;  
Г. М. Тоштемирова, магистрант;  
Р. И. Адиллов, зав. кафедрой ТВМСиП, д-р техн. наук;  
Т. Т. Сафаров, проф., д-р техн. наук  
(ТХТИ, г. Ташкент, Республика Узбекистан);  
А. В. Касперович, зав. кафедрой ПКМ, канд. техн. наук;  
В. В. Боброва, науч. сотр., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДЕВУЛКАНИЗАТ**

Повышение эффективности применения вторичных эластомерных материалов является важнейшей технико-экономической задачей в Республике Узбекистан. Вулканизированные резиновые отходы наиболее трудно поддаются переработке. В связи с этим проблема утилизации шин и резинотехнических изделий имеет большое экологическое и экономическое значение.

Известно, что одним из способов переработки вторичных резин является их восстановление путем их девулканизации.

На первом этапе проводится измельчение отходов и последующее применение полученных порошков в качестве наполнителя эластомерных композиций.

Вторым этапом является процесс их девулканизации [1]. Резиновая крошка получалась из отработанных шин с фракцией около 1 мм. В качестве девулканизирующего агента использовали комплекс, состоящий из сульфита металла (40–60%), оксидов железа (30–40%) и соединения на основе свинца (10–20%).

Для процесса девулканизации крошку помещали в зазор между валками вальцев с постепенным добавлением комплексного состава. Температура в процессе девулканизации варьируется от 80°C до 110°C. Продолжительность процесса девулканизации составила от 15

до 35 мин. Полученная смесь подвергалась охлаждению в течении не менее 4 часов.

В качестве объекта исследования применяли смесь, имеющую следующий принципиальный состав: девулканизат – 100,0 мас. ч., сера молотая – 1,5 мас. ч., альтакс – 0,9 мас. ч., белила цинковые – 2,5 мас.ч. Смешение ингредиентов осуществляли на резиносмесительных лабораторных вальцах.

Для определения пластичности резиновой смеси использовали пластометр быстротвердеющий К5-W. Пластичность выражается в условных единицах от 0 до 1.

По значению пластичности все резиновые смеси условно подразделяются на жесткие ( $P < 0,3$ ), средней жесткости ( $P = 0,3 - 0,49$ ) и мягкие ( $P > 0,50$ ). Достоинство пластометрии заключается в том, что измеряемая сила пропорциональна эффективной вязкости исследуемого материала [2].

**Таблица – Пластичность экспериментальных эластомерных композиций**

№	Шифр образца – время девулканизации	Средний показатель пластичности	Показатель пластичности по Уоллесу
1	Дев-1-15 мин	0,46	54
2	Дев-1-25 мин	0,47	53
3	Дев-1-35 мин	0,32	68
4	Дев-2-15 мин	0,33	67
5	Дев-2-25 мин	0,48	52
6	Дев-2-35 мин	0,41	56
7	Дев-3-15 мин	0,42	58
8	Дев-3-25 мин	0,27	73
9	Дев-3-35 мин	0,20	83
10	Дев-4-15 мин	0,49	51
11	Дев-4-25 мин	0,46	54
12	Дев-4-35 мин	0,24	76
13	Дев-5-15 мин	0,47	53
14	Дев-5-25 мин	0,35	66
15	Дев-5-35 мин	0,24	76

Невулканизованные смеси на основе СКИ-3 имеют пластичность в пределах 0,40–0,45.

Как следует из данных, представленных в таблице 1, такой уровень пластичности имеют образцы, содержащие девулканизат, обработанный на вальцах в течении 15-25 мин.

#### ЛИТЕРАТУРА

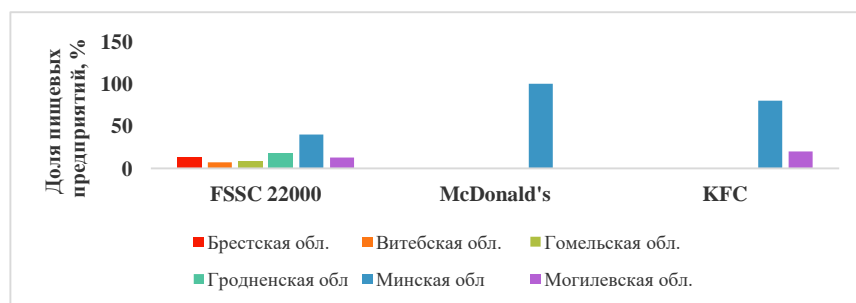
1. Музафарова Х. А., Мухамедов Г. В., Эшпулатова М. К., Касперович А. В. Кинетика девулканизации и зависимости от количества материала. Исследования свойств // НЕФТЕГАЗОХИМИЯ – 2022: материалы V Международного науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 2–4 ноября 2022 г. – Минск: БГТУ, 2022. – С. 158–159.

## **ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА ОТ НАЦИОНАЛЬНЫХ К МЕЖДУНАРОДНЫМ ТРЕБОВАНИЯМ В СФЕРЕ МЕНЕДЖМЕНТА БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

По статистическим данным в настоящее время на территории Беларуси действуют около 1130 предприятий пищевой промышленности, обеспечивающих разнообразными продуктами питания не только население республики, но и поставляющих свою продукцию на экспорт. Качество и безопасность отечественных пищевых продуктов регулируется соответствующими законами Республики Беларусь, санитарными и ветеринарными правилами, гигиеническими нормативами, а также техническими регламентами ЕАЭС. Основное требование во всех этих документах следующее:

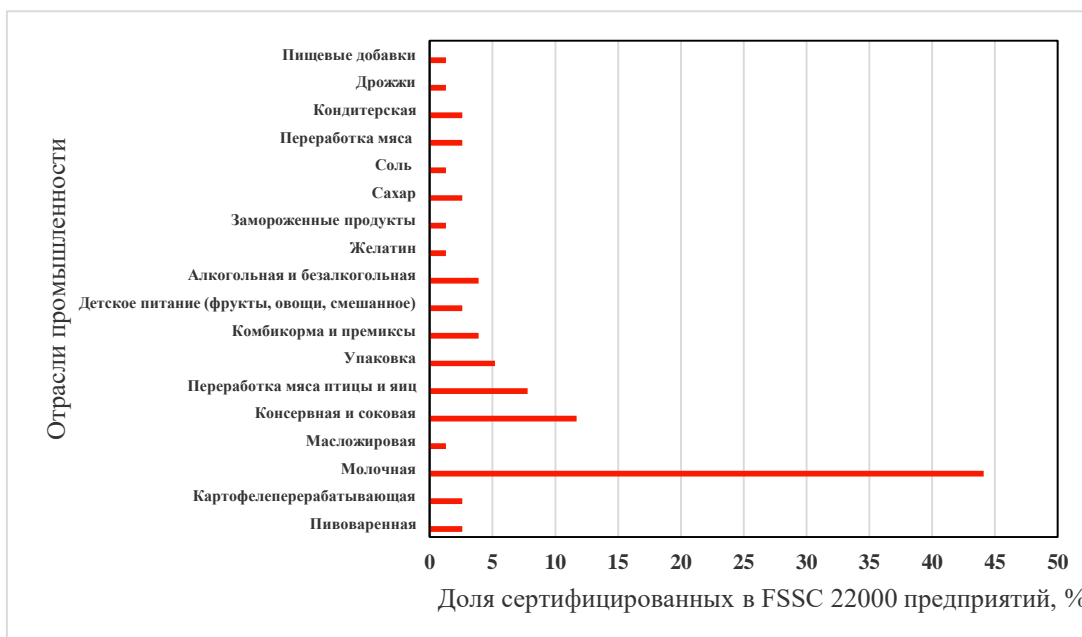
- производственный контроль, включая лабораторные испытания, соблюдение санитарно-гигиенических условий производства;
- внедренные принципы НАССР.

Так как Беларусь является одним из ведущих мировых экспортеров продовольствия (7 место – по экспорту масла сливочного; 8 место – по экспорту сыров и творога; 10 место – по экспорту сухого обезжиренного молока; 12 место – по экспорту сухого цельного молока), то становится очевидной необходимость внедрения и применения систем менеджмента качества и безопасности, основанных на требованиях международных стандартов ISO серий 9000 и 22000, а также требований международных сетевых ресторанов быстрого питания (McDonald's (преемник в Беларуси Мак.by) и KFC). Для доказательства того, что применяемые системы менеджмента безопасности пищевых продуктов (СМБПП) результативны и эффективны, пищевые предприятия запрашивают статус национальной или международной сертификации в соответствующих органах по сертификации систем управления. На рисунке 1 приведены данные по территориальной распространенности сертифицированных в FSSC 22000 и (или) являющихся поставщиками сетевых ресторанов быстрого питания пищевых предприятий. Как видно из представленной гистограммы (рисунок 1), пищевые предприятия, имеющие сертификат FSSC 22000, расположены во всех областях Беларуси, в то время как поставщики сетевых ресторанов быстрого питания находятся лишь в Минской и в Могилевской областях.



**Рисунок 1 – Гистограмма распределения по областям Беларуси пищевых предприятий, сертифицированных в FSSC 22000 и (или) являющихся поставщиками сетевых ресторанов быстрого питания**

Так как сертификация систем менеджмента безопасности пищевых продуктов в FSSC 22000 дает перерабатывающим предприятиям экспортные преимущества, представляло интерес определить к каким отраслям пищевой промышленности относятся эти заводы. Результаты приведены на рисунке 2 и свидетельствуют о том, что подавляющее большинство пищевых предприятий, имеющих сертификат соответствия FSSC 22000, относится к переработке молока.



**Рисунок 2 – Гистограмма распределения по отдельным отраслям перерабатывающей промышленности сертифицированных в FSSC 22000 предприятий**

Для понимания разницы в содержании сертификатов соответствия Национальной системы подтверждения соответствия (НСПС) и между-

народной схемы сертификации систем менеджмента безопасности пищевых продуктов (FSSC 22000 v. 6.0), мы сравнили требования этих систем оценки соответствия, а также требования Системы менеджмента качества поставщиков McDonald's (McDonald's Supplier Quality Management System v. 5 – SQMS) и требования к качеству и безопасности KFC (Yum! Brands, Inc. («Ям! Брэндс, Инк.»)). Результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Сравнительный анализ национальных и международных требований к системам менеджмента безопасности пищевых продуктов**

Требования к СМБПП, установленные			
НСПС	FSSC 22000 v. 6.0	SQMS v. 5	Yum! Brands, Inc. 2022
СТБ ISO 22000	ISO 22000	Система менеджмента качества и безопасности (7 разделов)	QSA 2022 – Yum! Quality Systems Audit (11 разделов).
СТБ ISO/TS 22002-1	ISO/TS 22002-1	Обязательные требования для всех поставщиков	FSA 2022 – Yum! Food Safety Audit (14 разделов).
	Дополнительные требования (всего – 18)	Отраслевые требования к поставщикам пищевых продуктов и полуфабрикатов	DC 2022 – Yum! Аудит пищевой безопасности и качества дистрибуции (8 разделов).

Из приведенных данных видно, что для соответствия международным подходам к пищевой безопасности, недостаточно соответствовать требованиям только международных стандартов, следует учитывать запросы заинтересованных сторон, сформулированные в дополнительных требованиях FSSC 22000 и в отраслевых требованиях (SQMS, Yum! Brands, Inc.) (таблица 2).

**Таблица 2 – Краткая характеристика некоторых дополнительных требований FSSC 22000**

Требование	Содержание требования
1	2
Управление услугами икупаемыми материалами	Закупки в чрезвычайных ситуациях Процесс рассмотрения спецификаций продукции
Управление аллергенами	Документально оформленный план управления аллергенами (оценка рисков, внедрение мер контроля, валидация и верификация мер контроля). Систематическое обучение персонала.
Защита пищевой продукции	Оценка угроз. План защиты и его систематическое обновление.

1	2
Смягчение последствий фальсификации пищевых продуктов	Оценка уязвимости. План по смягчению последствий фальсификации.
Мониторинг окружающей среды	Программа мониторинга, основанная на оценке риска. Оценка эффективности мер по предотвращению загрязнения окружающей среды микроорганизмами и аллергенами. Ежегодная проверка программы мониторинга.
Культура безопасности и качества пищевой продукции	Цели культуры безопасности и качества. План по культуре безопасности и качества.
Контроль качества	Политика и цели в области качества. Параметры качества. Анализ и оценка результатов контроля параметров качества. Процедуры запуска и переналадки производственных линий.
Проектирование изделий и разработка продукции	Оценка воздействия на СМБПП. Испытания на конец срока годности.
Продовольственные потери и пищевые отходы	Политика и цели, детально описывающие стратегию по сокращению продовольственных потерь и пищевых отходов в рамках своей организации и в соответствующей цепочке поставок. Меры управления продукцией, переданной некоммерческим организациям, сотрудникам и другим компаниям; и гарантия того, что данные продукты безопасны для употребления.

Анализируя данные таблицы 2, следует отметить более широкий взгляд на менеджмент безопасности пищевых продуктов, чем это требуется стандартом ISO 22000. Международное сообщество считает, что эффективный менеджмент пищевой безопасности на предприятии не может быть без культуры качества и пищевой безопасности, без снижения продовольственных потерь и пищевых отходов, без защиты выпускаемой продукции от преднамеренного заражения и фальсификации и т.д. Все вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что применение международных требований к СМБПП позволит улучшить качество и повысить гарантии безопасности выпускаемой продукции за счет изменения психологии работников, создания команды единомышленников, а также результативной модернизации и совершенствования технической базы предприятия.

А. А. Масехнович, асп.;  
И. А. Гребенчикова, доц., канд. техн. наук;  
М. В. Рымовская, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **УЧАСТИЕ НИТЧАТЫХ БАКТЕРИЙ В ФОРМИРОВАНИИ ХЛОПКА АКТИВНОГО ИЛА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ АЭРАЦИИ СРЕДЫ**

В настоящее время нитчатое вспухание активного ила является наиболее распространенной в мировой практике проблемой биологической очистки сточных вод [1]. Под воздействием неблагоприятных факторов внешней среды происходит деградация видового состава активного ила и развитие нитчатых бактерий [2]. Нитчатое вспухание приводит к нарушению структуры хлопка активного ила, возрастанию илового индекса и, как следствие, резкому ухудшению процессов биологической очистки сточных вод. Поэтому для обеспечения устойчивой работы очистных сооружений необходимо поддерживать оптимальное соотношение нитчатой и флокулирующей микробиоты в биоценозе активного ила [3].

Цель работы – установление влияния нитчатых бактерий на формировании хлопка активного ила при различных условиях аэрации среды.

Объекты исследований – изоляты нитчатых бактерий, выделенные из биоценозов активного ила очистных сооружений Республики Беларусь (ОАО Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин», Минская очистная станция производства «Минскочиствод» УП «Минскводоканал» (МОС)).

В эксперименте использовали активный ил с минимальным исходным содержанием нитчатых форм микроорганизмов и суточные культуры бактериальных изолятов с наиболее развитой нитчатой структурой (условное обозначение: М7, М9, М26, М42, А12, А33).

Для оценки влияния количества нитчатых бактерий (НБ) на структуру хлопка активного ила (АИ) были выбраны следующие соотношения количества суспензий АИ : НБ – 1 : 1; 3 : 1; 10 : 1. Смешанные культуры микроорганизмов культивировали в течении 4 суток в аэробных, микроаэробных и анаэробных условиях для каждой смеси АИ : НБ без внесения подпитки. Периодически отбирали пробы и микроскопировали полученные образцы для оценки влияния нитчатых микроорганизмов на структуру хлопка активного ила.

Согласно результатам эксперимента, при соотношении АИ : НБ, равном 10 : 1, для всех исследуемых изолятов при любых условиях аэрации бактериальные нити не оказывали видимого влияния на формирование структуры хлопка. Для вариантов соотношения АИ : НБ, равных 1 : 1 и 3 : 1, получены следующие результаты.

При культивировании совместно с активным илом бактерии изолята М7 визуально фиксировались в хлопке уже через 6 ч после начала эксперимента во всех условиях аэрации. Для чистой культуры изолята М7 в бедной питательной среде (синтетической сточной воде) образование нитей более выражено в микроаэробных условиях в сравнении с аэробными и анаэробными. Возможно, этим объясняется тот факт, что при совместном культивировании АИ и НБ М7 именно в микроаэробных условиях формировался наиболее компактный и плотный хлопок, в то время как в аэробных и анаэробных условиях видимого влияния на структуру хлопка бактерии изолята М7 не оказывали.

Бактерии М9 в чистой культуре наиболее длинные нити образовывали в аэробных и анаэробных условиях. При совместном культивировании АИ и НБ М9 встраивание нитей в хлопок происходило уже после 6 ч культивирования, а после 24 ч наблюдалось обрастание нитей гетеротрофной микробиотой во всех условиях аэрации. Однако, можно отметить, что в микроаэробных условиях формировался хлопок визуально компактнее, с большим количеством крупных образований.

Бактериальные нити изолята М26 наблюдались в структуре хлопка независимо от условий аэрации и соотношения АИ : НБ уже после 6 ч совместного культивирования. В аэробных условиях нити изолята М26 способствуют формированию более компактного хлопка, а в анаэробных условиях отмечено образование крупных пространственных структур за счет длинных бактериальных нитей исследуемого изолята, выступающих в роли «мостиков» (рис. 1, а). В чистой культуре бактерии изолята М26 образуют наиболее длинные нити также в анаэробных условиях. Таким образом, нарушение условий аэрации и перемешивания иловой смеси на очистных сооружениях может являться одной из причин негативного влияния данных бактерий на структуру хлопка ила.

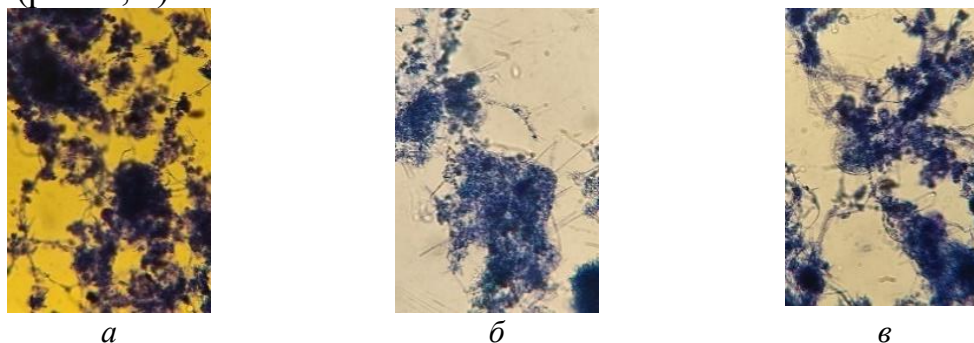
При культивировании в чистой культуре бактерий М42 значительное количество длинных нитей наблюдалось в аэробных условиях. Как следствие, в таких условиях при культивировании в смеси с АИ для этих бактерий отмечено постепенное медленное удлинение нитей на протяжении всего эксперимента, при этом нити как встраивались в хлопок, так



и находились в свободном состоянии в суспензии. В то же время в условиях микроаэрации либо при ее отсутствии нити средней длины бактерий М42 интенсивно включались в структуру хлопка и в свободном состоянии практически не выявлены. При совместном культивировании бактерий изолята М42 с активным илом наиболее плотный хлопок образовывался в аэробных условиях, а в анаэробных же происходили процессы разрыхления его структуры (рис. 1, б).

Нитей бактерии А12 в иловой суспензии как в аэробных, так и в микроаэробных условиях не отмечено, при этом плотная и достаточно компактная структура хлопка затрудняла выявление в нем представителей данного изолята. В то же время в анаэробных условиях наблюдалось массовое развитие бактерий изолята А12, в результате чего в иловой суспензии присутствовало большое количество свободных нитей разной длины (то же характерно и при развитии бактерий А12 в чистой культуре), выявлены также нити в структуре хлопка.

При внесении бактерий изолята А12 в иловую смесь в соотношении АИ : НБ, равном 1 : 1 либо 3 : 1, и культивировании смешанной культуры в анаэробных условиях нарушалась структура хлопка активно-го ила (рис. 1, в).



**Рисунок 1 – Структура хлопка при совместно культивировании суспензии активного ила с нитчатыми бактериями изолятов М26 (а), М42 (б) и А12 (в)**

В чистой культуре бактерии изолята А33 образовывали длинные нити во всех условиях аэрации, однако в анаэробных количество обнаруженных нитчатых структур значительно выше. При совместном культивировании АИ и НБ А33 в любых условиях аэрации бактериальные нити обнаружены в структуре хлопка уже через 6 ч от начала эксперимента. В аэробных и микроаэробных условиях структура хлопка не была нарушена присутствием изолята А33. Значительное увеличение количества нитей в хлопке, а также их длины, наблюдаемое в анаэробных условиях, также не сказывалось на структуре хлопка, его размерах и плотно-

сти. Таким образом, установлено влияние ряда нитчатых форм микроорганизмов на структуру хлопка при их совместном культивировании с активным илом в условиях, приближенных к таковым для городских очистных сооружений.

Показано, что в случае отсутствия способного разрушить хлопок интенсивного перемешивания и в то же время при еще достаточно высокой концентрации растворенного кислорода (микроаэробные условия), что благоприятствует развитию гетеротрофной микробиоты ила, присутствие бактерий изолятов М7, М9, М26 способствует формированию более плотного и компактного хлопка. Бактерии изолятов М42, А12 вносят вклад в формирование наиболее плотного хлопка в аэробных условиях. Нитчатые микроорганизмы изолята А33 не оказывают отрицательного влияния на характеристики хлопка при любых соотношениях с активным илом и условиях аэрации, хотя образуют значительное количество бактериальных нитей, находящихся в структуре хлопка и в суспензии в свободном состоянии.

При культивировании смешанных культур в присутствии бактерий изолятов М26, М42 и А12 в анаэробных условиях нарушается структура хлопка (происходит его распад на небольшие более плотные разрозненные участки, связанные длинными «мостиками» нитчатых бактерий), что приводит к снижению седиментационной способности ила. Кроме того, в случае присутствия в иловой смеси бактерий изолята А12 в отсутствие аэрации в суспензии наблюдается большое количество не связанных с хлопком бактериальных нитей небольшой длины, что приводит к значительному увеличению концентрации взвешенных веществ в отстоянной жидкости. Эффективность встраивания в хлопок активного ила для всех исследуемых бактерий не зависит от исходного соотношения АИ : НБ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ручай Н.С., Маркевич Р.М. Экологическая биотехнология: учеб. пособие для студентов специальности «Биоэкология». – Минск: БГТУ, 2006. – 312 с.
2. Усачева К.В., Верес Ю.К. Устранение нитчатого вспухания активного ила в условиях эксперимента // БГУ. – 2012. – С. 65–69.
3. Юрченко В.А., Дяговец Я.С., Хроменкова Е.С., Остапова А.С. Использование микроскопирования для оценки экологически значимых характеристик различных микробиоценозов // Вестник ХНАДУ. – 2008. – № 43. – С. 92–97.

УДК 628.355 + 579.233

О. В. Нестер, ассист.; Р. М. Маркевич, доц., канд. хим. наук;  
Е. Ю. Боженкова, студ. (БГТУ, г. Минск)

## **СВОЙСТВА МИКРООРГАНИЗМОВ АКТИВНОГО ИЛА, СПОСОБСТВУЮЩИХ ЕГО ГРАНУЛИРОВАНИЮ**

Стадия биологической очистки сточных вод применяется практически на всех очистных сооружениях. Процесс биологической очистки осуществляется сообществом микроорганизмов (активным илом), которое формируется в очистном сооружении (аэротенке, биореакторе и т.д.) в зависимости от конкретных условий: состава сточных вод, уровня аэрации, конструкции сооружения и др. В состав активного ила входят бактерии, грибы, водоросли, простейшие, многоклеточные организмы.

Основную роль в процессе биологической очистки сточных вод отводят бактериям активного ила, задача которых заключается в первичной трансформации и разложении растворенных органических веществ и в разложении взвешенных органических веществ за счет образования внеклеточных ферментов. Флокулообразующие гетеротрофные бактерии составляют до 90 % от общего количества бактерий активного ила. Роль их заключается в образовании внеклеточных полимеров, способствующих сорбции органических и неорганических соединений, а также клеток не способных к хлопьеобразованию.

Деструкция органических соединений осуществляется быстрее в системах, где микроорганизмы собраны в компактные структуры (хлопки, биопленка, гранулы), такие агрегаты в 10-100 раз устойчивее к неблагоприятным факторам среды [1, 2]. Авторы [3] основную роль в агрегировании микроорганизмов отводят полисахаридам.

Ранее нами был проведен скрининг бактериальных штаммов по способности к образованию полисахаридов (капсулы, слизи, запасные вещества) и показано, что добавление культуральной жидкости полисахаридсинтезирующих бактерий, выделенных из активного ила очистных сооружений молочного производства, способствует стимуляции гранулирования активного ила [4].

Исходя из вышесказанного, основной целью исследовательской работы стало изучение свойств полисахаридсинтезирующих бактерий, выделенных из активного ила очистных сооружений молочного производства, и подбор оптимальных условий их культивирования (рН питательной среды, температура и время культивирования) для

наибольшего накопления экзополисахаридов. Скрининг бактерий осуществляли по способности культур к агрегированию (образованию биопленок, хлопков, флокул, гранул) в аэробных условиях. В результате из 41 выделенного только 21 изолят показал способность к образованию агрегатов. У бактерий, проявивших способность к агрегированию, предварительно изучили основные морфологические (окраска по Граму, способность к спороношению, размер клеток), культуральные признаки (подвижность, характер скоплений, форма и размер колоний) и физиолого-биохимические свойства (каталазная, оксидазная, протеолитическая активности, отношение к молекулярному кислороду).

Идентификацию выделенных изолятов проводили в институте биоорганической химии г. Минска методом масс-спектрометрического профилирования рибосомальных белков микроорганизмов, находящихся в экспоненциальной фазе роста. Данные получали с использованием масс-спектрометра высокого разрешения с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI) microflex LRF MALDI-TOF (Bruker Daltonics). После обработки данные анализировали с использованием системы управления базами данных BioTypeg идентификации микроорганизмов. Полученные результаты представлены в таблице.

В результате изучения физиолого-биохимических свойств штаммов бактерий установили, что по отношению к кислороду большинство из них являются факультативно-анаэробными, за исключением *Pseudomonas putida* M21, *Glutamicibacter protophormiae*, ИЛ 1, которые проявили себя как аэротолерантные бактерии.

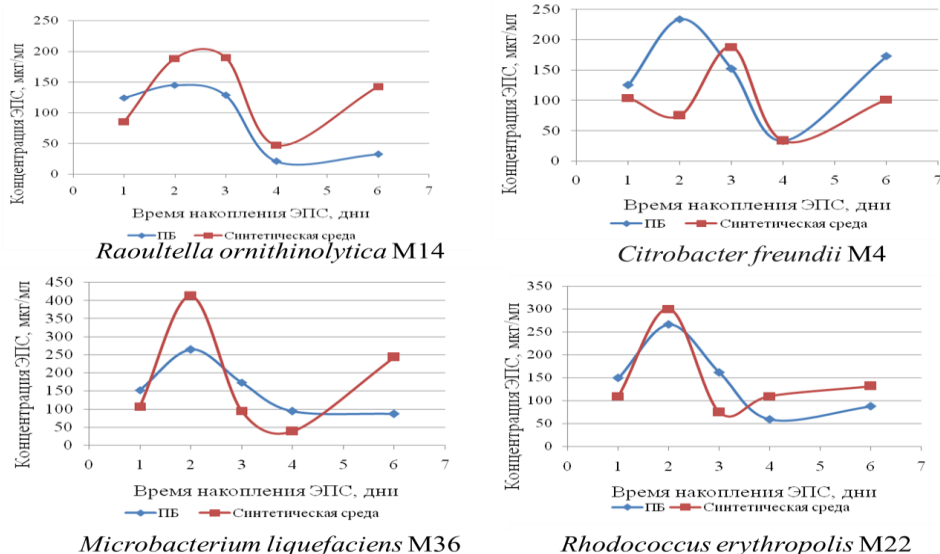
При инкубировании на синтетических средах изоляты ИЛ 1 и ИЛ 3 не росли ни с одним источником углеводов и из дальнейших экспериментов эти бактерии исключили.

Для определения максимального выхода экзополисахаридов культивирование штаммов бактерий осуществляли в аэробных условиях в синтетической среде и в питательном бульоне, со значением pH среды в диапазоне 4,5–9,0, температура инкубирования от 20 до 40 °С с шагом 5 °С, время инкубирования 7 сут. Концентрацию экзополисахаридов определяли фенол-сернокислым методом.

Из графиков динамики накопления экзополисахаридов представленных на рисунке видно, что наибольшее количество экзополисахаридов образуется на 2–3 сут инкубирования и дальнейшее культивирование бактерий проводить не целесообразно.

Таблица – Характеристика штаммов бактерий

Название	Окраска по Граму	Наличие эндоспор	Наличие капсул	Форма и размер клеток	Подвижность	Ферментативная активность				
						Амилолитическая	Протеолитическая (казеин/желатин)	Липолитическая	Каталазная	Оксидазная
<i>Rhodococcus erythropolis</i> M19	+	-	+	Изогнутые палочки, 3,5 × 1,1 мкм	-	-	+/-	-	++++	-
<i>Pseudomonas putida</i> M21	-	-	+	Палочки, 1,3 × 0,4 мкм	+	-	+/-	+	+++	-
<i>Rhodococcus erythropolis</i> M22	+	-	+	Палочки, 2,0 × 0,9 мкм	-	-	+/-	-	++++	-
<i>Paenarthrobacter ilicis</i> M23	+	-	+	Изогнутые палочки, 1,2 × 0,5 мкм	-	-	+/-	-	++++	-
<i>Glutamicibacter protophormiae</i>	+	-	+	Кокки, диплококки, Ø 1,0 мкм	-	-	+/-	-	+++	-
<i>Glutamicibacter protophormiae</i>	+	-	+	Кокки, диплококки, Ø 1,0 мкм	-	-	+/-	-	+	-
<i>Glutamicibacter protophormiae</i> M29	+	-	+	Кокки, диплококки, Ø 1,0 мкм	-	-	-	-	+++	-
<i>Rhodococcus erythropolis</i> M31	+	-	-	Изогнутые палочки, 3,5 × 0,5 мкм	-	-	-	-	++++	-
<i>Rhodococcus erythropolis</i> M32	+	-	-	Палочки, 1,8 × 0,3 мкм	+	-	-	-	+++	-
<i>Rhodococcus erythropolis</i> M33	+	-	+	Палочки, 3,0 × 0,7 мкм	-	-	-	-	+++	-
<i>Microbacterium liquefaciens</i> M36	-	-	-	Палочки, 1,0 × 0,3 мкм	-	-	-/+	-	+++	-
ИЛ 1 (не идентифицировали)	-	-	-	Палочка, 2,0 × 0,5 мкм	-	-	-/+	-	+	-
ИЛ 3(не идентифицировали)	+	-	+	Нити, 27,0 × 1,0 мкм	-	-	+/-	+	+	-
<i>Corynebacterium callunae</i> M40	+	-	+	Кокки, Ø 1,0 мкм	-	-	-	-	+	-
<i>Corynebacterium testudinoris</i> M41	+	-	-	Палочки, 1,5 × 1,0 мкм	-	-	-	-	+++	-
<i>Citrobacter freundii</i> M4	-	-	+	Палочки, 2,5 × 0,5 мкм	+	-	-	-	-	-
<i>Weissella halotolerans</i> M42	-	-	+	Кокки, Ø 1,5 мкм	-	+	+/+	+	-	-
<i>Raoultella ornithinolytica</i> M6	-	-	+	Палочки, 2,5 × 0,5 мкм	-	+	-/+	-	++	-
<i>Rhodococcus erythropolis</i> M17	+	-	+	Изогнутые палочки, 7,0 × 1,0 мкм	-	-	-	+	++++	-
<i>Bacillus cereus</i> M18	+	+	-	Палочки, 4,0 × 1,5 мкм	-	-	+/+	+	+	-
<i>Raoultella ornithinolytica</i> M14	-	-	+	Кокки, Ø 1,0 мкм	-	+	-	-	+	-



**Рисунок – Динамика накопления экзополисахаридов**

В результате проведенных экспериментов определили основные характеристики выделенных изолятов, провели их идентификацию, а также подобрали оптимальные параметры культивирования штаммов бактерий для накопления экзополисахаридов в культуральной жидкости бактерий: значение pH среды 6,5–8,0,  $T = 30 \pm 1$  °C, время инкубирования 2–3 сут.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шалимов, Ю.Н. Микробиология сточных вод очистных сооружений / Шалимов Ю.Н., Руссу А.В., Епифанов А.В., Епифанов В.Д., Лутовац М., Бабкин В.Ф., Евсеев Е.П. // Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2016. – № 1–1 (7). – С. 366–374.
2. Сироткин, А.С., Шагинурова, Г.И., Ипполитов, К.Г. Агрегация микроорганизмов: флоккулы, биопленки, микробные гранулы. – Казань: Изд-во «Фэн» АН РТ, 2007 – 160 с.
3. Z-form extracellular DNA is a structural component of the bacterial biofilm matrix /John R. Buzzo [et al.] // Cell. November 11, 2021 – Vol. 184 (23). – P. 5740–5758.
4. Нестер, О.В. Стимуляция гранулирования активного ила очистных сооружений молочного производства в условиях аэрации / О.В. Нестер, Р.М. Маркевич // Микробные биотехнологии: фундаментальные и прикладные аспекты: сборник научных трудов. - Минск: Белорусская наука, 2022. – Т. 14. – С. 395–408.

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА КОРОВЬЕГО, КОЗЬЕГО И ОВЕЧЬЕГО МОЛОКА**

Молочные продукты являются одними из основных источников жиров и белков в традиционном рационе населения Республики Беларусь. Молочный жир является одним из самых сложных натуральных жиров, в нем более 170 различных жирных кислот, из них 20 основных, биосинтез которых представляет собой сложный процесс, состоящий из многих клеточных процессов и метаболических путей [1].

Жирно-кислотный состав молочного жира непостоянен. Изменяется в зависимости от рационов кормления, породы животных, сезона года и др. [2]. Установлено, что содержание отдельных кислот и групп кислот в молочном жире изменяется в достаточно широких пределах: насыщенных – от 50 до 70% и ненасыщенных – от 25 до 45%. В весенне-летний период молочный жир характеризуется повышенной концентрацией ненасыщенных жирных кислот (далее – ЖК) и пониженным содержанием высокоплавких насыщенных (за исключением стеариновой) ЖК [3]. Для обогащения жирнокислотного состава молока возможны варианты изменения рациона животных. Отмечено, что профиль жирных кислот жировой фазы молока у животных, потребляющих в основном зеленые корма, имеет более высокое содержание моно- и полиненасыщенных жирных кислот [4].

Жиры являются одним из микронутриентов, которые обеспечивают организм энергией, помогают усваивать жирорастворимые витамины и являются источниками фосфолипидов, стероидов и полиненасыщенных жирных кислот. Среди ненасыщенных жирных кислот в организме не могут синтезироваться омега-3 и омега-6 жирные кислоты, поэтому они должны поступать с пищей. Так же существует зависимость между содержанием полиненасыщенных жирных кислот в рационе и распространенностью сердечно-сосудистых заболеваний [7].

Жирнокислотный состав молочной продукции давно относят к критериям для обнаружения фальсификации растительными маслами. Потому, что молочный жир характеризуется короткоцепочечными жирными кислотами, тогда как растительные масла имеют жирные кислоты в основном средне- и длинноцепочечные [6].

Определение жирнокислотного состава проводилось газохроматографическим методом на газовом хроматографе «Кристалл 5000.1» оснащенный пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой Zebtron ZB-FAME (100 м (L) × 0,25 мм (ID) × 0,20 мкм (df)), газ-носитель – водород. Режим хроматографирования градиентный (120°C 5 минут, затем 2°C/мин до 240°C, 240°C 10 минут), температура инжектора 200 °C, детектора – 250°C. В качестве объектов исследований было использовано коровье, овечье и козье молоко-сырье. Пробоподготовка проводилась в соответствии с [5] и включала в себя несколько этапов: извлечение жировой фракции из образца центрифугированием, выделение чистого жира, перевод жирных кислот в летучие соединения (метилловые эфиры) с использованием раствора метилата натрия, которые затем разделяли и детектировали на газовом хроматографе. Для качественной идентификации использовался 37-компонентный стандартный раствор смеси метиловых эфиров жирных кислот марки SUPELCO. Для количественной оценки использовали метод внутренней нормализации.

В таблице 1 представлены результаты по определению содержания основных жирных кислот.

**Таблица 1 – Жирнокислотный состав исследуемого молока**

Наименование жирной кислоты	Массовая доля жирной кислоты, % от суммы жирных кислот		
	Коровье молоко	Козье молоко	Овечье молоко
Масляная (C4:0)	2,9	1,7	2,1
Капроновая (C6:0)	2,4	1,9	2,0
Каприловая (C8:0)	1,7	2,2	2,1
Декановая (C10:0)	4,2	8,7	6,9
Лауриновая (C12:0)	5,2	4,9	4,5
Миристиновая (C14:0)	13,3	11,6	12,4
Миристолеиновая (C14:1)	1,3	0,2	0,3
Пентадекановая (C15:0)	1,4	1,1	0,9
Пальмитиновая (C16:0)	34,9	30,6	27,8
Пальмитолеиновая (C16:1)	1,8	0,6	1,1
Маргариновая (C17:0)	0,7	0,7	0,6
Стеариновая (C18:0)	11,5	10,3	11,3
Элаидиновая (C18:1 n9)	0,6	0,3	0,2
Олеиновая (C18:1 c9)	23,2	18,0	23,6
Линолелаидовая (C18:2 n6t)	0,2	0,2	0,1
Линолевая (C18:2 n6c)	2,2	1,9	2,2
Альфа-линоленовая (18:3 n3)	0,5	0,9	0,6
Арахидиновая (C20:0)	0,2	0,4	0,3



Анализ экспериментальных данных показал, что наибольшее различие жирнокислотного состава в исследуемых образцах наблюдается по количеству декановой (C10:0), миристолеиновой (C14:1), пальмитиновой (C16:0) и пальмитолеиновой (C16:1) жирных кислот. Самое высокое содержание пальмитиновой жирной кислоты (C16:0) в коровьем молоке, а наименьшее в овечьем. Характерной чертой жирнокислотного состава козьего молока является высокое содержание декановой жирной кислоты (C10:0), самое большое из анализируемых образцов.

В таблице 2 приведена суммарная характеристика по содержанию насыщенных, мононенасыщенных и полиненасыщенных ЖК.

**Таблица 2 – Профиль жирных кислот коровьего, козьего и овечьего молока**

Среднее значение содержания жирных кислот, %	Коровье молоко	Козье молоко	Овечье молоко
Сумма n-3 жирных кислот	0,8	1,15	0,9
Сумма n-6 жирных кислот	2,1	2,2	2,3
Насыщенные жирные кислоты	71,3	76,6	72,4
Мононенасыщенные жирные кислоты	25,2	19,6	23,8
Полиненасыщенные жирные кислоты	3,1	3,2	2,9
Соотношение n6/n3 жирных кислот	2,6	1,9	2,6

Молоко коз обычно имеет наименьшее значение отношения омега 6 к омега-3 ЖК, при этом суммарное количество омега-3 ЖК в нем больше, чем в коровьем и овечьем, в то время как суммарное количество омега-6 ЖК можно считать одинаковым для всех образцов.

Несмотря на то, что имеется много данных о жирнокислотном составе коровьего молока, эта область нуждается в дальнейших исследованиях, особенно из-за больших различий в профиле жирных кислот в молоке других сельскохозяйственных животных. Дальнейшие исследования и обобщения эмпирических данных позволят установить нормативы по содержанию ЖК для овечьего и козьего молока, что в свою очередь можно будет использовать для контроля фальсификации молочных продуктов и молока от этих животных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Argov-Argaman N. Milk fat globule size / N. Argov-Argaman // Journal of dairy science: электронный журнал. – URL: [https://www.journalofdairyscience.org/article/S0022-0302\(19\)30034-7/](https://www.journalofdairyscience.org/article/S0022-0302(19)30034-7/). – Дата публикации: 10.01.2019. – DOI 10.3168/jds.2018-15240.

2. Дунин, С. А. Алгоритмы расчетов при исследовании жирнокислотного состава / С. А. Дунин, Ю. В. Пивоваров, В. А. Зенин // Парт-

неры и конкуренты. – 2003, № 3. С. 29–33.

3. Вышемирский, Ф. А. Производство масла из коровьего молока в России / Ф. А. Вышемирский. – СПб.: ГИОРД, 2010. – 284 с.

4. Горлов, И. Ф. Повышение биологической ценности молока / И. Ф. Горлов, А. А. Короткова, В. Н. Храмова // Вестник российской сельскохозяйственной науки. – 2015. – №1. – С. 60–63.

5. Молоко и молочная продукция. Определение жирно-кислотного состава жировой фазы методом газовой хроматографии: ГОСТ 32915-2014. – Введ. 01.05.2017. – Минск: Гос. комитет по стандартизации Республики Беларусь, 2016. – 12с.

6. Fontecha J. Use of changes in triacylglycerols during ripening of cheeses with high lipolysis levels for detection of milk fat authenticity / J. Fontecha, I. Mayo, G. Toledano, M. Juárez // International Dairy Journal: электронный журнал. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958694606000021>. – Дата публикации: 14.12.2005. – DOI 10.1016/j.idairyj.2005.12.005.

7. Simopoulos P. The Importance of the Omega-6/Omega-3 Fatty Acid Ratio in Cardiovascular Disease and Other Chronic Diseases / P. Simopoulos // Biomedicine & Pharmacotherapy: электронный журнал. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0753332202002536>. – Дата публикации: 11.09.2002. – DOI 10.1016/S0753-3322(02)00253-6.

УДК 664.34:637.144

А. Н. Никитенко, доц., канд. техн. наук;  
В. Д. Потоцкая, студ.; А. А. Гелахова, студ. (БГТУ, г. Минск);  
П. В. Акулич, д-р техн. наук, проф., гл. науч. сотр.;  
Д. С. Слижук, науч. сотр., канд. техн. наук (ИТМО, г. Минск)

### **ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕЖИМОВ ИК-КОНВЕКТИВНОЙ ОБРАБОТКИ**

Растительное сырьё в питании человека традиционно занимает важное место, как источник углеводов, органических кислот, витаминов и др. веществ, необходимых для нормального функционирования организма. Фрукты и овощи обладают способностью укреплять иммунитет человека, защищать организм от различных заболеваний за счет содержания антиоксидантов и других биологически активных веществ. Растительное сырьё должно являться основой рациона человека для обеспече-

ния нормального функционирования организма. Согласно практическим рекомендациям ВОЗ по поддержанию здорового питания, количество потребляемых фруктов и овощей должно составлять не менее 400 г в сыром или переработанном виде [1].

Особый интерес среди растительного сырья вызывает сельдерей. Растение стоит на первом месте в списке продуктов для похудения, называется продуктом с «отрицательной калорийностью», поскольку для его переваривания затрачивается больше калорий, чем содержит растение: 100 г клубня сельдерея в среднем содержит 42 ккал; 1,5 г белка; 0,3 г жира; 2,1 г углеводов, витамин К, до 40 % суточного потребления витамина С; клетчатку и др. Доказано влияние сельдерея на снижение уровня холестерина и сахара в крови, что является профилактикой атеросклероза, сахарного диабета и сердечно-сосудистых заболеваний. Сельдерей полезен людям с воспалительными заболеваниями суставов: артритом, артрозом, ревматизмом. Вещества, входящие в состав сельдерея, обладают мочегонным действием. Пищевые продукты, содержащие сельдерей хорошо усваиваются, ускоряют метаболизм, способствуют выведению лишней жидкости [2].

Для перерабатывающих производств при дегидратации растительного сырья весьма важным является энергосбережение. Наибольшее внимание исследователей в последнее время направлено на изучение энергоэффективных способов обработки объектов, среди которых наиболее востребованы комбинированные способы подвода энергии: нестационарные ИК-конвективные, конвективно-микроволновые, вакуумные, сублимационные с электромагнитным излучением. Особое внимание уделяется ступенчатым режимам теплового воздействия, так как они обеспечивают создание мягких условий обработки сырья.

В связи с этим цель работы – определить влияние конвективного и ИК-конвективного подвода энергии в неподвижном и виброкипящем слое на изменение физико-химических показателей корневого сельдерея.

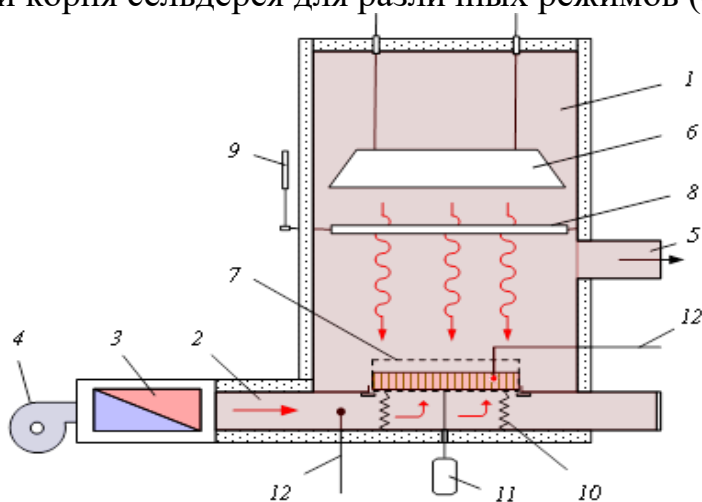
В качестве объекта исследований использовали свежий корневой сельдерей без листьев, *Apium graveolens var. rapaceum* (Mill.) Gaudin, первого товарного сорта по ГОСТ 34320. Образцы для проведения испытаний отбирали согласно требований ГОСТ 34110, подготовку проб продукта выполняли по ГОСТ 26671. После высушивания объекты хранили в темном месте при температуре не превышающей  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$  и влажности (70) %. Определение физико-химических показателей качества сырого и обезвоженного корневого сельдерея проводили с использованием следующих стандартных методов: активность воды – по ISO 21807; массо-

вую долю сухих веществ высушиванием навески продукта при температуре 105 °С до постоянной массы – по ГОСТ 28561; массовую долю витамина С – по ГОСТ 24556; массовую долю титруемых кислот – по ГОСТ ISO 750.

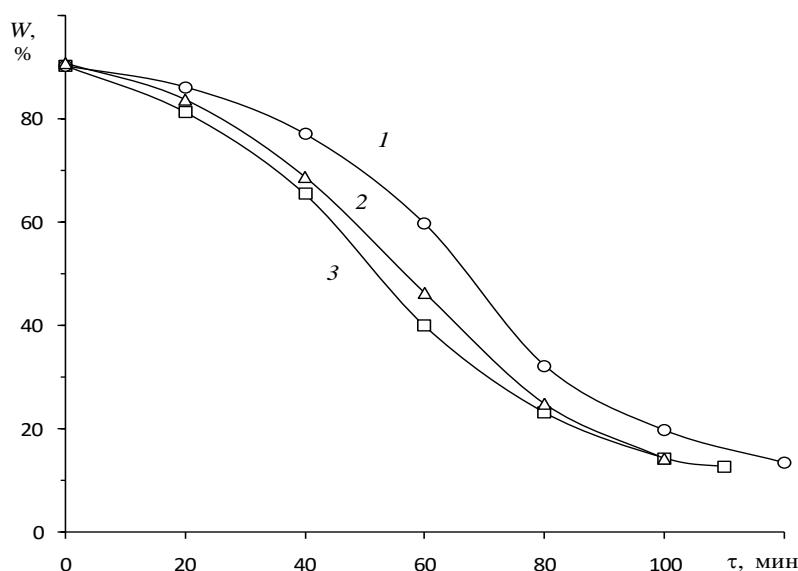
Для создания условий эксперимента использовали установку с виброкипящим слоем и ИК-конвективным энергоподводом, которая включала: теплоизолированную камеру 1, расположенную на нижнем газоходе 2, калорифер 3, вентилятор 4 и верхний газоход 5. В камере 1 был расположен источник инфракрасного (ИК) излучения 6, высоту положения которого изменяли относительно контейнера с материалом 7, в который загружали исследуемый материал в виде дисперсного слоя. Контейнер крепили на подвижной раме, установленной на пружинных опорах 10. Рама с контейнером приводилась в колебательное движение виброприводом 11. Частоту колебаний контейнера регулировали посредством изменения числа оборотов двигателя в диапазоне  $f = 5 - 20$  Гц. Амплитуда колебаний менялась за счет смещения расположения оси шатуна вибропривода. В эксперименте она составила  $A = 2$  мм и 3 мм. Контейнер в процессе дегидратации периодически извлекался из камеры и взвешивался на электронных весах.

Для реализации режима циклического воздействия ИК-излучения на исследуемый материал камера 1 была оборудована поворотной заслонкой 8 с приводом 9. Заслонка с отражателем позволяет на короткое время исключить воздействие лучистого потока на материал (см. рис. 1).

В результате исследований получены кинетические зависимости дегидратации корня сельдерея для различных режимов (см. рис. 2).



**Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки с виброкипящим слоем и радиационно-конвективным энергоподводом**



**Рисунок 2 – Кинетические зависимости дегидратации частиц корня сельдерея в виброкипящем слое при ступенчатом ИК-конвективном энергоподводе**

( $h_0 = 32$  мм;  $v_0 = 0.2 - 0.3$  м/с;  $A = 3$  мм;  $f = 9 - 10$  Гц);

1 – конвективный:  $0 < \tau \leq 80$  мин,  $t_1 = 80$  °С;  $80 < \tau \leq 120$ ,  $t_1 = 60$  °С;

2 –  $0 < \tau \leq 20$  мин,  $t_{\text{изл}} = 700$  °С,  $t_1 = 80$  °С;  $20 < \tau \leq 50$ ,  $t_{\text{изл}} = 400$  °С,  $t_1 = 70$  °С;  
 $50 < \tau \leq 100$ ,  $t_{\text{изл}} = 300$  °С,  $t_1 = 60$  °С;

$\tau > 100$ ,  $t_{\text{изл}} = 250$  °С,  $t_1 = 60$  °С;

3 –  $0 < \tau \leq 20$  мин,  $t_{\text{изл}} = 700$  °С,  $t_1 = 70$  °С;  $20 < \tau \leq 40$ ,  $t_{\text{изл}} = 400$  °С,  $t_1 = 70$  °С;  
 $40 < \tau \leq 60$ ,  $t_{\text{изл}} = 300$  °С,  $t_1 = 65$  °С;  $\tau > 60$  конвективный при  $t_1 = 65$  °С

Определено, что воздействие виброкипящего слоя интенсифицировало обезвоживание материала по сравнению с неподвижным слоем, особенно при удалении свободной и слабосвязанной влаги.

Физико-химические показатели корневого сельдерея после обработки приведены (номера образцов соответствуют кривым 1–3 на рис. 2). Можно заметить, что режимы ступенчатого облучения инфракрасным излучением виброкипящего слоя не интенсифицировали разрушение витамина С более, чем конвективный способ тепловой обработки. Ступенчатый ИК-конвективный режим, соответствующий параметрам кривой 3 на рис. 2, обеспечивал увеличение содержания органических кислот на 18 %. Содержание влаги и величина активности воды обезвоженных образцов свидетельствовали, что используемые режимы способствовали последующей их сохранности.

**Таблица – Физико-химические показатели сельдерея, подвергнутого обработке (параметры режимов соответствуют кривым 1-3 рис.2)**

Режим обработки	$a_w$	Массовая доля влаги, %	Массовая доля кислот, %	Массовая доля витамина С, %
Сырье	90,4	0,86	0,28	0,03
1	13,6	0,59	1,52	0,20
2	12,7	0,59	1,53	0,22
3	13,9	0,55	1,80	0,20

Таким образом, в результате исследований показана возможность интенсификации процесса дегидратации растительных материалов, на примере корневого сельдерея, сокращения продолжительности его сушки в виброкипящем слое при рациональном ИК-конвективном подводе теплоты со ступенчатым уменьшением плотности лучистого потока во времени. Физико-химические показатели качества продукта свидетельствуют о том, что исследованные нестационарные ИК-конвективные режимы дегидратации способствуют сохранению органических кислот.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Практические рекомендации по поддержанию здорового питания. Режим доступа: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/healthy-diet>. Дата доступа: 01.03.2024.
2. Храмова Е. А. Целебные свойства фруктов и овощей / Е. Храмова – Санкт-Петербург: Издательство Литагент «Олма Медиа», 2012. – 181 с.

УДК 676.044:665.947.2

Я. В. Боркина, мл. науч. сотр.;  
В. Л. Флейшер, зав. кафедрой ХПД, канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **АМФИФИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА**

Амфифильные вещества (иначе дифильные) – вещества, обладающие одновременно лиофильными (в частности, гидрофильными) и лиофобными (гидрофобными) свойствами.

К применяемым при производстве бумаги и картона амфифильным веществам относят ПАВы и проклеивающие вещества. ПАВы входят в состав крепирующих смесей, пеногасителей; являются эмульгаторами проклеивающих веществ, флотореагентами.

Особое значение при производстве бумаги и картона имеют проклеивающие вещества. Их относят к амфифилам, т. к. они имеют в структуре гидрофобные группы, обеспечивающие волокнам целлюлозы водоотталкивающие свойства, и гидрофильные, отвечающие за ориентацию проклеивающего вещества в структуре бумаге.

При проведении проклейки бумаги и картона в кислой среде использовались клеи на основе резинатов натрия – натриевых солей смоляных кислот (марки ТМ, ЖМ, ЭМ), являющихся анионными ПАВами [1]. Их свойства, особенности применения и механизм взаимодействия с волокнами описаны в классической литературе [1–4].

При переходе к нейтральному способу производства бумаги и картона (конец XX – начало XXI вв.) традиционно применяемые канифольные клеи оказались неэффективными вследствие снижения положительного заряда гидроксоформ соединений алюминия в указанном интервале рН. Распространение получили т. н. канифольные дисперсии (марки ТМВС-2, «Fennosize RS», «Hi-pHase»), по сути представляющие собой продукты с содержанием сухих веществ около 30%, дисперсная фаза которых представлена свободными смоляными кислотами канифоли и/либо ее производными являющимися амфифильными соединениями, и/либо частично нейтрализованной канифолью [5] (80–90%) и стабилизирована химическим веществом, несущим поверхностный заряд, определяющий тип дисперсии (катионная / анионная). Стабилизаторами образующихся дисперсий выступают полистирол-акриламид [6]; полиамидамин-этиленминэпихлоргидринов-ая смола [7]; катионный крахмал [8] (катионные дисперсии); казеинат аммония [6] (анионные) или ПАВы. Размер частиц таких дисперсий составляет 0,1–0,5 мкм.

Помимо традиционно используемых аддуктов канифоли с непредельными соединениями (с малеиновым ангидридом [9]; параформальдегидом [10]; фумаровой кислотой («Fennosize RS KN 12/35A») [5]) для получения проклеивающих веществ для бумаги и картона стали использовать ее эфиры и азотсодержащие производные.

В качестве этерифицирующих агентов выступают алкилгалогениды [11]; многоатомные спирты (пентаэритрит [12], глицерин [13]); моноэфиры малеинового ангидрида и высших алифатических n-спиртов фракции C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub> (ТМВС-2Н) [14]; полипропиленгликолем [15] и др. Эфиры канифоли, в особенности продукты этерификации малео-/фумаропимаровой кислоты высшими жирными спиртами, обладают высокими гидрофобностью и гидрофильностью (благодаря присутствию

сложноэфирной и свободных карбоксильных групп), за счет чего являются хорошими проклеивающими веществами, а дисперсии на их основе имеют хорошую стабильность [13; 16].

Для получения азотсодержащих производных, в первую очередь, амидов, смоляные кислоты канифоли, а также ее малеопимаровые аддукты модифицируют алканоламинами (например, моноэтаноламином (ТМАС-3Н) [17]; триэтаноламином [18]; диэтаноламином [13]); полиалкиленполиаминами [8]; полиэтиленiminaми [18].

Механизм проклейки бумаги и картона канифольными дисперсиями отличается от механизма проклейки канифольным мылом отсутствием химической реакции между ионами алюминия и смоляными кислотами в водно-волокнистой суспензии.

Преимуществами таких канифольных дисперсий являются хорошая стабильность и возможность их использования для гидрофобизации бумаги и картона в нейтральной среде, причем эффективность проклейки зависит не только от степени модифицирования, но и от структуры модифицирующего агента [11].

По нашему мнению, к веществам, используемым в производстве бумаги и картона и обладающим амфифильными свойствами, следует относить полиамидную смолу (ТМ «ПроХим DUO») [18], представляющую собой продукт поликонденсации смоляных кислот канифоли, диэтилентриамина и адипиновой кислоты. За счет присутствия в структуре амидо- и аминогрупп и гидрофенантренового скелета смоляных кислот указанная смола оказывает на бумагу и картон упрочняющее и частично гидрофобизирующее действие, что позволяет заменить упрочняющие вещества при их изготовлении и снизить расход проклеивающих веществ на 20%.

Улучшенными проклеивающими свойствами обладает разработанная на кафедре химической переработки древесины модифицированная полиамидная смола [19], основным компонентом которой являются N-замещенные полиаминоамиды, представляющие собой амфифильные вещества. Гидрофобная часть макромолекул, представленная остатками смоляных и малеопимаровой кислот, обеспечивает гидрофобизирующее действие смолы на бумажные массы, гидрофильная – полиаминоамиды на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамина – обуславливает адсорбцию смолы на волокнах целлюлозы и повышение физико-механических свойств бумаги и картона. Использование модифицированной полиамидной смолы при изготовлении целлюлозосодержащих



композиционных материалов из макулатуры позволяет заменить упрочняющие и гидрофобизирующие вещества без ухудшения качества продукции.

Таким образом, амфифильные вещества традиционно применяются в технологии бумаги и картона. Перспективным и актуальным, на наш взгляд, является применение новых амфифильных веществ (полиамидная смола), а также создание новых продуктов на их основе, способных оказывать на бумагу и картон несколько функциональных действий (модифицированная полиамидная смола).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Энгельгардт Г., Гранич К., Риттер К. Проклейка бумаги: пер. с нем. М.: Лесная промышленность, 1975. 224 с.
2. Крылатов Ю.А., Ковернинский И.Н. Проклейка бумаги. М.: Лесная промышленность, 1987. 288 с.
3. Черная Н.В., Ламоткин А.И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной среде. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
4. Иванов С.Н. Технология бумаги. Изд. 3-е. М.: Школа бумаги, 2006. 696 с.
5. Method for sizing paper with a rosin/hydrocarbon resin size: EP 0719893 A2. Date of appl.: 22.12.1995; publ. date: 03.07.1996. URL: [https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=EP12763456&\\_cid=P2-0-LORD7B-12618-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=EP12763456&_cid=P2-0-LORD7B-12618-1) (date of access: 23.09.2022).
6. Rosin emulsion: pat. US 6369119 B1. Date of appl.: 07.04.2000; publ. date: 09.04.2002. URL: [https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US39735891&\\_cid=P20-LORDEO-16647-2](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US39735891&_cid=P20-LORDEO-16647-2) (date of access: 07.06.2021).
7. Cationic dispersions of fortified and modified rosins for use as paper sizing agents: pat. US 6042691 A. Date of appl.: 08.12.1998; publ. date: 28.03.2000. URL: [https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US39257126&\\_cid=P20-LORDMI-20849-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US39257126&_cid=P20-LORDMI-20849-1) (date of access: 07.07.2020).
8. Fortified paste rosin size containing a dissolved content of a cationic watersoluble polyalkylenepolyamine: pat. US 3526524 A. Date of appl.: 14.07.1967; publ. date: 01.09.1970. URL: [https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US36448117&\\_cid=P20-LORDQ2-22734-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US36448117&_cid=P20-LORDQ2-22734-1) (date of access: 25.09.2022).
9. Bildik Dal A.E., Hubbe M.A., Pal L. Cationic emulsion of maleic anhydride derivatives of oleic acid and abietic acid for hydrophobic sizing of paper // TAPPI Journal. – 2020. – Vol. 19, no. 6. – P. 281–290. DOI:

<https://doi.org/10.32964/TJ19.6.281>.

10. Sizing compositions comprising fortified rosin and their preparation and use in paper: pat. US 3906142 A. Date of appl.: 22.01.1974; publ. date: 16.09.1975. URL: [https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US-36798586&\\_cid=P20-LORD47-10995-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US-36798586&_cid=P20-LORD47-10995-1) (date of access: 22.03.2021).

11. Wang F., Tanaka H., Wu Zh. Preparation and sizing properties of neutral rosin size // Chemistry and Industry of Forest Products. 2000. Vol. 20, № 2. P. 27–33.

12. Bildik Dal A.E., Hubbe M.A., Pal L., Gule M.E. Crude Wood Rosin and Its Derivatives as Hydrophobic Surface Treatment Additives for Paper and Packaging // ASC Omega. 2020. № 5. P. 31559–31566. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ascomega.0c03610>.

13. Wang F., Wu Z., Tanaka H. Preparation and sizing mechanisms of neutral rosin size II: functions of rosin derivatives on sizing efficiency // Journal of Wood Science. 1999. № 45. P. 475–480.

14. Бумажная масса, проклеенная в нейтральной среде: пат. 9473 ВУ. № а 20050058; заявл. 19.01.2005; опубл. 30.06.2007. 5 с.

15. Азаров В.И., Ковернинский И.Н., Ламоткин А.И., Керманян Х. Улучшение качества композиционных материалов на основе целлюлозы. Канифольная проклейка в массе как эффективный способ улучшения качества композиционных материалов на основе целлюлозы // Лесной вестник. 1999. № 1. С. 133–135.

16. Флейшер, В.Л. Технология амидоэфиров канифоли для проклейки бумаги и картона в нейтральной среде: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Минск, 2005. 153 с.

17. Imidized and amidized rosin compositions for paper sizes and other applications: pat. US 20110303376 A1. Date of appl.: 15.06.2010; publ. date: 15.12.2011. URL: [https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US-73429399&\\_cid=P20-LORDNZ-21609-1](https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US-73429399&_cid=P20-LORDNZ-21609-1) (date of access: 25.09.2022).

18. Способ получения полиамидной смолы: пат. 21140 ВУ. № а 20140420; заявл. 30.07.2014; опубл. 30.06.2017. 9 с.

19. Флейшер В.Л., Боркина Я.В. Канифольная композиция с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 1 (229). С. 131–137.

Т. П. Крымская, асп. ;  
С. А. Ламоткин, зав. кафедрой ФХМиОК, канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АМБРОКСОЛА ГИДРОХЛОРИДА НА ОСНОВЕ ВИДИМОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОЗДУХА РАБОЧЕЙ ЗОНЫ**

Амброксола гидрохлорид относится к мукоактивным веществам, это лекарства, которые либо изменяют свойства мокроты, либо уменьшают ее выработку. Для мукоактивных веществ характерным является цитостатическое, миелотоксическое, иммунодепрессивное действие, а также высокая кумулятивная активность [1].

Амброксола гидрохлорид относится к фармацевтической субстанции (далее – ФС), которая характеризуется высокой фармакологической активностью, представляя собой мелкодисперсный кристаллический порошок. Отрицательный эффект от технологических процессов при производстве лекарственных средств на основе амброксола гидрохлорида сопровождается образованием и поступлением пыли в зону дыхания работающего.

Амброксола гидрохлорид классифицирован как вещество, вызывающее раздражение кожных покровов, глаз, слизистой оболочки дыхательных путей. ФС по степени воздействия на организм относится к 3 классу опасности. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны –  $4,0 \text{ мг/м}^3$  [2,3]. Поэтому, важной задачей является контроль за состоянием воздушной среды, а именно рабочей зоны промышленных фармацевтических предприятий.

Для определения ФС амброксола гидрохлорида в готовых фармацевтических формах используют метод спектрофотометрии, который обладает преимуществами в виде простоты проведения эксперимента и подготовки проб, чувствительности и экономичности и не требует высокой квалификации операторов, что делает этот метод популярным среди лабораторий.

Были проанализированы способы определения амброксола гидрохлорида, основанные на способности вещества взаимодействовать с ионами тяжелых металлов и комплексообразователями с формированием окрашенных продуктов реакции, смещающих максимум поглощения в видимую область спектра.

Материалы и методы. Все спектральные измерения были выполне-

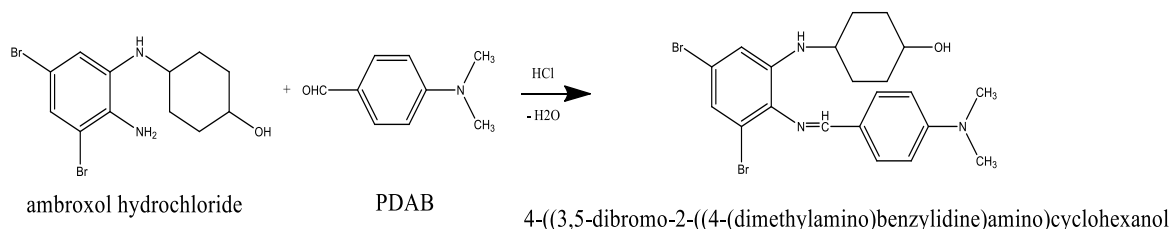
ны с использованием двухлучевого УФ/видимого спектрофотометра Agilent Cary 60 (Agilent Technologies, США) с диапазоном длин волн 190–1100 нм с кварцевыми кюветами с длиной оптического пути 10 мм.

Реактивы и материалы. Амброксола гидрохлорид с массовой долей основного вещества не менее 99,0 %; метанол для ВЭЖХ; парадиметиламинобензальдегид (далее – PDAB) с массовой долей основного вещества не менее 98,0%; метил-3-бензотиазолинон-2-гидразон гидрохлорид (далее – МВТН) с массовой долей основного вещества не менее 99,0%; сульфат аммония-церия (IV) с массовой долей основного вещества не менее 99%; хлорид железа (III), хч; гексацианоферрат(III) калия (II), хч; кислота соляная, хч; кислота серная, хч; вода дистиллированная.

Приготовление основного раствора амброксола гидрохлорида с массовой концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup>. Взвешивают в бюксе 0,01 г амброксола гидрохлорида с точностью до ±0,0005 г. Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 70 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Колбу аккуратно встряхивают до полного растворения вещества, а затем доводят до метки дистиллированной водой.

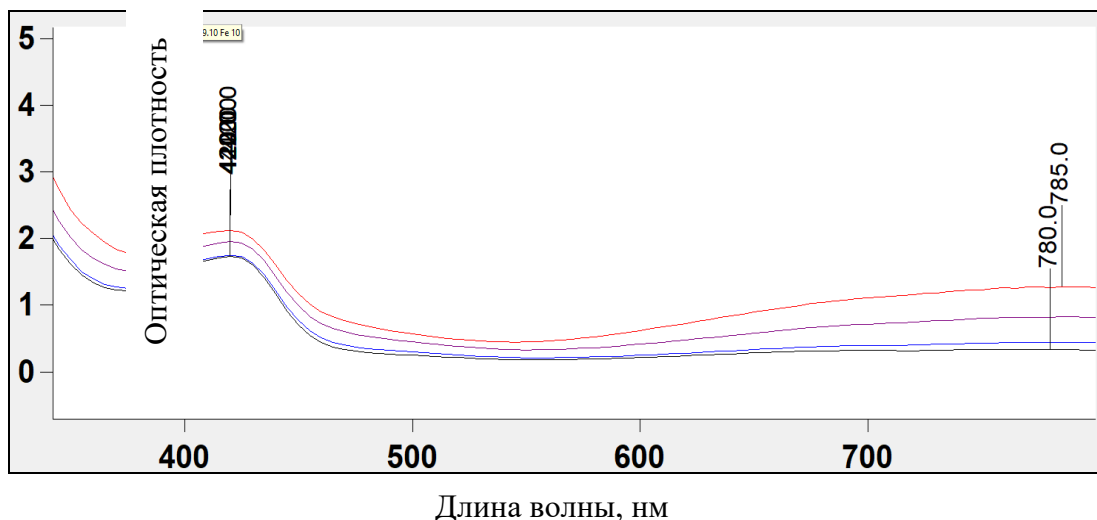
Результаты исследований и их обсуждение. Реакция амброксола гидрохлорида с раствором PDAB представляет метод, основанный на определении оптической плотности окрашенного основания Шиффа [4]. Аликвоты основного раствора амброксола гидрохлорида переносили в мерные колбы на 10 см<sup>3</sup>, для получения растворов концентраций, содержащих 5–30 мкг/см<sup>3</sup> амброксола гидрохлорида. В каждую колбу добавляли 2 см<sup>3</sup> конц. соляной кислоты, перемешивали раствор и добавляли 2 см<sup>3</sup> 5%-ного раствора PDAB, затем колбы нагревали на водяной бане в течение 10 мин.

После охлаждения до комнатной температуры раствор доводили до метки водой. В режиме снятия спектров в диапазоне длин волн 200–800 были получены спектры поглощения окрашенного комплекса. Образование основания Шиффа показано на рисунке 1.



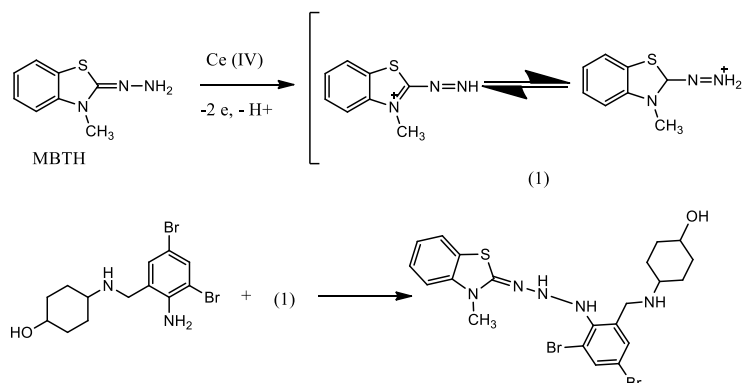
**Рисунок 1 – Схема образования основания Шиффа**

Спектры поглощения окрашенного комплекса по реакции с PDAB представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Спектры поглощения по реакции амброксола гидрохлорида с PDAB**

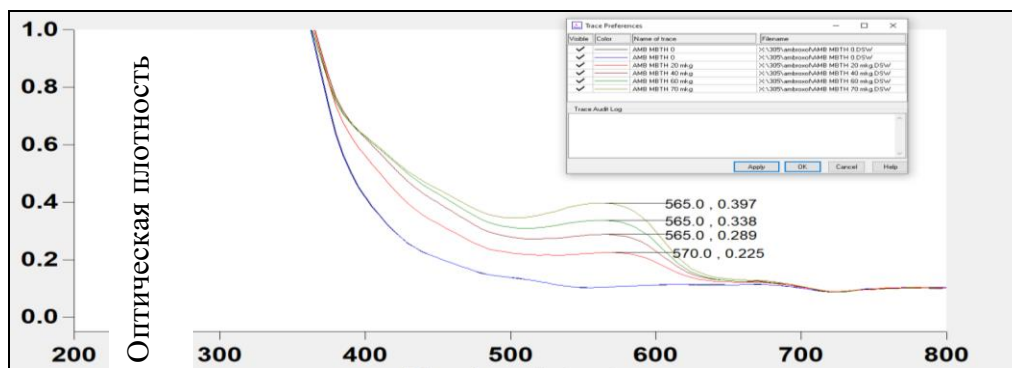
Экспериментально было установлено, что амброксола гидрохлорид взаимодействует с раствором МВТН в присутствии 0,1% раствора аммония церия (IV) сульфата с образованием ионно-ассоциативного комплекса (Рисунок 3) [5].



**Рисунок 3 – Схема реакции амброксола гидрохлорида с комплексообразователем на основе МВТН и раствора аммония церия (IV) сульфата**

Для исследования аликвоты основного раствора амброксола гидрохлорида переносили в пробирку на 5 см<sup>3</sup> для получения растворов концентраций, содержащих 20–70 мкг/см<sup>3</sup>. Для раствора сравнения используют 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды обработанный аналогично пробам без добавления стандарта.

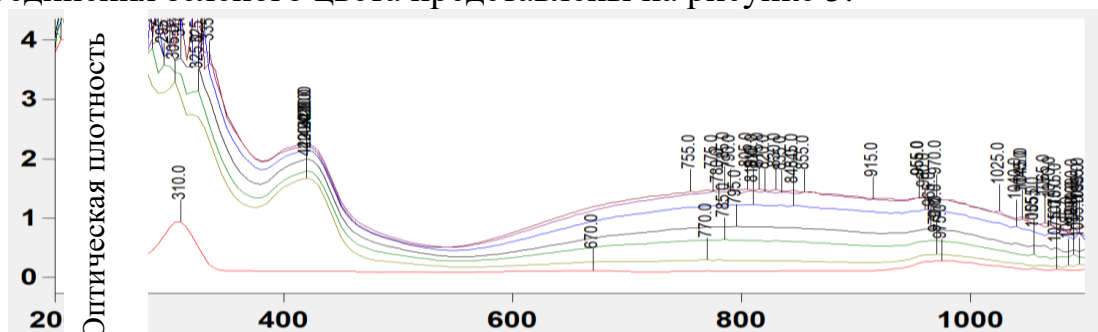
Во все пробирки приливали 1 см<sup>3</sup> 0,2 %-го раствора МВТН и 1 см<sup>3</sup> 0,1 %-го раствора аммония церия (IV) сульфата, тщательно перемешивая. Спектры поглощения в диапазоне 200–800 нм представлены на рисунке 4.



Длина волны, нм

**Рисунок 4 – Спектры поглощения по реакции амброксола гидрохлорида с МВТН**

Апробирован метод, основанный на определении окрашенного комплексного соединения амброксола гидрохлорида с 0,5 % раствором хлорида железа-(III) при добавлении 0,2 % раствора гексацианоферрата-(III) калия в кислой среде [5]. Спектры образовавшегося комплексного соединения зеленого цвета представлены на рисунке 5.



Длина волны, нм

**Рисунок 5 – Спектры поглощения окрашенного комплексного соединения амброксола гидрохлорида с 0,5 % раствором хлорида железа-(III)**

**Заключение.** Сравнительное исследование методов образования окрашенных комплексов амброксола гидрохлорида продемонстрировало, что максимальное ослабление света, соответственно сильное поглощение, наблюдается при использовании реактива МВТН, где наблюдалась зависимость оптической плотности от концентрации целевой ФС и выраженный максимум поглощения. Этот метод лег в основу разработки методики определения массовой концентрации амброксола гидрохлорида в воздухе рабочей зоны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев А.А. Мукоактивная фармакотерапия: основы рационального выбора // Практическая пульмонология. 2019. №3. URL:

<https://cyberleninka.ru/article/n/mukoaktivnaya-farmakoterapiya-osnovy-ratsionalnogo-vybora> (дата обращения: 03.01.2023).

2. Гигиенический норматив «Показатели безопасности и безвредности микроорганизмов-продуцентов, микробных препаратов и их компонентов, вредных веществ в воздухе рабочей зоны и на кожных покровах работающих» утв. постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 37 от 25.01.2021 г.

3. Гигиенический норматив «Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны», утв. постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь № 92 от 11.10.2017 г.

4. K. Siddappa, Prashant C. Hanamshetty. Spectrophotometric quantitative determination of ambroxol hydrochloride in bulk and pharmaceutical dosage forms using PDAB reagent // International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR). – 2014. – Vol. 5 No.10 – P. 4188-4194.

5. M. Narayana Reddy, K. V. Kanna Rao, M. Swapna, D.G. Sankar. Two simple and sensitive spectrophotometric methods developed for determination of ambroxol using the reagents 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazine (MBTH) and ferric chloride (FeCl<sub>3</sub>) and potassium ferricyanide [K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] for bulk samples and pharmaceutical preparations // Indian Journal of Pharmacy Sciences. – 1998. – July-August – P. 249-251.

УДК 582.734:547.973

Е. В. Дегис, магистрант; Н. С. Михасев, студ.;  
А. Д. Урбанович, студ.; О. С. Игнатовец, доц., канд. биол. наук  
(БГТУ, г. Минск)

### **УСЛОВИЯ ЭКСТРАКЦИИ АНТОЦИАНОВ ПЛОДОВ АРОНИИ ЧЕРНОПЛОДНОЙ (*ARONIA MELANOCARPA*)**

Арония черноплодная (лат. *Aronia melanocarpa*) – плодовое дерево или кустарник, вид рода Арония семейства Розовые. Арония черноплодная это растение, плоды которого являются лекарственным сырьем, и в то же время достаточно активно используется в пищевой промышленности как в качестве вкусовых добавок, так и самостоятельно.

Плоды *A. melanocarpa* богаты различными питательными веществами, среди которых полифенолы занимают первое место по содержанию. Плоды аронии содержат до 9% сахаров, витамины и органические кислоты, антоцианы, флаваноиды и т. д.

Исследования показали, что плоды *Aronia melanocarpa* содержат фенольные соединения, включая процианидины, антоцианы, тритерпеноиды, фенольные кислоты и их аналоги. Эти ягоды также продуцируют несколько новых соединений, содержащих сплавленное флаванолкумарин-фенольное звено и обладающих активностью по удалению гидроксильных радикалов и индуцирующей хинонредуктазу активностью. Высокие концентрации этих биологически активных соединений представляют потенциал для открытия полезных терапевтических средств из этой части растения [1].

Антоцианы – это класс природных соединений, относящихся к группе флавоноидов, являются природными фитохимическими соединениями, которые придают яркие цвета растениям.

Структура антоцианов представляет собой сложную молекулярную систему, состоящую из агликонного фрагмента, сахарозного остатка и различных заместителей. Агликонный фрагмент антоцианов называется антоцианидином и представляет собой полициклическую ароматическую систему, содержащую в своей структуре хиноновое кольцо, связанное с двумя фенольными кольцами. Сахарозный остаток, связанный с антоцианидином, может быть глюкозой, галактозой или ксилозой. Химический состав антоцианов аронии черноплодной варьируется в зависимости от многих факторов, включая сорт аронии черноплодной, условия выращивания, степень зрелости плодов и методы извлечения. Также в аронии черноплодной также обнаружены ацилантоцианы и метилантоцианы, которые могут влиять на ее биологическую активность и свойства.

Исследование антоцианов аронии черноплодной является актуальным в свете растущего интереса к природным антиоксидантам и их потенциальной роли в поддержании здоровья человека. Антоцианы, которые являются основными пигментами в аронии черноплодной, обладают мощными антиоксидантными свойствами и имеют потенциал в борьбе с различными заболеваниями, такими как сердечно-сосудистые заболевания, рак, диабет и нейродегенеративные расстройства. Изучение состава и свойств антоцианов аронии черноплодной может привести к разработке новых функциональных продуктов и добавок, которые могут быть использованы для улучшения здоровья и профилактики различных заболеваний [2].

Целью данной работы является определение условий процесса экстракции для максимального выделения антоцианов из плодов аронии черноплодной. Объект исследования – замороженные плоды аронии



черноплодной, культивируемые в центральной агроклиматической зоне Республики Беларусь (Минская область).

Для подбора оптимальных параметров экстракции проводили серии экспериментов с варьированием концентрации этилового спирта, температуры, продолжительности экстракции. При изучении влияния первого параметра (концентрации этилового спирта) экстракцию проводили в следующих условиях: температура – 40 °С, продолжительность – 30 мин, отношение массы сырья к объему экстрагента – 1 : 40. После экстракции реакционную смесь охлаждали и фильтровали через бумажный фильтр. В каждой последующей серии экстрагирование сырья проводили при оптимальном значении изучаемого параметра. В точках эксперимента выполняли по три параллельных опыта и использовали точную навеску сырья. Определение суммарного содержания антоцианов в извлечениях проводили методом рН-дифференциальной спектрофотометрии.

Массовую концентрацию (массовую долю) суммы антоцианинов в пересчете на цианидин-3-глюкозид в соковой продукции определяют на основе изменения поглощения света с длиной волны 510 нм при изменении кислотности растворов соковой продукции от 1 до 4,4 ед. рН [3].

#### 1. Влияние концентрации этилового спирта на выход антоцианов.

Изучено влияние концентрации этилового спирта на выход антоцианов из плодов аронии черноплодной. Для экстракции применяли дистиллированную воду и 20–96 %-ный водный раствор этилового спирта, отношение массы сырья к объему экстрагента составляло 1 : 40. Экстракцию проводили при 40 °С, в течение 30 мин. Результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Влияние концентрации спирта на выход антоцианов**

Концентрация спирта, %	Выход антоцианов, мг на 100 г
0	291,2
20	504,9
40	518,3
50	542,4
60	531,5
70	614,2
<b>80</b>	<b>664,7</b>
96	590,1

Из таблицы 1 видно, что при экстрагировании плодов аронии черноплодной 80 %-ным этиловым спиртом достигается наиболее высокий выход антоцианов. Поэтому на следующих этапах исследования исполь-

зовали концентрацию спирта 80 %.

## 2. Влияние температуры на выход антоцианов.

Экстракцию сырья на данном этапе проводили 80 %-ным этиловым спиртом в течение 30 мин, отношение массы сырья к объему экстрагента составляло 1 : 40. Температуру изменяли от 30 °С до температуры кипения 80 %-ного этанола (~79 °С). Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Влияние температуры на выход антоцианов**

Температура, °С	Выход антоцианов, мг на 100 г
30	601,2
40	664,7
<b>50</b>	<b>703,3</b>
60	670,1
70	606,5
79	561,1

С ростом температуры выход антоцианов увеличивался и достигал максимума при 50 °С, после чего наблюдалось его снижение.

В последующих этапах исследования использовали концентрации спирта 80 % и температуру экстракции 50 °С.

## 3. Влияние продолжительности экстракции на выход антоцианов.

Экстракцию проводили в течение 20–110 мин 80 %-ным этиловым спиртом при 50 °С. Отношение массы сырья к объему экстрагента составляло 1 : 40. Результаты влияния продолжительности процесса экстракции на выход антоцианов представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Влияние продолжительности экстракции на выход антоцианов из плодов аронии черноплодной**

Продолжительность экстракции, мин	Выход антоцианов, мг на 100 г
20	681,3
30	703,3
40	710,6
50	722,6
60	729,4
70	760,0
<b>80</b>	<b>773,7</b>
90	755,0
100	745,9
110	662,4

Максимальный выход антоцианов на данном этапе исследования наблюдается при продолжительности экстракции 80 мин.

Установлено, что максимальный выход антоцианов из плодов аронии черноплодной, который составляет более 770 мг на 100 грамм сырья достигается при следующих параметрах процесса экстракции: экстрагент – 80 %-ный этиловый спирт, температура – 50 °С, продолжительность 80 минут.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Composition and antioxidant activity of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* extracted using an ultrasonic-microwave-assisted natural deep-eutectic solvent extraction method / S. Lin [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2022. – Vol. 89.

2. Potential Benefits of Black Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) Fruits and Their Constituents in Improving Human Health / Y. Rean [et al.] // *Molecules*. – 2022. – Vol. 27, no 7823.

3. Продукция соковая. Методы определения антоцианов. ГОСТ 32709–2014. – Введ. 01.01.16. – Москва: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2014. – 20 с.

УДК 676.044.017.44:665.947.2

Т. В. Чернышева, ст. науч. сотр.;  
Н. В. Черная, проф., д-р техн. наук;  
Н. А. Герман, ст. препод., канд. техн. наук;  
С. А. Гордейко, доц., канд. техн. наук;  
С. А. Дашкевич, маг., М. Г. Кривоблоцкая, стажер мл. науч. сотр.  
(БГТУ, г. Минск)

#### **РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВИДОВ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ НА БУМАГУ И КАРТОН**

Исследование 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.)

Модифицированные канифольные продукты (МКП) и полученные на их основе канифольные эмульсии (КЭ) относятся к перспективным видам проклеивающих веществ. Они в отличие от дорогостоящих импортных синтетических (различных видов димеров алкилкетенов) являются универсальными, поскольку способны проявлять свою эффективность в волокнистых суспензиях, содержащих не только первичные (целлюлозные) волокна, но вторичные (макулатурные).

Получение МКП основано на химическом взаимодействии смоляных кислот канифоли (таловой и живичной) с модифицирующими веществами. Импортные МКП (например, марки ТМ) содержат смоляные кислоты, модифицированные моноэтилцелозольмалеинатом.

Разработанные МКП содержат новые модифицирующие вещества, представляющие собой моноэфир или диэфир малеинового ангидрида (МА) и высших жирных спиртов (ВЖС). Предварительно проведенное исследование показало, что перспективными видами ВЖС являются фракции С10–С18 и С12–С14. Получение новых видов модифицирующих веществ основано на химическом взаимодействии МА и ВЖС. Условия протекающей реакции этерификации влияют на структуру и физико-химические свойства образующихся модифицирующих веществ – моноэфиров и диэфиров. Основными управляемыми параметрами этой реакции являются вид используемого ВЖС, мольное соотношение МА : ВЖС, температура и продолжительность химического взаимодействия компонентов, присутствующих в реакционной смеси.

Эффективность применения МКП в технологии бумаги и картона основана на электростатическом взаимодействии положительно заряженных проклеивающих комплексов с отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) целлюлозных волокон или электронеутральной поверхностью макулатурных волокон. Образованию проклеивающих комплексов, представляющих собой резинаты алюминия, способствует присутствие в бумажной массе электролита, в качестве которого традиционно применяют сульфат или полиоксихлорид алюминия, алюмо-калиевые или алюмо-аммонийные квасцы. Катионы и анионы электролита участвуют в коллоидно-химических взаимодействиях с частицами дисперсной фазы МКП. Соотношение МКП : электролит

влияет на степень агрегирования коагулюмов, структуру, дисперсность и электрокинетический потенциал образовавшихся коагулятов, представляющих собой проклеивающие комплексы, и, следовательно, на гидрофобизирующее действие разработанных МКП на бумагу и картон.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о влиянии новых видов модифицирующих веществ на гидрофобизирующие свойства МКП обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

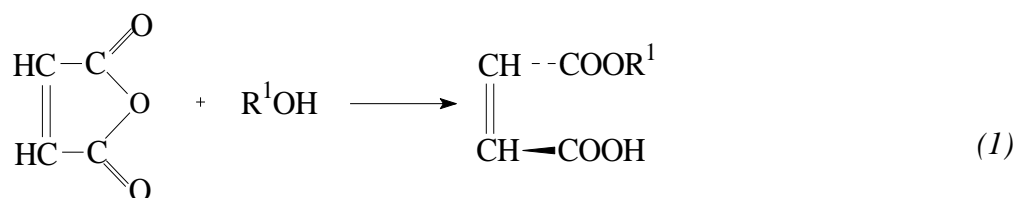
Цель исследования – изучение влияния условий получения новых видов модифицирующих веществ (в виде моноэфиров и диэфиров МА и ВЖС) на их структуру, физико-химические свойства и гидрофобизирующее действие МКП на бумагу и картон.

Объектами исследования являлись образцы моноэфиров и диэфиров МА и ВЖС, отличающиеся структурой и физико-химическими свойствами за счет управления процессом этерификации, и полученные с их использованием новые виды МКП и проклеенные образцы бумаги и картона. Предметом исследования являлся процесс этерификации при изменении расходных и режимных параметров его осуществления.

В лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины процесс этерификации проводили с использованием двух видов ВЖС (фракций  $C_{10}-C_{18}$  и  $C_{12}-C_{14}$ ) при изменении мольного соотношения МА : ВЖС от 0,9 : 1,0 до 1,0 : 2,0 и 1,1 : 1,0, увеличении температуры реакционной смеси от 95 до 160 °С и продолжительности химического взаимодействия присутствующих компонентов от 90 до 140 мин.

Для достижения поставленной цели исследование проводили в три этапа. На первом этапе получали новые виды модифицирующих веществ (моноэфиры и диэфиры МА и ВЖС) и определяли их физико-химические свойства (кислотные и эфирные числа, а также плотность). На втором этапе осуществляли сначала модифицирование смоляных кислот, присутствующих в талловой канифоли, а затем – проводили стадии нейтрализации свободных смоляных кислот и стабилизации частиц дисперсной фазы полученных МКП. На третьем этапе исследовали гидрофобизирующее действие МКП, отличающихся видом и содержанием присутствующих модифицирующих веществ, на бумагу и картон.

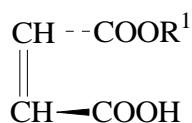
Моноэфиры (1) и диэфиры (2) МА и ВЖС (использовали фракции  $C_{10}-C_{18}$  и  $C_{12}-C_{14}$ , имеющие общую рациональную формулу  $R^1OH$ ) получали по реакциям нижеприведенным реакциям



МА

ВЖС

Моноэфир

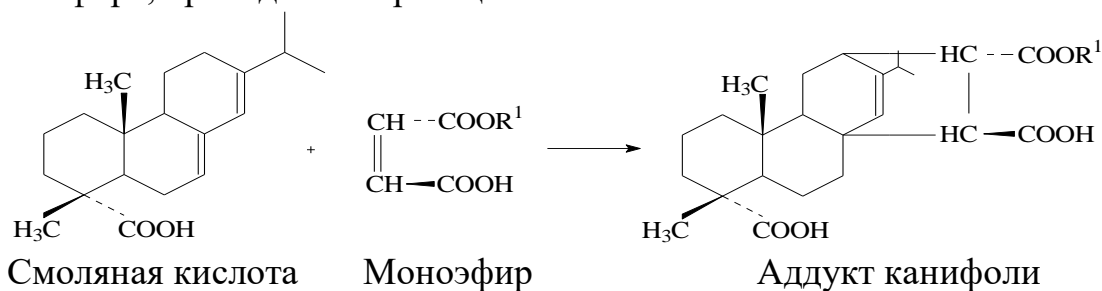


Моноэфир

ВЖС

Диэфир

Модифицирование смоляных кислот с использованием, например, моноэфира, проводили по реакции



После нейтрализации (полной или частичной) смоляных кислот, присутствующих в аддукте канифоли, получали новые виды нейтральных и высокосмоляных МКП, предназначенных для проклейки волокнистых суспензий в кислой (рН 4,8–5,2) и нейтрально-слабощелочной (рН 6,5–7,5) средах соответственно.

Установлено, что новые виды модифицирующих веществ, представляющих собой моноэфиры и диэфиры МА и ВЖС, отличались условиями получения (мольное соотношение МА : ВЖС увеличивали от 0,9 : 1,0 до 1,0 : 2,0 и 1,1 : 1,0, температуру реакционной смеси повышали от 95 до 160 °С и продолжительность реакции этерификации изменяли от 90 до 140 мин) и, следовательно, физико-химическими свойствами. Моноэфиры имели кислотные числа в диапазоне 147–204 мг КОН/г, а диэфиры – 65–89 мг КОН/г. Эфирные числа составляли, мг КОН/г: 129–210 для моноэфиров и 143–204 для диэфиров. Плотность моноэфиров и диэфиров находилась в диапазонах 0,924–0,985 и 0,886–0,910 г/см<sup>3</sup> соответственно. Гидрофобизирующие свойства разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных) сравнивали с импортным аналогом ТМ (нейтрального МКП).

Получено, что образцы бумаги и картона, содержащие первичные (целлюлозные) или вторичные (макулатурные) волокна, отличались улучшенной впитываемостью при одностороннем смачивании (ВПИТ, г/м<sup>2</sup>). При этом применение разработанных МКП вместо импортного аналога ТМ позволяло улучшить гидрофобность образцов бумаги и картона независимо от вида используемого волокнистого полуфабриката. Установлено, что ВПИТ уменьшается от 35 до 10–23 г/м<sup>2</sup> при использовании нейтральных МКП в целлюлозных суспензиях и от 40 до 23–27 г/м<sup>2</sup> при применении в макулатурных суспензиях. Положительный гидрофобизирующий эффект усиливается при замене нейтральных МКП на высокосмоляные и смещении процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из кислой среды (рН 4,8–5,2) в нейтрально-слабощелочную (рН 6,5–7,5). Значения ВПИТ дополнительно уменьшаются на 4–9 г/м<sup>2</sup>, что свидетельствует об улучшении гидрофобизирующих свойств разработанных МКП.

Таким образом, разработанные новые виды вещества, представляющие собой моноэфиры и диэфиры малеинового ангидрида и высших жирных спиртов и введенные в структуру смоляных кислот, способствуют улучшению гидрофобизирующего действия модифицированных канифольных продуктов на бумагу и картон.

УДК 676.044.017.44:665.947.2

Н. В. Черная, проф., д-р техн. наук;  
Т. В. Чернышева, ст. науч. сотр.;  
Н. А. Герман, ст. препод., канд. техн. наук;  
С. А. Гордейко, доц., канд. техн. наук;  
С. А. Дашкевич, маг., М. Г. Кривоблоцкая, стажер мл. науч. сотр.  
(БГТУ, г. Минск)

### **ВЛИЯНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ВЫСОКОСМОЛЯНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ НА ГИДРОФОБНОСТЬ И ПРОЧНОСТЬ БУМАГИ И КАРТОНА**

Клееные виды бумаги и картона относятся к композиционным материалам. Их качество (в особенности гидрофобность и прочность) влияют на область применения. Она значительно расширяется в тех случаях, когда бумага и картон обладают улучшенным комплексом свойств, среди которых наиболее важными являются гидрофобность и прочность [1, 2].

Особое значение имеют виды и свойства применяемых модифицированных канифольных продуктов (МКП).

Применение известных импортных МКП, к числу которых относятся нейтральные продукты ТМ, ЖМ, Sacocell-309 и Мерзайз, основано на проклейке волокнистых суспензий в кислой среде (рН 4,8–5,2) в присутствии избыточного количества электролита. Соотношение нейтральный МКП : электролит составляет 1 : 3 для целлюлозных суспензий и возрастает до 1 : 5 для макулатурных. Процесс проклейки в режиме гомотоагуляции. Образовавшиеся электронеутральные проклеивающие комплексы являются крупнодисперсными (размер находится в диапазоне 4500–6500 нм) и не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Кроме того, они отталкивают волокна друг от друга, что препятствует образованию межволоконных связей и приводит к ухудшению прочности бумаги и картона [3].

Существенным недостатком применения известных импортных МКП является то, что замена первичных волокнистых полуфабрикатов (целлюлозы) на вторичные (макулатуры) значительно усложняет технологию бумаги и картона. Это связано с тем, что макулатурные волокна в отличие от целлюлозных являются неоднородными, имеют различный фракционный состав и невысокие бумагообразующие свойства [4]. Поэтому для компенсации потери гидрофобности макулатурных видов бумаги и картона обычно увеличивают содержание нейтральных МКП и электролита, а для компенсации потери прочности – дополнительно применяют дорогостоящие полимерные соединения.

Современные представления о процессах гидрофобизации и упрочнения бумаги и картона свидетельствуют о том, что эти процессы являются конкурирующими. Подтверждением этого является тот факт, что повышение гидрофобности бумаги и картона сопровождается снижением их прочности. Эти трудности отрицательно отражаются на технологии бумаги и картона и требуют реализации дополнительных технологических решений.

Нерешенной актуальной проблемой является проблема повышения эффективности гидрофобизирующего действия МКП на бумагу и картон при одновременном сохранении первоначальной прочности полученной продукции. Одним из перспективных способов решения этой проблемы является, по нашему мнению, смещение процесса проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) из традиционного режима гомотоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции. Бумажная масса представляет собой дисперсную систему, в которой дисперсной фазой являются волокна и расположенные на ее поверхности



мелкодисперсные положительно заряженные проклеивающие комплексы, а дисперсионной средой – вода. Повышению положительного эффекта способствует снижение кислотности бумажной массы и повышение ее рН от 4,8–5,2 до 6,5–7,5.

Цель работы – исследование гидрофобизирующих свойств разработанных нейтральных и высокосмоляных МКП и установление зависимости влияния состава проклеенных бумажных масс (целлюлозных и макулатурных) на прочность образцов бумаги и элементарных слоев картона. Объектами исследования являлись образцы бумаги и картона, отличающиеся композиционным составом по волокну и содержащие разработанные МКП (нейтральные и высокосмоляные) и импортный аналог ТМ. Предметом исследования являлся процесс проклейки бумажных масс и его влияние на гидрофобность и прочность бумаги и картона.

Установлено, что разработанные нейтральные и высокосмоляные МКП отличались от импортного аналога ТМ технологией получения, что позволило улучшить физико-химические свойства синтезированных новых пастообразных продуктов, а также уменьшить размер частиц дисперсной фазы от 190 до 180 нм и увеличить их электрокинетический потенциал от – 70 до –25 мВ, а также повысить агрегативную устойчивость полученных на их основе канифольных эмульсий в 3–4 раза. Модифицирующими веществами являлись разные соединения: для разработанных МКП – моноэфиры малеинового ангидрида (МА) и высших жирных спиртов (ВЖС) фракции С10–С18, а для ТМ – моноэтилцеллозольвмалеинат. Технология получения разработанных МКП основана на последовательном осуществлении процессов этерификации (получение моноэфиров МА и ВЖС), модифицирования смоляных кислот канифоли (талловой или живичной), нейтрализации (полной или частичной) присутствующих карбоксильных групп и стабилизации частиц дисперсной фазы с использованием казеината аммония.

Волокнистые суспензии получали традиционным способом путем последовательного осуществления процессов диспергирования (стадия роспуска) и фибриллирования (стадия размола) двух видов волокнистых полуфабрикатов: 1) первичных – целлюлозы (ГОСТ 9571-89); 2) вторичных – макулатуры (ГОСТ 10700-89).

В отобранные пробы размолотых 1 %-ных волокнистых суспензий, имеющих степень помола 40 °ШР, последовательно вводили конкретный вид приготовленной 1 %-ной канифольной эмульсии, полученной разведением водой разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных), и 1 %-ные растворы электролита (сульфата алюминия (ГОСТ 12966-85)).

Исследования проводили с использованием синтезированных 6 образцов МКП (3 – нейтральных; 3 – высокосмоляных). Содержание МКП в бумажных массах являлось постоянным и составляло 1 % от абсолютно сухого волокна. Соотношение МКП : электролит составляло 1 : 2 и 1 : 1 при использовании разработанных нейтральных и высокосмоляных МКП соответственно, что в 1,5–3,0 раза меньше, чем при использовании импортного аналога (нейтрального ТМ) для проклейки целлюлозных суспензий и в 2,5 : 5,0 раз меньше для макулатурных суспензий. Бумажные массы имели кислую среду (рН 4,8–5,2), нейтральную (рН 6,5–7,2) или слабощелочную (рН 7,3–7,5).

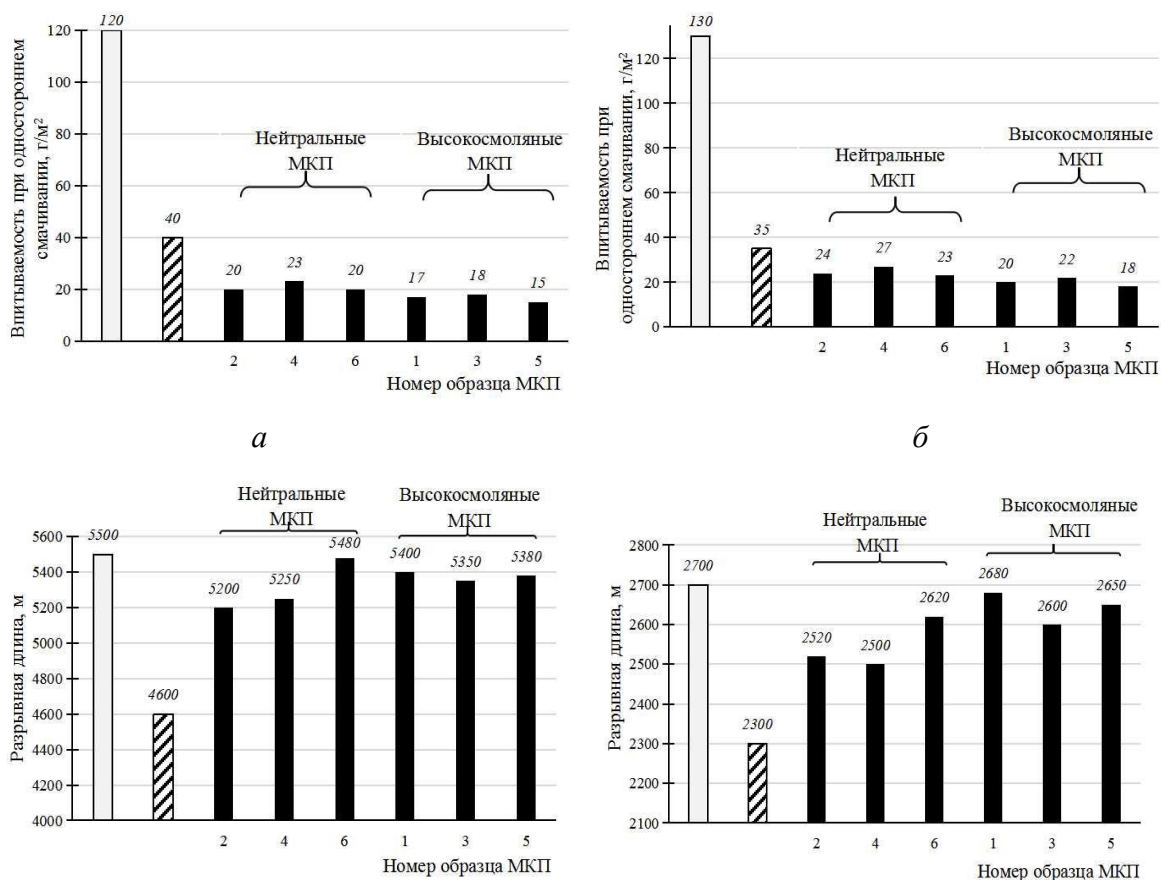
Гидрофобизирующее действие разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных) на образцы бумаги (46 г/м<sup>2</sup>) и элементарные слои картона (46 г/м<sup>2</sup>) оценивали по стандартному показателю – впитываемость при одностороннем смачивании (ГОСТ 12605-97), а прочность – разрывной длиной (ГОСТ ИСО 1924-1-96).

Образцами сравнения являлись образцы бумаги (46 г/м<sup>2</sup>) и элементарные слои картона (46 г/м<sup>2</sup>), проклеенные импортным аналогом ТМ в кислой среде (рН 4,8–5,2). Его содержание в бумажной массе являлось постоянным и составляло 1 % от абсолютно сухого волокна. Соотношение ТМ : электролит составляло 1 : 3 и 1 : 5 для целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно. Результаты исследования представлены на рис. 1.

Непроклеенные образцы бумаги и элементарные слои картона имеют высокую впитываемость при одностороннем смачивании, достигающую 120 и 130 г/м<sup>2</sup> при использовании целлюлозных (рис. 1, а) и макулатурных (рис. 1, б) суспензий соответственно.

Получено (рис. 1, а и б), что гидрофобизирующее действие разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных) на образцы бумаги и элементарные слои картона превышает свойства импортного аналога ТМ. Об этом свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании от 40 до 15–23 г/м<sup>2</sup> (в 1,7–2,7 раза) при использовании целлюлозных суспензий (а) и от 35 до 18–27 г/м<sup>2</sup> (в 1,3–1,9 раза) при применении макулатурных суспензий (б).

Установлено, что гидрофобизирующие свойства разработанных высокосмоляных МКП превосходят нейтральные на 30–40 %. Об этом свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании от 20–23 до 15–18 г/м<sup>2</sup> при использовании целлюлозных суспензий (а) и от 23–27 до 18–22 г/м<sup>2</sup> при применении макулатурных суспензий (б).



*а* и *в* – целлюлозные суспензии; *б* и *г* – макулатурные суспензии;  
 □ – исходные образцы бумаги (без МКП) □ – применение импортного аналога ТМ;  
 образцы 1–6 – использование разработанных МКП

**Рисунок 1 – Гидрофобность (*а* и *б*) и прочность (*в* и *г*) образцов бумаги и элементарных слоев картона в зависимости от состава бумажных масс**

Повышение гидрофобности образцов бумаги и картона за счет замены импортного аналога ТМ на разработанные МКП можно объяснить смещением процесса канифольной проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Следствием этого является, как видно из микрофотографий бумажных масс, представленных на рис. 2, снижение размеров проклеивающих комплексов от 4500–6000 до 180–200 нм, а также улучшение распределения и повышение прочности фиксации их на поверхности волокон.

Установлено (рис. 1, *в* и *г*), что прочность образцов бумаги и элементарных слоев картона, проклеенных разработанными нейтральными и высокомолекулярными МКП в режиме гетероадагуляции,

максимально приближается к первоначальной прочности исследуемых образцов, полученных не только из целлюлозных суспензий (в), но и макулатурных (з).



М

*a*



800

НМ

**Рисунок 2 – Микрофотографии бумажных масс, проклеенных в режимах гетероадагуляции (а) и гомокоагуляции (б)**

Исходные (непроклеенные) образцы бумаги и элементарные слои картона, изготовленные из целлюлозных и макулатурных суспензий, имеют разрывную длину 5500 и 2700 м соответственно.

Использование импортного аналога ТМ и осуществление процесса проклейки бумажных масс в режиме гомокоагуляции, приводит к снижению разрывной длины исследуемых образцов от 5500 до 4600 м (на 16,4 %), изготовленных из целлюлозных суспензий, и от 2700 до 2300 м (на 14,9 %), полученных из макулатурных суспензий.

Применение разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных) и одновременное смещение процесса канифольной проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции позволяют повысить разрывную длину исследуемых образцов от 4600 до 5200–5480 м (на 13,0–19,1 %) при использовании целлюлозных суспензий (рис. 1, в) и от 2300 до 2500–2680 м (на 8,7–16,5 %) при применении макулатурных суспензий (рис. 1г).

Установлено, что замена импортного аналога ТМ на разработанные нейтральные МКП способствует повышению разрывной длины исследуемых образцов от 4600 до 5200–5480 м (на 13,0–19,1 %) при использовании целлюлозных суспензий и от 2300 до 2500–2620 м (на 8,7–13,9%) при применении макулатурных суспензий.

При этом процесс канифольной проклейки протекает в кислой среде (рН 4,8–5,2).

Эффективность процесса проклейки бумажных масс возрастает за счет перевода рН из кислой области в нейтральную (рН 6,5–7,2) и сла-

бощелочную (рН 7,3–7,5). Этому способствует применение разработанных высокосмоляных МКП. Прочность исследуемых образцов максимально приближается к первоначальной (без МКП).

Таким образом, эффективность применения разработанных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов превосходит импортный аналог ТМ. Этому способствует смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

При этом улучшенная гидрофобность бумаги и картона (впитываемость при одностороннем смачивании) позволяет уменьшить расход разработанных канифольных продуктов на 30–40 %, а высокая их прочность (разрывная длина) – исключить необходимость дополнительного применения упрочняющих веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Особенности структуры и свойства проклеивающих комплексов при гидрофобизации бумаги и картона нейтральными и высокосмоляными канифольными эмульсиями / Черная Н. В. [и др.] // Труды БГТУ. 2022. № 2. С. 79–93.

2. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц / Черная Н. В. [и др.] // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.

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

4. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах / Черная Н. В. [и др.] // Труды БГТУ. 2023. № 1. С. 36–64.

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

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КАРБАМИДОГЛИОКСАЛЕВЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

Древесные композиционные материалы (древесностружечные плиты (ДСП), плиты OSB, фанера, древесные пластики), а также бумага находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. При их производстве применяют клеящие вещества. В качестве клеящего вещества применяют, главным образом, карбамидоформальдегидные и меламиноформальдегидные олигомеры (смолы). При использовании карбамидо- и меламиноформальдегидных смол произведенная продукция всегда содержит определенное количество свободного формальдегида – высокотоксичного соединения 2 класса опасности. Требования по снижению токсичности древесных композиционных материалов постоянно ужесточаются.

Так в настоящее время запрещено производить плитные материалы с эмиссией формальдегида выше класса Е 1 (не более 8 мг формальдегида на 100 г изделия). Ведутся активные научные работы и технологические мероприятия для производства продукции класса Е 0,5 (выделение формальдегида не более 5 мг на 100 г изделия). В ближайшей перспективе ожидается введение требований по снижению эмиссии формальдегида до 3 мг на 100 г изделия. Существующие технологии производства и использования формальдегидных смол не способны обеспечить такие требования.

В основе синтеза карбамидо- и меламиноформальдегидных связующих лежит реакция синтеза метилольных производных карбамида или меламина и их последующей конденсации. Реакция синтеза метилольных производных является многостадийной и протекает в несколько последовательно-параллельных стадий, протекающих одновременно. Все приведенные реакции являются обратимыми и имеют константы реакций от 20 до 1000 с<sup>-1</sup>.

Обратимость реакций синтеза и конденсации карбамидоформальдегидных олигомеров приводит к тому, что смолы всегда содержат определенное количество свободного формальдегида. Кроме того, в процессе эксплуатации изделий, изготовленных с использованием карбамидо- и

меламиноформальдегидных связующих, будет происходить постепенное разрушение связующих и освобождение формальдегида. Этот процесс усиливается в условиях повышенной влажности и температуры, то есть в реальных условиях эксплуатации мебели на кухне и в ванной комнате.

В настоящее время предложено большое количество модификаторов карбамидо- и меламиноформальдегидных смол. В качестве таких модификаторов предложены многоатомные и одноатомные спирты, лигносульфонаты, производные целлюлозы, амины, одно- и многоатомные фенолы, ряд полимеров, а также минеральные вещества: кремнегель, оксиды алюминия, фосфаты цинка, алюминия, кизельгур и другие. Названные модификаторы и акцепторы в определенной степени улучшают свойства смол, однако не решают проблему эмиссии формальдегида принципиально, так как химизм реакций синтеза связующих и обратимость реакций синтеза остаются.

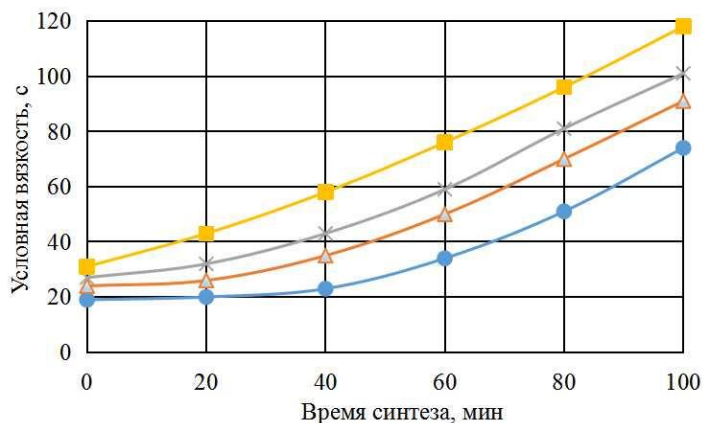
Решить проблему производства нетоксичных изделий, не содержащих формальдегида и имеющих хорошие прочностные, экологические и эстетические показатели можно путем применения новых видов клеящих смол, в частности карбамидоглиоксальных. При их синтезе вместо формальдегида используется глиоксаль (щавелевый альдегид). В отличие от формальдегида, глиоксаль является мало летучим, низкотоксичным соединением 3 класса опасности. По реакционной способности глиоксаль близок к формальдегиду и способен к образованию олигомеров, обладающих клеящими свойствами. Исходным сырьем для получения глиоксаля служит этиленгликоль – крупнотоннажный продукт нефтехимического синтеза. В настоящее время производство глиоксаля активно развивается. Крупные промышленные предприятия по его получению построены в Китайской Народной Республике, Российской Федерации, Германии и ряде других стран.

Получение новых продуктов на основе карбамидоглиоксальных олигомеров представляет научный и практический интерес в области развития лесохимии и деревообработки.

В тоже время карбамидоглиоксальные смолы имеют недостаточно высокие показатели по термо- и водостойкости. Улучшить эти показатели можно путем модификации карбамидоглиоксальных связующих. В качестве модификаторов нами были использованы резорцин, дифенилпропан (диан), меламин и фурфуроловый спирт.

На рисунке 1 показано изменение вязкости модифицированных смол при использовании резорцина в качестве модификатора.

Из рисунка 1 хорошо видно, что при использовании резорцина вязкость модифицированных смол возрастает. Таким образом, можно заключить, что при использовании в качестве модификатора резорцина синтез целесообразно вести в течение не более 60–70 мин.



**Рисунок 1 – Изменение вязкости модифицированных смол в процессе синтеза при различной дозировке резорцина**

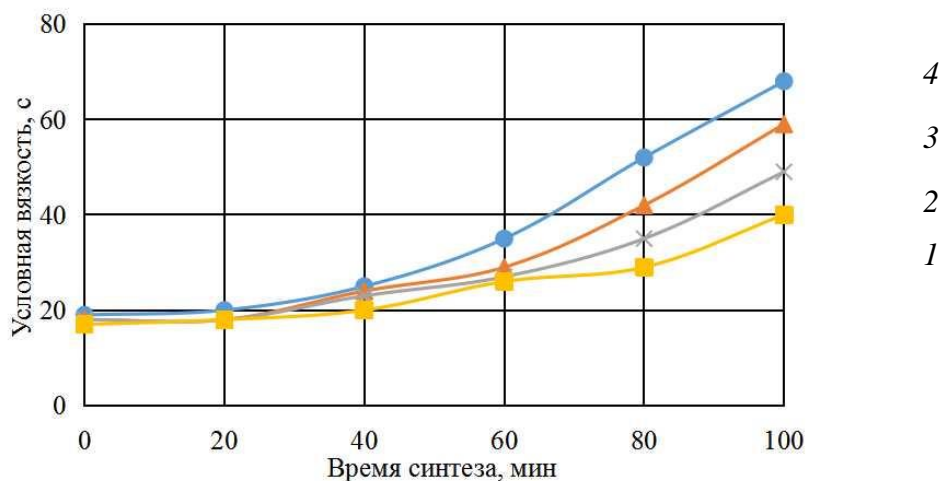
Аналогичные зависимости наблюдаются при использовании в качестве модификаторов карбаминоглиоксалевых смол диана и меламина. При проведении синтезов модифицированных связующих добавка как диана, так и меламина приводила к увеличению вязкости смол. Одновременно несколько снижался срок хранения модифицированных смол.

Иная закономерность наблюдается при использовании в качестве модификатора фурфурилового спирта.

Фурфуриловый спирт является гетероциклическим соединением, имеющим одну метилольную группу, обладающую высокой реакционной способностью. Кроме того, фурфуриловый спирт очень хорошо растворяется как в воде, так и во многих органических жидкостях, что в значительной степени является универсальным свойством. Фурфуриловый спирт можно вводить как в начале синтеза олигомеров, так и для разбавления готовых смол.

На рисунке 2 показано изменение вязкости карбаминоглиоксалевых смол в процессе синтеза при их модификации фурфуриловым спиртом. Из данных приведенных на рисунке 2 следует, что добавка фурфурилового спирта приводит к снижению вязкости модифицированных смол. При этом, чем больше дозировка фурфурилового спирта, тем ниже вязкость модифицированных смол. В этом отношении фурфуриловый спирт отличается от изученных ранее модификаторов: резорцина, диана и меламина.





1 – добавке фурфурилового спирта 15 %; 2 – при добавке 10 %;  
3 – при добавке 5 %; 4 – без добавок

**Рисунок 2 – Изменение вязкости КГС при модификации фурфуроловым спиртом**

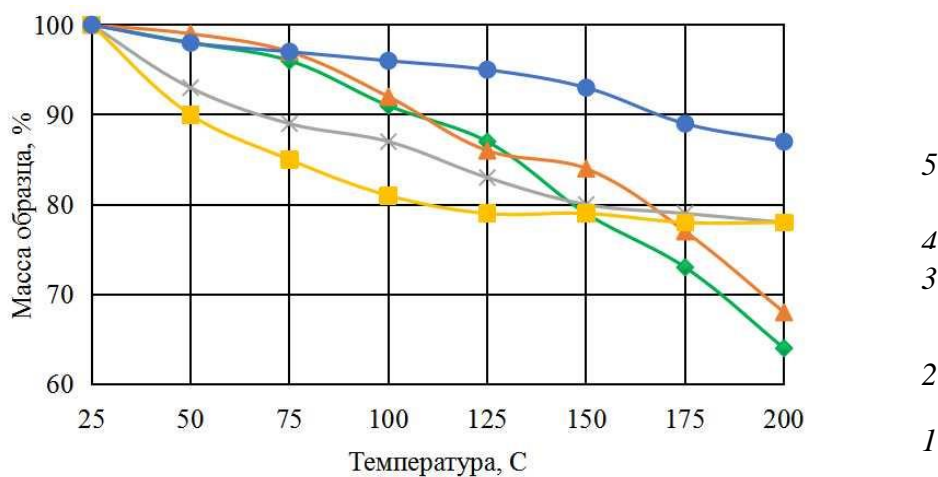
Из данных приведенных на рисунке 2 следует, что добавка фурфурилового спирта приводит к снижению вязкости модифицированных смол. При этом, чем больше дозировка фурфурилового спирта, тем ниже вязкость модифицированных смол. В этом отношении фурфуроловый спирт отличается от изученных ранее модификаторов: резорцина, диана и меламина. Положительное действие фурфурилового спирта проявляется также в том, что он увеличивает срок хранения модифицированных смол. Особенно заметен этот эффект при дозировке фурфурилового спирта 15 % и более.

В ряде отраслей промышленности важное значение имеет термостойкость клеев и связующих. В процессе нагрева клеев происходит их термическая деструкция, которая сопровождается уменьшением массы

На рисунке 3 показано изменение массы высушенных образцов модифицированных клеев при нагревании в течение 1 часа.

При нагреве до температуры 100° С немодифицированная карбамидоглиоксалева смола уменьшается в массе на 9,5 %, смола модифицированная резорцином – 11,4 %, модифицированная дианом – 12,3 %, модифицированная меламинам – 8,7 %, фурфуроловым спиртом – 4,7 %. Указанное уменьшение массы связано с протеканием реакции поликонденсации. При дальнейшем нагревании продолжается поликонденсация смол. В диапазоне температуры 100–150 оС наиболее сильное уменьшение массы наблюдается у немодифицированной смолы. Несколько меньше снижение массы у смолы, модифицированной резорцином и ди-

аном. При этом масса уменьшается на 18–20 %. Несколько меньше уменьшение массы у смолы, модифицированной меламинам, оно составляет 16,7 %. У смолы, модифицированной фурфуроловым спиртом, уменьшение массы составляет 8,4 %.



1 – исходная смола; 2 – смола модифицированная меламинам; 3 – смола модифицированная дианом; 4 – смола модифицированная резорцином; 5 – смола модифицированная фурфуроловым спиртом

**Рисунок 3 – Изменение массы образца смолы при нагреве**

При дальнейшем нагреве начинается термическая деструкция образцов. При нагреве до температуры 200 °C немодифицированная карбамидоглиоксалева смола уменьшается в массе на 37,2 %, смола модифицированная резорцином – 32,2 %, модифицированная дианом – 23,3 %, модифицированная меламинам – 22,8 %, фурфуроловым спиртом – 14,7 %.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что карбамидоглиоксалева смола, модифицированная фурфуроловым спиртом, является термостойкой. Немодифицированная смола имеет относительно невысокую термостойкость. Смолы, модифицированные резорцином и дианом, по показателю термостойкости занимают промежуточное значение.

На основе анализа состава модифицированных смол можно полагать, что эти смолы будут пригодны для получения водо- и термостойких материалов: древесных плит, бумаги, литейных стержней, форм и других аналогичных материалов.

А.Ю. Сидоренко, зав. лабораторией, канд. хим. наук;  
 Т.В. Халимонюк, мл. науч. сотр;  
 В.Е. Агабеков, зав. отделом, д-р хим. наук  
 (ИХНМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь);  
 И.В. Ильина, ст. науч. сотр., канд. хим. наук;  
 Н.С. Ли-Жуланов, науч. сотр., канд. хим. наук;  
 К.П. Волчо, д-р хим. наук, гл. науч. сотр.,  
 Н.Ф. Салахутдинов, зав. отделом, д-р хим. наук  
 (НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия)

### ОДНОСТАДИЙНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 4-ГИДРОКСИМЕТИЛ-2-КАРЕНА (ВАЛЬТЕРОЛА) ИЗ 3-КАРЕНА

Одним из путей переработки 3-карена, компонента скипидара, является его реакция с формальдегидом (ФА) в терпеноид 4-гидроксиметил-2-карен (вальтерол), который является душистым веществом, а также платформой для синтеза различных гетероциклических соединений. Традиционный синтез этого соединения (рис. 1) предполагает (i) кипячение исходного терпена в уксусной кислоте и (ii) последующее омыление соответствующего ацетата с выходом целевого продукта около 30,0–35,0 [1].

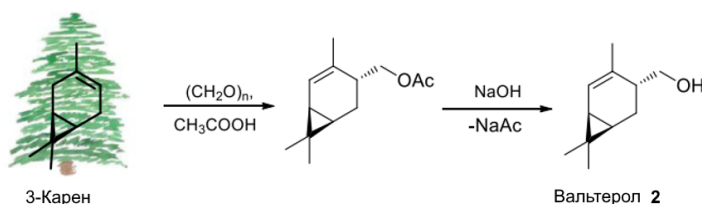


Рисунок 1 – Двухстадийный синтез вальтерола 3-карена

В настоящей работе систематически изучена каталитическая конденсация 3-карена с ФА в уксусной кислоте для одностадийного получения 4-гидроксиметил-2-карена. Установлено, что продуктами такой конденсации 3-карена (1) с формальдегидом (рис. 2) являются *транс*-4-гидроксиметил-2-карен (2), его ацетат (3), а также соединения, которые образуются при присоединении второй молекулы ФА к изобензофурану (4, 5, 6, 7) и структуры 8-оксатрициклодекана (8), а также гидроксипроизводное *транс*-4-гидроксиметил-2-каренацетата (9).

Как гомогенные, так и гетерогенные системы способны катализировать конденсацию 3-карена с ФА в уксусной кислоте при 15°C, однако

относительно низкая селективность по 4-гидроксиметил-2-карену обусловлена его вторичными реакциями ацетилирования, а также присоединения второй молекулы ФА [2].

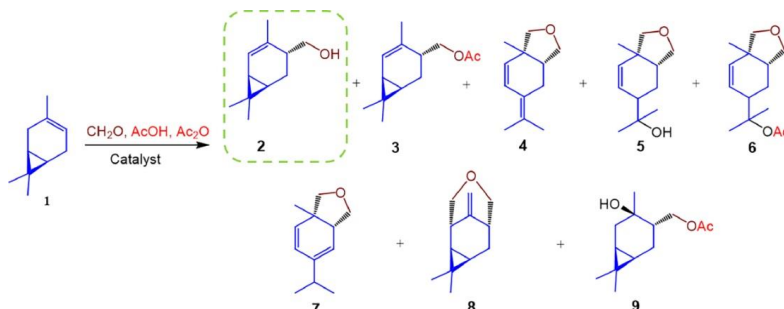


Рисунок 2 – Продукты каталитической конденсации 3-карена с формальдегидом

Показано, что кислоты Льюиса ( $ZnCl_2$  и  $LiClO_4$ ) обуславливают образование изобензофуранов в качестве основных продуктов (до 50,0%), тогда как алюмосиликаты с кислотностью от 45,0 до 104,0 мкмоль/г приводят к низкой конверсии 3-карена (около 30,0%) с ацетилированием образующегося вальтерола. Относительно высокая селективность поэтому терпеноиду наблюдается при использовании  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  и  $H_3PO_4$ , будучи наибольшей (49,6–66,2%) в присутствии последнего катализатора (табл. 1).

Таблица 1 – Селективность в реакции 3-карена<sup>а</sup> с формальдегидом (2 экв.) при 15°С с различными катализаторами

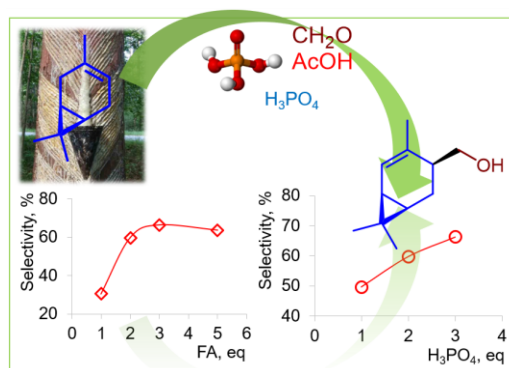
Катализатор	Количество	Время, мин	Селективность, мол.%							
			2	3	4	5	6	7	8	9
-	-	360	Нет реакции							
$LiClO_4$	1.0 экв	360	12,7	16,7	22,1	0,3	7,7	8,1	3,6	2,3
$ZnCl_2$		120	8,3	13,3	29,5	1,5	8,8	8,1	2,1	2,4
$FeCl_3 \cdot 6H_2O^o$		5	47,4	3,2	7,8	3,3	4,7	5,2	4,2	5,8
$H_2SO_4$		10	Продуктов конденсации практически не было							
<i>p</i> -TSA		15	11,4	15,5	13,6	1,1	3,3	4,7	3,5	3,8
$H_3PO_4$	1.0 экв	105	49,6	5,8	1,9	0,4	2,5	0,9	9,1	6,2
	2.0 экв	45	59,7	3,4	1,8	1,2	2,4	0,8	7,4	6,7
	3.0 экв	25	66,2	1,9	1,4	1,0	1,7	0,6	7,0	6,1
HNT-HCl <sup>б</sup>	1.0 г	360	3,5	45,6	9,1	0,5	5,7	4,7	7,7	0,5
HNT-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>г</sup>		360	5,0	44,0	9,4	0,7	5,7	4,6	5,9	0,8
K-10 <sup>д</sup>		360	8,9	38,5	10,6	0,5	5,1	6,3	7,3	1,1
H-Beta-25 <sup>е</sup>		360	23,0	12,2	5,6	1,0	0,8	2,8	6,3	0

При конверсии <sup>а</sup>50%, <sup>б</sup>76%, <sup>в</sup>28%, <sup>г</sup>24%, <sup>д</sup>34%, <sup>е</sup>37%

При использовании эквивалентных количеств ФА или катализатора ( $H_3PO_4$ ) не удалось достичь высокой конверсии 3-карена, при этом селективность по отношению к целевому терпеноиду не превышала 50,0%,

что было связано с недостаточной концентрацией протонированной формы формальдегида ( $^+\text{CH}_2\text{OH}$ ). Введение избытка формальдегида или катализатора в систему приводило к повышению селективности по 4-гидроксиметил-2-карену, которая достигала 66,0% (рис. 3). Температура реакции практически не влияла на выход целевого продукта, в то время как вода незначительно увеличивала его за счет ингибирования его вторичных превращений.

Механизм и пути реакции обсуждены на основании экспериментальных данных, а также расчетов теории функционала плотности, которые четко показывают на то, что дальнейшие реакции 4-гидроксиметил-2-карена с уксусной кислотой и ФА являются термодинамически выгодными, что и приводит к ограниченной селективности. Разработана кинетическая модель реакции, которая адекватно описывает экспериментальные данные [2].



**Рисунок 3 – Зависимость селективности от количества формальдегида и фосфорной кислоты [2] (СС ВУ 4.0)**

Синтез 4-гидроксиметил-2-карена проводили с использованием системы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -AcOH в масштабе до 25 г с селективностью по целевому продукту до 67,0%. Показана возможность рециклинга непрореагировавшего 3-карена. Учитывая значимость вальтерола для парфюмерной и медицинской химии, дальнейшая работа может быть направлена на разработку гетерогенных селективных катализаторов для синтеза этого продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ohloff G., Farnow H., Philipp W. Homologous alcohols of the terpene and sesquiterpene series. X. Synthesis of (+)-3-hydroxymethyl-4-carene / G. Ohloff, H. Farnow, W. Philipp // *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1958, 613, P. 43–55. <https://doi.org/10.1002/jlac.19586130105> (in German).
2. Catalytic condensation of 3-carene with formaldehyde, [A.Yu. Sidorenko et al.] // *Mol. Catal.*, 2024, 552, 113627. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113627>.

## ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ПУПАВКИ БЛАГОРОДНОЙ (*СНАМАЕМЕЛУМ НОВИЛЕ* (L.) ALL)

**Введение.** Флавоноиды – самая распространенная группа биологически активных соединений. Им присуща высокая биологическая активность, обусловленная присутствием в молекуле фенольных гидроксильных и карбонильных групп, которые, подвергаясь различным биохимическим изменениям, принимают участие в ряде физиологических процессов. Флавоноиды оказывают мочегонное, антимикробное, противовоспалительное, противоопухолевое, капилляроукрепляющее действие [1].

Цель работы – выделение и идентификация флавоноидов из цветочной массы пупавки благородной; изучение антимикробного действия экстрактов исследуемого растения.

**Объекты и методы исследования.** Объектом исследования являлись высушенные цветки пупавки благородной ( $w = 9,52\%$ ).

Определение оптимальных значений параметров процесса экстракции флавоноидов описано в работе [2]. Определение суммарного содержания флавоноидов в извлечениях проводили спектрофотометрическим методом, основанном на реакции комплексообразования флавоноидов с хлоридом алюминия [2]. С учетом полученных значений выхода флавоноидов в зависимости от различных параметров процесса экстракции и с целью определения оптимальных применяли статистический метод планирования эксперимента с использованием ортогонального композиционного плана второго порядка. В каждой точке плана проводили по три параллельных опыта. Результаты представлены в виде среднего значения выборки  $\pm$  стандартное отклонение. Для статистической обработки полученных результатов использовали программу Microsoft Office Excel 2016. Антимикробную активность экстрактов исследовали методом диффузии БАВ в агаризованную питательную среду. В качестве тест-микроорганизмов использовали *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и дрожжеподобные грибы – *Candida albicans* из коллекции микроорганизмов кафедры биотехнологии Белорусского государственного технологического университета. Навески сухих экстрактов растворяли в 50 % этиловом спирте для приготовления образцов с концентрациями 5; 10; 25; 50 мг/мл. В засеянных чашках Петри методом Коха суточными культурами микроорганизмов стерильным пробочным сверлом делали лунки диаметром 8 мм. В лунки вносили раствор экстракта пупавки благородной по 50 мкл соответствующей

концентрации. В качестве контроля использовали 50 %-ный этиловый спирт. Эксперимент выполняли в трехкратной повторности. Результаты представлены как среднее значение  $\pm$  полуширина доверительного интервала при  $P = 95 \%$ .

**Результаты и их обсуждение.** Изучено влияние концентрации этилового спирта, температуры, времени экстракции и соотношения объема сырья к массе экстрагента на выход флавоноидов из цветков пупавки благородной. Оптимальные параметры для проведения экстракции - температура  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 40 минут, используя 50 %-ный этиловый спирт в качестве экстрагента при соотношении 1 : 50 массы сырья к объему экстрагента. Для достижения наилучшей эффективности процесса экстракции, был использован статистический метод планирования эксперимента с применением ортогонального композиционного плана второго порядка. Каждая точка плана была исследована путем проведения трех параллельных опытов [2]. Используя статистическую обработку данных, было получено уравнение регрессии в кодированном виде, которое описывает связь между температурой ( $X_1$ ) и продолжительностью ( $X_2$ ) процесса экстракции и выходом флавоноидов из цветочной массы пупавки благородной:

$$Y = 2,366 + 0,153X_1 + 0,198X_2 + 0,046X_1X_2 - 0,235X_1^2 - 0,038X_2^2$$

Для проверки значимости коэффициентов уравнения регрессии, оценки его адекватности и воспроизводимости опытов использовались критерии Кохрена, Стьюдента и Фишера [2]. Из полученных данных сделан вывод, что при температуре в диапазоне  $61\text{--}68 \text{ }^\circ\text{C}$  и при продолжительности экстракции не менее 48 минут, поверхность отклика достигает максимума, что соответствует наибольшему выходу флавоноидов из цветочной массы пупавки благородной ( $>2,6 \%$  от массы абсолютно сухого сырья). Дальнейшее повышение температуры свыше  $68 \text{ }^\circ\text{C}$  нецелесообразно из-за отрицательного влияния на целевые компоненты.

Экспериментально состав фенольных соединений в образце водно-спиртового экстракта пупавки определяли методами тонкослойной (ТСХ) и высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) хроматографии. По совпадению окраски и величины  $R_f$  со стандартными образцами в экстрактах цветочной массы пупавки благородной методом ТСХ были идентифицированы геспиридин, кверцитин, феруловая кислота. Экспериментально методом ВЭЖХ в образце водно-спиртового экстракта пупавки благородной были идентифицированы такие флавоноиды, как малонилированный апигенин О-глюкозид, апигенин, кверцетрин, кверцетин 3-О-глюкозид, лютеолин-7-О-глюкозид, космосиин (апигенин 7-О-глюкозид), лютеолин и феруловая кислота.

Согласно литературным данным [3] известно, что флавоноиды синтезируются растениями в ответ на микробную инфекцию, таким образом, неудивительно, что некоторые исследования *in vitro* установили высокую антимикробную активность данных соединений по отношению к широкому спектру микроорганизмов. Было показано, что несколько флавоноидов, включая апигенин, галангин, флавоновые и флавоноловые гликозиды, изофлавоны, флаваноны и халконы, обладают мощной антибактериальной активностью. Исходя из полученных экспериментально результатов, экстракт из цветочной массы пупавки благородной проявляет антимикробную активность только по отношению к грамположительным бактериям (*B. subtilis*, *S. aureus*) при концентрации более 25 мг/мл. По отношению к грамотрицательным бактериям (*E. coli*, *P. aeruginosa*) и дрожжеподобным грибам (*C. albicans*) антимикробного действия экстрактов не выявлено.

**Заключение.** В результате проведенных исследований определены оптимальные параметры процесса экстракции флавоноидов из цветочной массы пупавки благородной: в качестве экстрагента целесообразно использовать 50 %-ный этиловый спирт, отношение массы сырья к объему экстрагента должно составлять 1 : 50, температура процесса – 60–65 °С и продолжительность – не менее 50 минут. Выполнена оценка антимикробной активности экстрактов из цветочной массы пупавки благородной. Согласно полученным результатам, исследуемые экстракты обладают антимикробным действием по отношению к грамположительным бактериям (*B. subtilis*, *S. aureus*), при этом в качестве антимикробного средства целесообразно использование водно-спиртового экстракта при концентрации от 25 мг/мл.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства флавоноидов и их функции в метаболизме растительной клетки: Сб. научн. трудов / Под ред. Т.В. Букина. - Пущино, 1986. - 127 с.
2. Климович, А. А. Определение оптимальных параметров экстракции флавоноидов из цветочной массы пупавки благородной (*Chamaemelum nobile* (L.) All.) / А.А. Климович, Н.Ю. Адамцевич, О.С. Игнатовец // Вестник фармации. Витебский государственный медицинский университет. – 2023. – Т. 101, №3. – С. 30–38.
3. Shashank, K. Chemistry and Biological Activities of Flavonoids (review) / K. Shashank, K.P. Abhay // Hindawi Publishing Corporation The Scientific World Journal. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–17.



УДК 54.062 + 543

С. В. Черепица, вед. науч. сотр., канд. физ-мат. наук;  
С. Н. Сытова, зав. лабораторией, канд. физ-мат. наук;  
А. Н. Коваленко, ст. науч. сотр.;  
Д. В. Юшкевич, мл. науч. сотр. (НИИ ЯП БГУ, г. Минск);  
Н. И. Заяц, доц., канд. техн. наук;  
С. С. Ветохин, проф., канд. физ-мат. наук (БГТУ, г. Минск);  
М. Ф. Заяц, проф., д-р хим. наук;  
С. М. Лещев, проф., д-р хим. наук (БГУ, г. Минск)

### **ВАЛИДАЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТОДА ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ**

В соответствии с действующими в Республике Беларусь требованиями новые методики должны быть валидированы разработчиком. Валидация должна подтвердить пригодность методики для применения по назначению.

Цель работы – валидация модифицированного метода внутреннего стандарта для определения количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции.

В алкогольной продукции по требованиям ТР ТС 021 нормируется содержание различных токсичных летучих микропримесей. Наиболее распространенными анализируемыми веществами являются следующие девять летучих компонентов: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол и изоамилол.

Основным методом определения токсичных летучих микропримесей является метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Количественный расчет осуществляется или с применением метода внутреннего стандарта, в качестве которого используют вещество заведомо отсутствующее в алкогольной продукции (например, октан-2-ол), или метод внешнего стандарта.

Предложен модифицированный метод внутреннего стандарта для определения количественного содержания летучих микропримесей в алкогольной продукции [1]. Суть модификации состоит в том, что в качестве внутреннего стандарта при газохроматографическом определении используют этанол, который содержится в алкогольной продукции.

С целью валидации аналитических характеристик методики были организованы и проведены экспериментальные исследования в условиях внутрилабораторного эксперимента по требованиям СТБ ISO 5725 (2-4). Экспериментальные исследования проводили на 7-ми специально приготовленных образцах водно-этанольных смесей с массовыми концентрациями летучих веществ от 2 до 5000 мг/л безводного спирта.

Анализ образцов выполнялся на газовом хроматографе Кристалл-5000.1, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм и толщиной пленки неподвижной полярной фазы 1,0 мкм.

Один из приготовленных растворов использовали для расчета градуировочной характеристики  $RRF_i^{Eth}$ , выражающей зависимость отношения площадей пиков  $i$ -го летучего компонента и этанола на хроматограмме от отношения концентраций (мг/л безводного спирта)  $i$ -го летучего компонента и этанола.

Концентрация  $i$ -го летучего компонента в образцах рассчитывалась по формуле:

$$C^i = RRF_i^{Eth} \cdot \rho_{Eth} \cdot \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (A_j^i / A_j^{Eth}),$$

где  $RRF$  – относительный фактор отклика (градуировочная характеристика)  $i$ -го летучего компонента к этанолу;  $A_j^{метанол}$  – величина отклика детектора на  $i$ -ый летучий компонент, полученная в результате  $j$ -го измерения образца, единицы площади пика;  $A_j^{этанол}$  – величина отклика детектора на этанол, полученная в результате  $j$ -го измерения образца, единицы площади пика;  $\rho^{Eth}$  – плотность безводного этанола,  $\rho^{этанол} = 789270$  мг/л;  $M$  – число измерений градуировочного раствора,  $M = 2$ ;  $A_j^i(C)$  – величина отклика детектора на  $i$ -ый летучий компонент.

В таблице приведены результаты определения градуировочного коэффициента, коэффициента детерминации, пределов обнаружения и количественного определения летучих компонентов.

Коэффициент детерминации, характеризующий линейность отклика детектора для всех летучих веществ имел значение больше 0,999.

По полученным результатам был установлен диапазон действия методики: начало диапазона для ацетальдегида 5,0 мг/л безводного спирта, для метанола 16 мг/л безводного спирта, для пропанол-2-ола от 4, 0, для всех остальных веществ – от 2 мг/л безводного спирта; конец диапа-

зона для всех летучих компонентов – 5000 мг/л безводного спирта. Были рассчитаны показатели точности метода: относительное стандартное отклонение повторяемости не превышает для всех летучих компонентов 5 %, относительное стандартное отклонение промежуточной прецизионности – 5,5 %. Расширенная неопределенность рассчитанная «эмпирическим» методом с использованием оценок показателей точности не превышает 11 %.

**Таблица – Результаты оценки аналитических характеристик метода**

Летучий компонент	Градуировочный коэффициент, $RRF^{Eth}$	Коэффициент детерминации, $R^2$	Предел обнаружения, мг/л безводного спирта	Предел количественного определения, мг/л безводного спирта
Ацетальдегид	1,312	0,9994	0,042	0,140
Метилацетат	1,445	0,9997	0,016	0,053
Этилацетат	1,074	0,9994	0,016	0,054
Метанол	1,304	0,9995	0,120	0,399
Пропан-2-ол	0,765	0,9994	0,043	0,144
Пропан-1-ол	0,665	0,9992	0,017	0,058
2-метилпропан-1-ол	0,536	0,9993	0,023	0,077
Бутан-1-ол	0,615	0,9991	0,012	0,041
3-метилбутан-1-ол	0,560	0,9996	0,018	0,059

Валидирована правильность методики. Проверка значимости оценки правильности – лабораторного смещения показала, что для всех анализируемых веществ и на всех уровнях оно не значимо, что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки при проведении измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Development of a quality control material for the analysis of volatile compounds in alcoholic beverages / S. Cherapitsa [et al.] // J. Chem. Metrol. – 2021. – Vol. 15:2 – S. 113 – 123.

## **ГЕЛЬ НА ОСНОВЕ *SEDUM MAXIMUM*, ОБЛАДАЮЩИЙ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

На данный момент интерес к фитотерапии увеличивается благодаря многогранности свойств фитопрепаратов. Однако ассортимент наружных лекарственных форм, ускоряющих заживление ран и снимающих воспаления, весьма ограничен и представлен преимущественно монопрепаратами синтетического происхождения в форме мази или крема [1].

На рынке фитопрепаратов Республики Беларусь представлен узкий перечень средств, предназначенных для снятия воспаления, поэтому остается актуальным расширение ассортимента лекарственных препаратов (ЛП), обладающих противовоспалительной активностью, для лечения укусов насекомых, крапивницы, кожного зуда различного происхождения, контактных дерматитов, аллергических раздражений кожи и др.

Цель работы – получение геля на основе очитка большого *Sedum maximum*, обладающего противовоспалительной активностью.

Для получения изделия медицинского назначения на основе *Sedum maximum* провели: заготовку сырья, фармакогностический анализ растения, анализ технологических свойств и количественное определение биологически активных веществ (БАВ) очитка большого. Результаты данных исследований, приведенные в ранее опубликованных работах [2, 3, 4], показали возможность использования растения для получения противовоспалительного геля, т. к. очиток большой широко используется в народной медицине для лечения поражений кожи и имеет в своем составе значительное количество веществ, помогающих не только снять воспаление, но ускорить процесс регенерации поврежденных участков кожи (флавоноиды, слизи, дубильные вещества, аскорбиновая кислота, органические кислоты, витамин А, рибофлавин, никотиновая кислота и др.).

В качестве лекарственной формы (ЛФ) для наружного применения выбран гель, потому что он является более перспективной формой и имеет большие преимущества по сравнению с мазью. В гели можно ввести гидрофильные лекарственные вещества (ЛВ). Гели намного лучше впитываются и высвобождают действующие вещества (ДВ). Дополни-

тельным преимуществом является низкая токсичность гелей и возможность длительного применения без существенных побочных эффектов [5, 6].

При разработке состава геля большое внимание уделяется выбору подходящей основы. Это дает возможность получить продукт с требуемыми свойствами и повысить эффективность гелей как ЛФ.

В качестве основы для геля выбран карбопол, который является перспективным полимером. Гель с карбополом не расслаивается, не высыхает, не комкается, не меняет цвет. Легок в применении: хорошо растворяется в воде, легко смешивается с любыми активными ингредиентами. Помимо этого, достоинствами карбопола являются термическая и микробиологическая устойчивость, стабильность при хранении и гипоаллергенность [7].

В качестве ДВ выбраны флавоноиды, так как они обладают наиболее высокой противовоспалительной активностью среди других БАВ очитка большого.

В сухом сырье очитка большого содержится небольшое количество флавоноидов, а именно 1,00%, поэтому для набухания карбопола принято решение использовать смесь воды очищенной и водно-спиртового извлечения на основе очитка большого в соотношении 1 : 1, а также добавить витамин Е (DL-альфа-токоферола ацетат) в качестве антиоксиданта и стабилизатора. Триэтаноламин использовали для доведения показателя рН.

Для изготовления изделия медицинского назначения: геля на основе *Sedum maximum*, обладающего противовоспалительными свойствами, использовали соотношения, приведенные в таблице 1.

**Таблица 1 – Компонентный состав геля**

Компонент	Количество, %
Карбопол	1,00
Жидкое извлечение очитка большого	49,20
Вода очищенная	49,20
Триэтаноламин	0,40
Витамин Е	0,20

В полученном опытном образце геля содержание флавоноидов составило 10,00 мг на 10 г продукта (1,00 мг/г). В таблице 2 приведен анализ опытного образца геля по показателям качества в соответствии с общей статьей ГФ РБ на гели.

Таблица 2 – Анализ качества геля на основе *Sedum maximum*

Наименование показателя качества	Метод определения	Требования к гелям, как ЛФ	Опытный образец геля на основе очитка большого
1	2	3	4
Внешний вид	Визуальный	Не должны иметь прогорклого запаха, признаков физической неустойчивости (агрегации частиц и расслоения)	Полученный гель имеет зеленовато-желтый цвет (непрозрачный), приятный травянистый запах.
Однородность	Берут 4 пробы, помещают по 2 пробы на предметное стекло, накрывают вторым предметным стеклом и плотно прижимают до образования пятен диаметром около 2 см. Во всех пробах не должно быть включений и признаков физической неустойчивости	Должны быть однородными	Соответствует
Значение pH	При использовании индикаторной бумаги	Должно быть от 5,5 до 7,5	Соответствует
Масса содержимого упаковки	Весовой	Не менее 10 г	Соответствует
Микробиологическая чистота	Микробиологический	ОКА должно быть не более $10^2$ КОЕ/мл	Соответствует
		ОКГ должно быть не более $10^1$ КОЕ/мл	Соответствует
		Отсутствие <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> в 1г ( $см^3$ ).	Соответствует
Количественное определение ДВ	Расчетный	Содержание ДВ должно быть от 9,50 до 10,50 мг	Соответствует

В ходе исследования был получен опытный образец противовоспалительного геля на основе *Sedum maximum*, который прошел испытания на соответствие показателям качества на гели. Гель на основе очитка большого соответствует требованиям, предъявляемым ГФ РБ, поэтому данный образец является перспективным для дальнейшего продвижения на отечественный рынок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Володина, Т. А. Разработка состава, технологии и норм качества фитогеля репаративного действия: автореф. дис. ... канд. фарм. наук: 14.04.01 / Т. А. Володина; ГБОУ ВПО «Омская государственная медицинская академия». – Пенза, 2014. – 23 с.

2. Ермакова, О. С. Фармакогностический анализ очитка большого / О.С. Ермакова, Ю. С. Козлова, Д. В. Учкуронис // Наука – шаг в будущее: тезисы докладов XVI студенческой научно-практической конференции факультета технологии органических веществ, Минск, 30 ноября – 1 декабря 2022 г. – Минск: БГТУ, 2022. – С. 68.

3. Ермакова, О. С. Биологически активные вещества очитка большого (*Sedum maximum*) / О. С. Ермакова, Ю. С. Козлова, Д. В. Учкуронис // 74-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: сборник научных работ, Минск, 18–19 апреля 2023 г. [Электронный ресурс]. – Минск: БГТУ, 2023 г. – С. 204–210.

4. Ермакова, О. С. Разновидности очитка (*Sedum*) / О. С. Ермакова, Ю. С. Козлова, Д. В. Учкуронис // 74-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: сборник научных работ, Минск, 18–19 апреля 2023 г. [Электронный ресурс]. – Минск: БГТУ, 2023 г. – С. 41–42.

5. Анурова, М. Н. Мягкие лекарственные формы: типы, характеристики, регламентация / М. Н. Анурова, Н. Б. Демина // Фармация. МГМУ им. И. М. Сеченова. – 2014. – №8. – 44 с.

6. Общая рецептура. Мягкие лекарственные формы: электронное учебное пособие для студентов очных отделений стоматологического, лечебно-профилактического, педиатрического, медико-профилактического и фармацевтического факультетов / Е. Ф. Гайсина [и др.]. – Екатеринбург: ФГБОУ ВО УГМУ, 2020. – 86 с.

7. Гели. Гелеобразователи. Промышленная технология гелей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://otherreferats.allbest.ru/medicine/00352127\\_0.html?ysclid=lb3h xv9u5y148852924](https://otherreferats.allbest.ru/medicine/00352127_0.html?ysclid=lb3h xv9u5y148852924). – Дата доступа: 15.01.2024.

## **МАРМЕЛАД ЖЕЛЕЙНЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГОЛУБИКИ**

Голубика – ягода, которая стала популярной не так давно, однако уже прочно вошла в рацион современного белоруса. Это объясняется ценностью ее биологически активных компонентов, а также большому разнообразию сортов [1], обладающих отличными органолептическими свойствами.

Так в настоящее время в реестре представлены сорта голубики высокорослой, например, «Блюкроп», «Нортланд», «Элизабет», «Дьюк», «Патриот» и др.; полувысокой, например, «Нортблю» и др.; узколистной, например, «Мотега», «Янка», «Половчанка» и др. и даже голубика топяная – сорт «Памяти Волчкова». Все сорта отличаются и по форме ягод, и по вкусу.

В настоящее время существенно увеличились площади, отведенные под данную культуру. Это можно объяснить огромным потенциалом ягоды, т.к. в состав голубики входят: антиоксиданты, антоцианины, комплекс витаминов, микроэлементы и др.

Мармелад – это продукт желеобразной консистенции, изготовленный из фруктово-ягодного пюре или водного раствора желирующих веществ (пектин, агар-агар и др.), сахара и других компонентов. Мармелад – это продукт, который всегда пользуется спросом как у детей, так и у взрослых.

В ходе выполнения работы была разработана рецептура и получены технические условия на жележный мармелад функционального назначения.

Мармелад должен соответствовать требованиям изложенным в технических условиях, изготавливаться по технологической инструкции и рецептуре, разработанной, утвержденной и согласованной в установленном порядке, с учетом требований [2] и с соблюдением санитарных норм и правил, гигиенических нормативов производства пищевой продукции, в том числе санитарных норм и правил «Требования для организаций, осуществляющих производство пищевой продукции», утвержденных постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 21.10.2015 № 103 [3].

Органолептические показатели мармелада, полученного по разработанной рецептуре представлены в таблице 1.



**Таблица 1 – Органолептические показатели желейного мармелада функционального назначения на основе голубики**

Показатель	Характеристика
Вкус	Свойственно мармеладу, без посторонних привкуса и запаха. Цвет в соответствии с рецептурой
Запах	
Цвет	
Консистенция	Студнеобразная, допускается студнеобразная затяжистая
Форма	Правильная, с четким контуром, без деформации

По физико-химическим показателям мармелад соответствует требованиям, указанным в таблице 2.

**Таблица 2 – Физико-химические показатели желейного мармелада функционального назначения на основе голубики**

Наименование показателя	Значение
Массовая доля влаги, %	15,0-24,0
Массовая доля редуцирующих веществ, %, не более	25,0
Общая кислотность, градусы	7,5-22,5
Массовая доля золы, нерастворимой в растворе соляной кислоты с массовой долей 10 %, %, не более	0,05
Массовая доля ягодного сырья, %, не менее	30,0

По микробиологическим показателям мармелад соответствует требованиям представленным в [2, 3, 4]. Содержание токсичных элементов, микотоксинов, пестицидов в мармеладе не превышает допустимые уровни, установленные в [2, 3, 4]. Содержание радионуклидов в мармеладе не превышает допустимые уровни, установленные в [5].

Пищевые добавки, ароматизаторы в рецептуре мармелада внесены в количествах, позволяющих гарантировать выполнение требований, установленных в [6, 7, 8]. В состав разработанной рецептуры мармелада входит следующее сырье, пищевые добавки: плоды голубики, пектин, жидкий виноградный сахар, лимонная кислота, ароматизатор «Голубика». Сырье, пищевые добавки, ароматизаторы, применяемые для изготовления мармелада, соответствуют требованиям технических нормативных правовых актов и разрешены к применению в пищевой промышленности. По показателям безопасности сырье, применяемое для изготовления мармелада, соответствует требованиям [2, 4, 9], пищевые добавки, ароматизаторы и их применение – требованиям [6, 7, 8].

*Работа выполнена в рамках гранта Министерства образования Республики Беларусь ГБ 23-043 «Разработка рецептуры желейного мармелада функционального назначения на основе голубики (Vaccinium L.)».*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный реестр сортов [Электронный ресурс]. – Режим

доступа: [http://sorttest.by/img/gosudarstvennyu\\_reyestr\\_2021.pdf](http://sorttest.by/img/gosudarstvennyu_reyestr_2021.pdf). – Дата доступа: 29.01.2024.

2. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011) Принят Решением Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 № 880 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/902320560>. – Дата доступа: 29.01.2024.

3. Санитарные нормы и правила «Требования для организаций, осуществляющих производство пищевой продукции» Утверждены постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 21.10.2015 № 103 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2015/01/%D0%BF%D0%BE%D%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5-%D0%BC%D0%B7-%D1%80%D0%B1-%E2%84%96-103-%D0%BE%D1%82-21.10.2015.pdf>. – Дата доступа: 29.01.2024.

4. Санитарные нормы и правила «Требования к продовольственному сырью и пищевым продуктам» Утверждены постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 21 июня 2013 г. № 52 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://mart.gov.by/files/live/sites/mart/files/documents/%D0%9D%D0%9F%D0%90/%D0%9F%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5%20%D0%9C%D0%97%20%D0%BE%D1%82%2021.06.2013%20E2%84%96%2052.pdf>. – Дата доступа: 29.01.2024.

5. ГН 10-117-99 Республиканские допустимые уровни содержания радионуклидов цезия-137 и стронция-90 в пищевых продуктах и питьевой воде (РДУ-99) Утверждены постановлением главного государственного санитарного врача Республики Беларусь от 26 апреля 1999 г. № 16 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://energodoc.by/document/view?id=4052>. – Дата доступа: 29.01.2024.

6. Технический регламент Таможенного союза «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» (ТР ТС 029/2012) Принят Решением Совета Евразийской экономической комиссии от 20.07.2012 № 58 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.novotest.ru/tr-ts/029-2012/>. – Дата доступа: 29.01.2024.

7. Гигиенический норматив «Показатели безопасности и безвредности для человека применения пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» Утверждены постановлени-

ем Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 12 декабря 2012 г. № 195 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2012/04/post\\_mzrb-12122012-1951.pdf](https://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2012/04/post_mzrb-12122012-1951.pdf). – Дата доступа: 29.01.2024.

8. Санитарные правила и нормы Республики Беларусь «Требования к пищевым добавкам, ароматизаторам и технологическим вспомогательным средствам» Утверждены постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 12 декабря 2012 г. № 195 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2012/04/post\\_mzrb-12122012-1951.pdf](https://www.svetlcge.by/wp-content/uploads/2012/04/post_mzrb-12122012-1951.pdf). – Дата доступа: 29.01.2024.

9. Технический регламент Таможенного союза «Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей» (ТР ТС 023/2011) Принят Решением Комиссии Таможенного союза от 09.12.2011 № 882 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tsouz.ru/db/techreglam/documents/tr%20ts%20sokovayaprod.pdf>. – Дата доступа: 29.01.2024.

УДК 665.5.06+674.87

А. А. Рогач, магистрант;

С. А. Ламоткин, зав. кафедрой ФХМиОК, канд. хим. наук (БГТУ, Минск)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТОВ ХВОИ ЕЛЕЙ**

В Республике Беларусь всегда особое внимание уделялось использованию природных ресурсов и импортозамещению. В настоящее время одной из основных тенденций в парфюмерно-косметической отрасли является увеличение производства продукции с натуральными экстрактами. Экстракты пользуются колоссальным спросом на международном рынке. Такая потребность объясняется разнообразием их свойств.

На сегодняшний день имеется большое количество статей о возможности применения хвойных экстрактов в различных сферах. Несмотря на расширение области применения экстрактов, приоритетным направлением остаётся парфюмерно-косметическая промышленность.

Еловая хвоя содержит множество полезных веществ: аскорбиновую кислоту, витамины В, К, Е, РР, каротин, фитонциды, цинк, кальций, марганец, фосфор, медь, эфирные масла. Хвойные водные экстракты обладают ранозаживляющим, противоожоговым противовоспалительным, противовирусным, адапто-генным, дезинтоксикационным, гепатозащитным, биостимулирующим, общеукрепляющим, седативным, косметиче-

ским воздействием на организм человека, стимулируют кроветворение, иммунную систему и процессы регенерации, обогащают организм полезными микро- и макроэлементами.

В Республике Беларусь большое количество хвойных лесов, благодаря чему использование древесной зелени ели для получения экстракта является дешевым сырьем. Импортозамещение является важнейшим государственным приоритетом, от реализации которого зависит сбалансированное развитие региона и страны в целом.

Для повышения конкурентоспособности продукции политика импортозамещения выполняется за счёт следующих мероприятий:

- максимальное использование местных видов сырья, а также создание кооперационных и вспомогательных производств по увеличению уровня локализации производимой продукции, являются основными резервами для сокращения импортоемкости производимой продукции;
- расширение инструментов стимулирования производства импортозамещающей продукции;
- ориентированность импортёров на организацию импортозамещающих производств и экспорта этой продукции.

Для получения хвойных экстрактов используется такое растительное сырьё как: ель европейская, ель колючая.

На основании вышеизложенного можно заключить, что работа, посвящённая получению экстрактов древесной зелени елей и их практического применения в парфюмерно-косметической отрасли, является актуальной и востребованной.

Целью работы является получение и практическое применение экстракта древесной зелени елей.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- аналитический обзор литературы по получению хвойных экстрактов и их применения;
- получение экстракта древесной зелени елей;
- анализ органолептических и физико-химических показателей полученного экстракта;
- изучение возможности применения экстрактов елей в парфюмерно-косметической отрасли;
- получение нового вида продукции: пены для ванн с экстрактом елей.

Экстракт, или вытяжка – концентрированное извлечение из лекарственного растительного сырья или сырья животного происхождения, представляющее собой подвижные, вязкие жидкости или сухие массы. Экстрагентами могут быть вода, спирт, водно-спиртовые растворы, эфир,

углекислота; экстракты, соответственно, разделяют на водные, спиртовые, эфирные, CO<sub>2</sub>-экстракты и др [1].

Технологический процесс производства хвойного натурального экстракта включает: подготовку древесной зелени к экстрагированию; экстрагирование древесной зелени; переработку растворов. Еловый экстракт получали экстракцией измельченной древесной зелени 60 % водно-спиртовой смесью при гидромодуле 1:10. Водно-спиртовые вытяжки упаривают [2]. По внешнему виду упаренный хвойный экстракт древесной зелени ели представляет гомогенную темно-зеленую массу с блестящей поверхностью, которая медленно растворяется в воде и имеет характерный запах хвои с горьковато-кислым вяжущим вкусом.

В составе косметических средств экстракт ели обладает следующими свойствами:

- уменьшает сухость и шелушения, восстанавливает мембраны клеток, активизирует процессы заживления;
- обладает ранозаживляющим и противовоспалительным свойствами;
- обновляет клетки и помогает им лучше усваивать кислород;
- способствует улучшению кровообращения в клетках кожи, улучшает цвет лица;
- обладает сосудокрепляющими и оживляющими свойствами, восстанавливает свежий и ровный цвет кожи, уменьшают покраснения и раздражения;
- восстанавливает структуры, удерживающие влагу на поверхности, ускоряют обновление клеток кожи – поэтому экстракт киви можно использовать для ухода за кожей при наличии воспалений.

В настоящее время изготовлены водно-спиртовые экстракты древесной зелени ели канадской и ели европейской. Записаны спектры данных экстрактов и проводится их анализ. С применением полученных экстрактов разработаны 2 рецептуры пены для ванны и изготовлены опытные образцы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ягодин, В. И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени / В. И. Ягодин; под ред. Ю. И. Холькина. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. – 223 с.
2. Шанина, Е. В. Переработка древесной зелени сосны обыкновенной с использованием водно-этанольных смесей: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.21.03 / Е. В. Шанина; Сибирский государственный технологический университет. – Красноярск, 2004. – 20 с.

Ю. С. Козлова, магистрант; Е. А. Селицкая, студ.;  
Е. А. Флюрик, доц., канд. биол. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **СУППОЗИТОРИИ НА ОСНОВЕ *SEDUM MAXIMUM*, ОБЛАДАЮЩИЕ АНТИГЕМОРОИДАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

В настоящее время популярность фитотерапии возрастает благодаря как уникальным свойствам фитопрепаратов, так и стремительно развивающимся исследованиям в биологии, медицине и производстве лекарственных средств [1].

Фитотерапия расширяет рамки своей компетенции в лечении заболеваний различной этиологии, в том числе заболеваний прямой кишки, в частности проктит, проктосигмоидит и геморрой, которые не имеют тенденции к снижению. Геморрой является одним из самых распространенных заболеваний человека, которым страдает до 10-15% населения [2].

Очиток большой (*Sedum maximum*) нашел широкое применение в народной медицине в качестве вспомогательного средства для лечения определенных заболеваний, в том числе для лечения геморроидальных узлов в виде примочек [3].

По литературным данным очиток большой (*Sedum maximum*) содержит биологически активные вещества (БАВ), обладающие противовоспалительными и капилляроукрепляющими свойствами, что может обеспечить благоприятный эффект при лечении геморроидальных узлов. Такая лекарственная форма как суппозитории позволит оказать прямое местное действие на очаг воспаления. На рынке фитопрепаратов Республики Беларусь отсутствуют такие лекарственные средства, как суппозитории на основе растительного сырья.

Цель работы – получение суппозитория на основе очитка большого (*Sedum maximum*), обладающих антигеморроидальными свойствами.

Для получения суппозитория на основе очитка большого (*Sedum maximum*) было необходимо подвергнуть заготовленное растительное сырье (РС): фармакогностическому анализу; анализу технологических свойств; количественному определению БАВ.

Результаты комплексного анализа РС очитка большого были опубликованы ранее [4, 5, 6] и показали возможность дальнейшего использования растения в получении суппозитория. Также результаты количе-

ственного определения БАВ подтвердили перспективность использования очитка большого в данных исследованиях.

На следующем этапе исследований был выбран компонентный состав, в том числе количественные соотношения компонентов суппозитория на основе очитка большого. Суппозитории состоят из одного или нескольких лекарственных и вспомогательных веществ. Последние носят название основы суппозитория. Основы играют существенную роль в обеспечении терапевтического эффекта, обеспечивают суппозиториям надлежащую массу, необходимую концентрацию лекарственных веществ, определенные физико-химические свойства.

Для получения суппозитория на основе очитка большого выбрана гидрофильная полиэтиленоксидная основа (сплав ПЭО-400 и ПЭО-1500 в соотношении 1:19 соответственно), обладающая большими преимуществами перед другими основами. Полиэтиленоксидные основы физически индифферентны, хорошо переносят температурные колебания, хранятся длительное время, не прогоркая, обладают микробиологической устойчивостью, легко растворяются в кишечном соке и высвобождают лекарственные вещества [7].

В качестве действующего вещества (ДВ) суппозитория выбраны флавоноиды, обладающие капилляроукрепляющими и противовоспалительными свойствами, которые являются основополагающими во вспомогательном лечении геморроидальных узлов. Принято вносить 1,36 мг ДВ на 1 суппозиторий, что соответствует 0,50 г водно-спиртового извлечения. Для получения изделия принят следующий компонентный состав на 1 суппозиторий массой 3 г, представленный в таблице 1.

**Таблица 1 – Компонентный состав на 1 суппозиторий**

Компонент	Количество, г	Количество, доля
Водно-спиртовое извлечение очитка большого	0,50	1
Основа:	(2,50)	5
ПЭО-400	0,13	(0,25)
ПЭО-1500	2,37	(4,75)

После получения опытных образцов суппозитория на основе очитка большого, следовала проверка соответствия показателям качества готового продукта. Результаты анализа соответствия гидрофильных суппозитория показателям качества в соответствии с ГФ РБ [8] представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Результаты анализа соответствия  
суппозиториев показателям качества**

Наименование показателя качества	Предъявляемые требования	Соответствие требованиям
Описание	–	Суппозитории от желтоватого до желто-зеленого цвета, не прозрачные, в форме торпеды
Однородность массы суппозиториев	Отклонение в массе от среднего значения не должно превышать: 18/20 не более $\pm 5\%$ ; 2/20 не более 10%	Соответствует
Однородность суппозиториев	На продольном срезе не должно быть включений	Соответствует
Микробиологическая чистота	Общее количество аэробных бактерий (ОКА) не более $10^3$ Общее количество грибов (ОКГ) не более $10^2$	Соответствует

Таким образом разработан компонентный состав суппозиториев на основе очитка большого и получены опытные образцы, которые соответствуют показателям качества в соответствии с ГФ РБ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перспективы использования фитопрепаратов в современной фармакологии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: file:///D:/%D0%97%D0%B0%D0%B3%D1%80%D1%83%D0%B7%D0%BA%D0%B8/perspektivy-ispolzovaniya-fitopreparatov-v-sovremennoy-farmakologii.pdf. – Дата доступа: 17.01.2024.

2. Воробьев, Г. И. Геморрой / Г. И. Воробьев, Ю. А. Шелыгин, Л. А. Благодарный. – М.: Митра-Пресс, 2010. – 192 с.

3. Применение в народной медицине очитка: свойства травы и ее противопоказания [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://glav-dacha.ru/primenenie-v-narodnoy-medicine-ochitka/>. – Дата доступа: 17.01.2024.

4. Ермакова, О. С. Фармакогностический анализ очитка большого / О.С. Ермакова, Ю. С. Козлова, Д. В. Учкуронис // Наука – шаг в будущее: тезисы докладов XVI студенческой научно-практической конференции факультета технологии органических веществ, Минск, 30 ноября – 1 декабря 2022 г. – Минск: БГТУ, 2022. – С. 68.

5. Ермакова, О. С. Биологически активные вещества очитка большого (*Sedum maximum*) / О. С. Ермакова, Ю. С. Козлова, Д. В. Учкуру-



ронис // 74-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: сборник научных работ, Минск, 18–19 апреля 2023 г. [Электронный ресурс]. – Минск: БГТУ, 2023 г. – С. 204-210.

6. Ермакова, О. С. Разновидности очитка (*Sedum*) / О. С. Ермакова, Ю. С. Козлова, Д. В. Учкуронис // 74-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: сборник научных работ, Минск, 18–19 апреля 2023 г. [Электронный ресурс]. – Минск: БГТУ, 2023 г. – С. 41-42.

7. Мягкие лекарственные формы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pharm.vsu.ru/sources/atlfai3.pdf>. – Дата доступа: 17.01.2024.

8. Государственная фармакопея Республики Беларусь. II изд.: в 2 т. – Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 2012. – Т. 1: Общие методы контроля лекарственных средств. – 2012. – 471 с.

УДК 677.014.62

К. А. Костючик, магистрант;  
Е. Н. Зеленкова, ассист., канд. техн. наук;  
А. А. Федосеева, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КОММЕРЧЕСКИХ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОРМОПРОИЗВОДСТВЕ**

Применение кормовых ферментов – активно развивающееся направление в кормлении сельскохозяйственных животных, за последние пятнадцать лет показывающее активный рост. В кормлении животных ферменты, как известно, играют важную роль – расщепляют в кормах антипитательные вещества, оказывающие отрицательное воздействие на животных, такое как повышение вязкости химуса, ухудшение пищеварения и резорбции питательных веществ корма, побочные эффекты (липкий помет, болезни). Использование кормовых ферментов в животноводстве положительно влияет и на окружающую среду – снижается содержание в экскрементах непереваренных веществ, попадающих в почву.

Ферменты (ферментные препараты, энзимы) – это специфические белки, образующиеся в клетках живых организмов и катализирующие происходящие в них химические реакции [1]. Для описания свойств

ферментных препаратов используют данные об их специфичности, оптимальных значениях рН и температуре, стабильности, наличии (отсутствии) катионов тяжёлых металлов, микробной обсеменённости и т.д. Наиболее важной (ключевой) характеристикой ферментных препаратов являются данные об их ферментативной активности, выраженной в единицах активности на 1 г (или 1 мл). Активность фермента (ферментного препарата) характеризует скорость биохимических реакций, осуществляемых ферментом. Знание активности фермента позволяет подобрать соответствующую дозировку для использования фермента, а также контролировать процессы производства и хранения ферментов.

Производителями комбикормов в Республике Беларусь являются около 20 предприятий, в число которых входят ОАО «Пуховичский комбинат хлебопродуктов», ОАО «Оршанский комбинат хлебопродуктов», Филиал «Негорельский комбинат хлебопродуктов» ОАО «Агрокомбинат Держинский», ОАО «Пинский комбинат хлебопродуктов», ОАО «Жабинковский комбикормовый завод», ООО «Кормобел групп», ОАО «Калинковичихлебопродукт» и др.

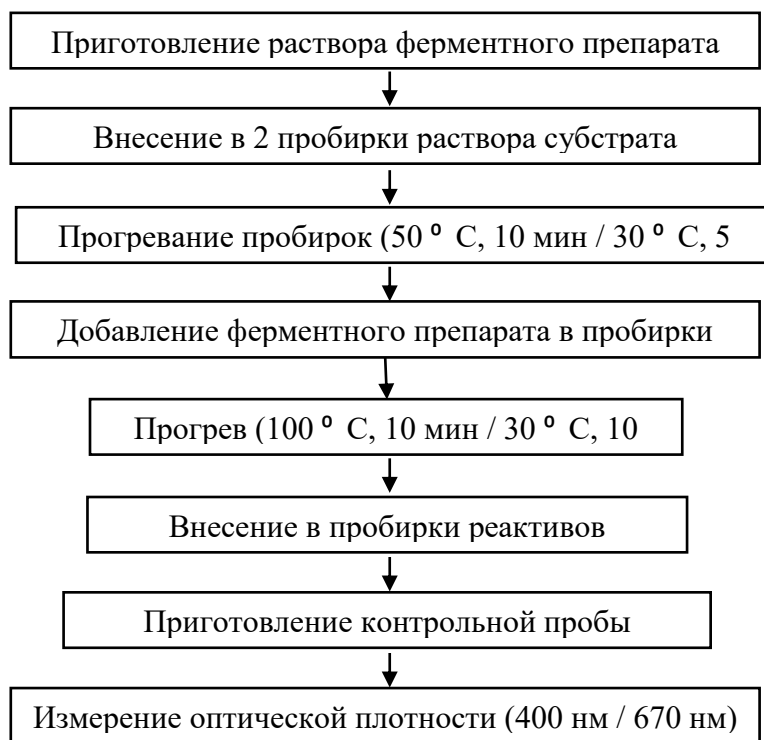
ОАО «Пуховичский комбинат хлебопродуктов» производит широкий ассортимент кормов, в состав которых входят ферментные препараты различного спектра действия. Данные ферментные препараты являются продукцией зарубежного производства, например, Rovabio Excel (Франция), Avizyme (Россия), Axtra® PNY GOLD (Польша). Рассчитать правильную дозировку внесения ферментов позволяет знание их активности. Поэтому цель данной работы, заключающаяся в оценке активности коммерческих ферментных препаратов, используемых в кормопроизводстве Республики Беларусь, является актуальной и имеет практическое значение.

Существует целый ряд методов измерения активности ферментов. Часть из них являются стандартизованными (например, ГОСТ 31487-2012, ГОСТ 34440-2018, ГОСТ 31662-2012, ГОСТ 31488-2012) [2 – 5]. Другие же относятся к оригинальным методикам, которые производители ферментов также применяют (в отсутствие стандартизованных), например, для определения активности ферментов, разрушающих некрахмалистые полисахариды [6].

Принцип определения активности ферментов заключается в следующем. Подбирают определённый, специфический для того или иного фермента и коммерчески доступный субстрат. Например, для оценки активности целлюлаз в качестве субстратов используют карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), фильтровальную бумагу; для определения бета-глюканазной активности – бета-глюкан ячменя или овса. В реакционной

ячейке смешивают раствор субстрата определённой концентрации с раствором ферментного препарата определённой концентрации, при этом в реакционной смеси инициируется ферментативная реакция превращения субстрата. Реакционную смесь инкубируют строго заданное время при фиксированных значениях рН и температуры, далее из реакционной смеси отбирают пробу (пробы), в которой(ых) какими-либо химическими/инструментальными методами определяют концентрацию образовавшихся продуктов реакции. Концентрацию оценивают с помощью специфических колориметрических реакций с динтиросалициловой кислотой, а также медно-арсено-молибдатным методом (Нельсона-Шомоди), или другим. Активность ферментов определяют, зная концентрацию образовавшихся продуктов реакции, время реакции, за которое она достигнута, а также концентрацию ферментного препарата.

В рамках нашего исследования была проведена оценка целлюлолитической и амилолитической активностей ферментов с помощью стандартизованных методов по ГОСТ 31662-2012 и ГОСТ 34440-2018 (схема исследования приведена на рисунке 1).



**Рисунок 1 – Схема определения целлюлолитической/амилолитической активности ферментов**

Объектами исследования были коммерческие ферментные препараты, характеристика которых представлена в таблице 1.

**Таблица 1 – Объекты исследования**

Наименование / производитель ферментного препарата	Характеристика ферментного препарата
Ровабио Макс Эдванс Р / Адиссео Евразия РФ подразделение Adisseo France SAS (Франция)	Состав: ксиланазы, В-глюканы, пектиназы и целлюлазы. Назначение: обеспечивает оптимальный уровень расщепления некрахмалистых полисахаридов
А-визим / ООО Финзим, РФ	Состав: ксиланаза, протеаза, α-амилаза и пектиназа. Назначение: повышает переваримость кормов, способствует расщеплению крахмала

Результаты исследования представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Результаты исследования**

Наименование ферментного препарата	Целлюлолитическая активность, ЦЛА ед./г	Амилолитическая активность, АС ед./г	Соотношение видов активности
Ровабио Макс Эдванс Р	14,60 ± 1,02	5,39 ± 0,37	2,71
А-визим	16,70 ± 1,67	3,61 ± 0,25	4,63

Из представленных результатов видно, что исследованные ферментные препараты обладают в большей степени целлюлолитической активностью – на уровне 14,6 – 16,7 ЦЛА ед./г, и в меньшей – амилолитической: 3,6 – 5,4 АС ед./г. При этом соотношение целлюлолитической активности к амилолитической отличается практически в 2 раза и составляет 2,71 для ферментного препарата Ровабио Макс Эдванс Р и 4,63 для препарата А-визим.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что исследованные ферментные препараты незначительно отличаются по уровню активности, однако существенно различаются в соотношении целлюлолитической и амилолитической активности. Полученные данные можно использовать при подборе соответствующей дозировки для использования указанных ферментов при производстве комбикормов. Для подбора эффективной мультиэнзимной композиции для конкретного рациона и конкретного кормового сырья необходимы дальнейшие исследования относительно других видов активности ферментных препаратов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bedford, M. Enzymes in farm animal nutrition / M. Bedford, G. Partridge. – CAB International, MPG Print Group, Oxfordshire, UK, 2013. – P. 12–33, 136, 260 – 262.
2. Препараты ферментные. Методы определения ферментативной активности фитазы ГОСТ 31487-2012. – Введ. 01.07.2013. – М.:

Стандартинформ, 2012. – 11 с.

3. Ферментные препараты для пищевой промышленности. Методы определения амилалитической активности. ГОСТ 34440-2018. – Введ. 01.07.2019. – М.: Стандартинформ, 2018. – 16 с.

4. Препараты ферментные. Методы определения ферментативной активности целлюлазы. ГОСТ 31662-2012. – Введ. 01.01.2014. – М.: Стандартинформ, 2013. – 11 с.

5. Препараты ферментные. Методы определения ферментативной активности ксиланазы. ГОСТ 31488-2012. – Введ. 01.07.2013. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

6. Соничев, Б. Е. Новый метод определения эффективности кормовых ферментов / Б. Е. Соничев, С. О. Шаповалов // Кормление сельскохозяйственных животных и кормопроизводство. – 2022. – №4. – С. 3–14.

УДК 579.66

Е. Ф. Чернявская, ст. преп.;  
В. Н. Леонтьев, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ОЦЕНКИ СИНЕРГИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ БИОЦИДОВ НА ОСНОВЕ ХАЛКОНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ДЕРЕВОРАЗРУШАЮЩИМ ГРИБАМ**

Древесина подвержена биологическим повреждениям, что значительно ухудшает ее товарные свойства, сокращает срок эксплуатации изделий из нее. До 30 % заготавливаемой пиломпродукции идет на выполнение ремонта деревянных строений, конструкций и изделий, при этом около 5 % расходуется на замену сгнивших элементов. Ведущая роль в процессах биоповреждения материалов различной химической природы, эксплуатируемых в условиях повышенной температуры и влажности, принадлежит мицелиальным грибам [1].

Химическая защита древесины от биоповреждений позволяет сократить потери материала от преждевременного разрушения. Однако, несмотря на то, что на сегодняшний день известно много различных антисептиков, проблема эффективной защиты пиломпродукции от биологического поражения остается не вполне решенной. Особенно это справедливо при защите сырых пиломатериалов в период их транспортировки и хранения перед сушкой.

Для увеличения эффективности известных биоцидных препаратов в случае использования их против высокоустойчивых к биоцидам микроорганизмов, все чаще используют вещества, способные снизить или нивелировать устойчивость клеток к антимикробным препаратам. Для повышения эффективности биоцидов используют усилители антимикробных препаратов, неспецифично повышающие проницаемость мембран. В качестве таких усилителей могут применяться халконы [2].

При разработке новых, в том числе и комплексных, биоцидных препаратов одним из основных этапов является оценка их антифунгального потенциала. Для этого могут быть использованы классические методы, в первую очередь диффузионный, однако использование стандартных методов сопряжено с получением недостоверных результатов в связи со специфичностью применения фунгицидных препаратов. Диффузионный метод не обладает высокой точностью и скорее может быть отнесен к качественным.

В связи с вышесказанным при разработке новых биоцидных композиций необходимо подбирать и метод оценки эффективности создаваемых препаратов на основании специфики фунгицида и области его применения, что и стало, наряду с оценкой синергического потенциала новых образцов халконов, основной целью исследования. Выполнение исследований финансировалось в рамках НИР «Молекулярный дизайн, синтез и биотестирование циклических производных халконов» ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия». В качестве объектов исследования использовали модельный фунгицид WF-1, а также образец производного халкона D-85, предоставленные ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси».

Для оценки синергического эффекта совместного применения модельного биоцида и производного халкона использовали гравиметрический и суспензионный (time-to-kill) методы с небольшими модификациями. Гравиметрический метод культивирования мицелиальных грибов используется для измерения роста мицелия гриба и его биомассы в жидких культурах. Этот метод основан на измерении изменения массы культурной среды, содержащей грибы, по мере их роста и развития.

В качестве тест-культуры использовали *Aspergillus niger* R, так как его особенности культивирования наиболее изучены, в качестве биоцидного агента использовали модельный препарат WF-1. График зависимости накопления биомассы мицелиального гриба от времени культивирования представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Зависимость накопления биомассы гриба от времени**

Тест-культура	Время, сут	Среднее значение массы накопившейся культуры, г	
		Без биоцида	С биоцидом
<i>A. niger</i>	3	0,0782 ± 0,0015	0,0010 ± 0,0002
	4	0,1009 ± 0,0131	0,0509 ± 0,0095
	5	0,1156 ± 0,0048	0,0717 ± 0,0046

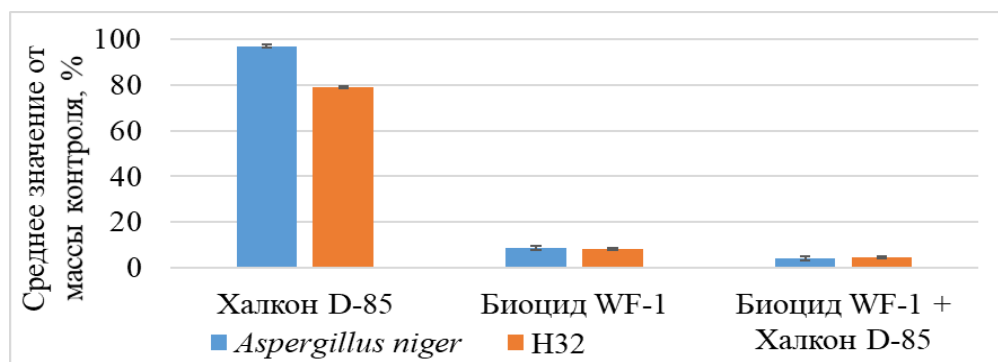
Из полученных результатов эксперимента можно сделать вывод о том, что при отсутствии биоцида в среде накопление биомассы практически прекращается после 4 суток, в то время как при наличии биоцида накопление происходит, но снижается в значительной степени. На четвертые сутки мы можем видеть существенную разницу между контролем и опытным образцом, это позволяет сделать количественный вывод о эффективности биоцида, отсутствие пересечения доверительного интервала свидетельствует о достоверной разнице между опытным и контрольным образцом.

В качестве тест-культуры использовали ранее отобранный штамм Н32, так как он обладает дереворазрушающим потенциалом, а также выделяет в среду окрашивающий пигмент красного цвета, что также ухудшает внешний облик древесного материала.

В качестве образцов использовали фунгицидный препарат WF-1 (модельный биоцид) и производные анализируемых ранее халконов D-85, в концентрациях, ниже МИК (отсутствуют биоцидные свойства). Результаты приведены в таблице 2 и на рисунке 1.

**Таблица 2 – Оценка синергического эффекта гравиметрическим методом**



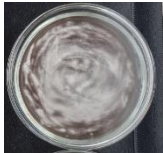



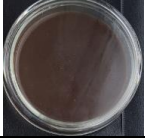
Тест-культура	Среднее значение от массы контроля, %		
	Биоцид WF-1	Халкон D-85	Биоцид WF-1 + Халкон D-85
<i>A. niger</i>	8,767 ± 0,07	97,267 ± 0,81	4,030 ± 0,87
Н32	8,383 ± 0,62	78,953 ± 0,50	4,653 ± 0,49



**Рисунок 1 – Оценка синергического эффекта гравиметрическим методом**

Согласно полученным экспериментальным данным, было выявлено, что халкон D-85 проявляют низкую фунгицидную активность по сравнению с модельным биоцидом. Тем не менее, при их комбинированном использовании, наблюдается увеличение эффективности биоцида WF-1. Это свидетельствует о наличии у халкона D-85 способности усиливать фунгицидный эффект биоцида. На следующем этапе оценки синергического эффекта проводили суспензионным методом (time-to-kill). Результаты суспензионного метода представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Оценка синергических свойств халконов методом time-to-kill**

Тест-культура		Время, ч		Контроль
		4	5	
H32	Биоцид WF-1			
	Халкон D-85			
	Биоцид WF-1 + Халкон D-85			

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что биоцид начинает проявлять свою эффективность через 5 часов после применения, в то время как халконы в течение проводимого периода эксперимента не проявили антифунгального действия. Тем не менее, комбинированное применение халкона и фунгицида приводит к проявлению их совместного биоцидного эффекта уже через 4 часа, что подтверждает наличие синергического эффекта при совместном применении биоцидов и халконов. На основании проведенного исследования можно рекомендовать создание нового фунгицидного препарата на основе модельного фунгицида WF-1 с добавлением халкона D-85 в концентрации 0,005 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповалов И. В. Биоповреждение строительных материалов плесне-выми грибами: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05. / И.В. Шаповалов; Белгород. гос. технол. ун-т. – Белгород, 2003. – 24 с.
2. Nielsen S.F. [et al.] Cationic chalcone antibiotics. Design, synthesis and mechanism of action // J. Med Chem. – 2005. – Vol. 48 (7). – P. 2667–2677.



## ПОИСК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДРОЖЖЕВЫХ И БАКТЕРИАЛЬНЫХ ИЗОЛЯТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАКВАСОК, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ХЛЕБОПЕЧЕНИИ

Одним из направлений развития хлебопекарной промышленности является создание хлебных заквасок на основе дрожжей и молочнокислых бактерий. Последние, в свою очередь, активируют значительное количество ферментов муки, благодаря чему хлеб обладает повышенной питательной ценностью в сравнении с хлебом, произведенным только с использованием дрожжей.

Дрожжи используют для разрыхления теста за счет сбраживания сахаров – глюкозы, фруктозы и мальтозы. Способность дрожжей сбраживать глюкозу и фруктозу определяют по величине подъемной силы и зимазной активности, а способность сбраживать мальтозу – по величине мальтазной активности [1].

Существует два вида получения заквасок: закваски спонтанного брожения и закваски, полученные на основе чистых культур. Заквасок спонтанного брожения существует очень много видов и все они очень разные, так как их микробиота зависит от используемого сырья, региона производства и особенностей технологии изготовления.

В частности, в рецептах приготовления спонтанных заквасок народов территории Испании, помимо муки и воды, добавляют свежие ягоды винограда, что способствует созданию необычной микробиоты заквасок с содержанием дрожжей с поверхности винограда таких, как *Saccharomyces vini* и *Saccharomyces oviformis*, *Hanseniaspora apiculata*. Данные дрожжи создают особый аромат и структуру хлеба.

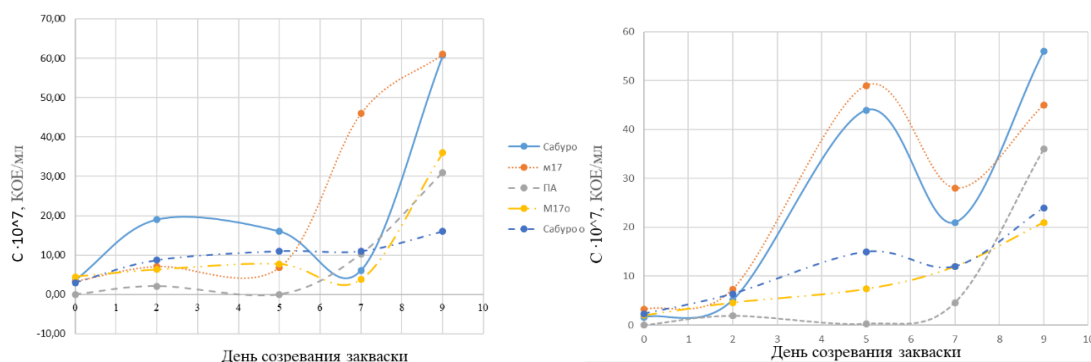
Бига — это смесь воды, муки и дрожжей, которую готовят предварительно и используют в момент основного замеса теста. Работа через использование предзамеса типична для Италии, потому что исторически итальянская пшеница всегда была слабой и сложной для обработки: поэтому использование заквасок было необходимо для улучшения впитывания воды мукой и улучшения структуры и легкости хлеба.

Пулиш — это жидкий префермент (опара), который традиционно используют поляки, австрийцы и французы для выпечки хлебобулочных изделий.

Поддерживать местные виды заквасок является очень важной задачей. Особый вкус местного хлеба может стать визитной карточкой города, страны или хлебозавода и привлечь большое количество покупателей. В свете вышесказанного, целью работы стал поиск новых перспективных дрожжевых и бактериальных изолятов для создания хлебопекарных заквасок.

В качестве источника микроорганизмов в работе использовалась закваска на ржаной обдирной муке, полученная естественным брожением в течение 7 суток, а также закваска на пшеничной муке с добавлением винограда или рябины (9 суток брожения).

На первом этапе выделяли микроорганизмы с закваски в разные дни её созревания. Результаты представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Характер изменения содержания микроорганизмов в составе заквасок на основе рябины (слева) и винограда (справа)**

Из рисунка видно, что на второй день созревания закваски начала развиваться посторонняя микробиота, что видно по росту количества микроорганизмов на ПА среде, но уже на пятый день посторонней микробиоты не было обнаружено, что говорит о её гибели. Это может быть связано с активным ростом дрожжей и кисломолочных бактерий, которые понизили рН среды и сделали её некомфортной для посторонних микроорганизмов.

Усиленное продуцирование молочной кислоты и иных продуктов, вероятно, также привело к снижению жизнеспособности микроорганизмов (молочнокислых бактерий и дрожжей), что видно на среде Сабуро (основной и осмотической) и среде M17 (основной и осмотической) на 5 день созревания.

К девятому дню наблюдается восстановление жизнеспособности дрожжей и бактерий, однако микробиота на ПА также стала активно развиваться. Из этого эксперимента можно сделать вывод, что пятый день

созревания закваски является оптимальным для изготовления хлеба на основе спонтанной закваски, так как количество дрожжей и молочнокислых бактерий максимально, а посторонней микробиоты минимально.

Из пшеничной закваски на различных питательных средах были выделены 63 дрожжевых изолята, среди которых отобрали представителей предположительно винных дрожжей *Saccharomyces vini* P-1.1 СБ и хлебопекарных *Saccharomyces cerevisiae* В 3.1 М170.

Из закваски, полученной на ржаной обдирной муке, при выделении на элективных питательных средах удалось получить 25 бактериальных и дрожжевых изолята, среди которых отобрали 4 морфологически различающихся дрожжевых (DS1, DS2, DS3, DM4) и 4 бактериальных (LC1, LK2, LK3, LK4).

Для отбора дрожжей на первом этапе оценивали газообразующую способность на разных источниках углерода. В качестве источников углерода выступали сахара в концентрации 5%.

Полученные результаты сравнивали с газообразующей способностью дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, используемых в хлебопекарной промышленности. Результаты опыта представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Оценка газообразующей способности дрожжей**

Сахар	Объем углекислого газа, см <sup>3</sup>						
	DS1	DS2	DS3	DM4	P-1.1 СБ	В 3.1 М170	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
Глюкоза	6,37 ± 0,287	7,20 ± 0,248	6,53 ± 0,143	6,43 ± 0,143	2,51 ±0,224	2,60± 0,124	6,47 ± 0,287
Сахароза	6,47 ± 0,143	2,03 ± 0,379	4,00 ± 0,248	6,77 ± 0,287	0	2,48± 0,179	4,33 ± 0,143
Декстроза	6,57 ± 0,287	0,67 ± 0,287	7,67 ± 0,143	5,20 ± 0,248	-	-	2,87 ± 0,143
Галактоза	4,17 ± 0,379	0,93 ± 0,379	5,50 ± 0,248	5,73 ± 0,143	-	-	2,30 ± 0,248
Мальтоза	5,57 ± 0,143	0	6,03 ± 0,143	7,07 ± 0,287	-	-	3,30 ± 0,248
Лактоза	0	0	0,96 ± 0,287	0	0	0	0

Как видно из таблицы 1, штаммы DS1, DS3 и DM4 проявляют большую газообразующую способность по сравнению с контрольной культурой (*Saccharomyces cerevisiae*) и могут стать основой высококачественной закваски для получения хлеба с хорошей пористостью. Несмотря на более низкие значения газообразующей активности у

дрожжей штаммов Р-1.1 СБ и В 3.1 М170, они также могут быть интересны, т.к. характеризуются необычным сладким и винным запахом, что может придать готовому изделию необычные вкусо-ароматические характеристики.

Для идентификации бактерий на первом этапе проводили тесты на определение каталазной активности, окрашивали по Граму и оценивали способность к спороношению, отношению к кислороду, способности к сквашиванию молока.

На основании проведенных тестов, изоляты были отнесены к молочнокислым бактериям. На следующем этапе оценивали кислотообразующую способность выделенных бактериальных изолятов. Результаты приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Кислотообразующая способность бактериальных изолятов**

Штамм	Характер сгустка	Кислотность, °Т
<i>LC1</i>	Плотный равномерный сгусток без отделяемой сыворотки	88,7 ± 1,434
<i>LK2</i>	Плотный равномерный сгусток с отделением сыворотки	78,0 ± 2,483
<i>LK3</i>	Плотный равномерный сгусток с отделением сыворотки	93,0 ± 2,483
<i>LK4</i>	Плотный равномерный сгусток без отделяемой сыворотки	89,7 ± 1,434

Исходя полученных результатов видно, что наибольшей кислотообразующей способностью обладает штамм LK3, который и будет использоваться в сочетании с отобранными дрожжевыми изолятами при создании хлебопекарной закваски.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Характеристика микрофлоры. Возбудители брожения теста [Электронный ресурс] / Poznauka. – Россия, 2021. – Режим доступа: <https://poznauka.org/s62439t2.html/>. – Дата доступа: 27.12.2023.

Е.В. Комарова, доц., канд. техн. наук;  
В.М. Болотов, проф., д-р техн. наук;  
П.Н. Саввин, доц., канд. техн. наук  
(ВГУИТ, г. Воронеж, Россия)

## **ПРИМЕНЕНИЕ СМЕСЕВЫХ БАС ДЛЯ РАСШИРЕНИЯ АССОРТИМЕНТА ФАРМПРЕПАРАТОВ**

В настоящее время в фармацевтической промышленности широко используются продукты растительного и животного происхождения в качестве ингредиентов различного назначения, в том числе биологически активные соединения, извлекаемые из природного сырья.

В качестве него широко используются лекарственные растения как надежный, возобновляемый в больших количествах, недорогой и нетоксичный источник.

В фармацевтической индустрии применяется достаточно большое количество лекарственных растений. Эти растения могут использоваться в сухом виде, а также добавляться в лекарственные средства в виде экстрактов. Препараты, получаемые из растительного сырья путём вытяжки, входят в специфическую группу лекарственных средств называемых галеновыми препаратами.

Актуальность темы исследования заключается в выделении смесевых биологически активных соединений из фармацевтического растительного сырья. Преимущества: низкая токсичность при достаточно высокой эффективности; широкий спектр терапевтического действия; относительная дешевизна по сравнению с синтетическими препаратами; одновременное воздействие на все органы и системы организма; низкое количество побочных эффектов.

Изучен процесс получения новых видов экстрактов биологически активных соединений (БАС) цветков ромашки и календулы и листьев мать-и-мачехи. Цветки ромашки аптечной содержат в качестве ведущей группы БАС 0,2-0,8% эфирного масла, хамазулен (7-10%) и матрицин, которые обладают противовоспалительным, седативным и местно анестезирующим свойствами.

В цветочных корзинках ноготков лекарственных содержатся каротиноиды: каротин, рубиксантин, ликопин, цитроксантин, виолксантин, флавохром, флавоксантин и другие. Цветки ноготков применяют в стоматологии, гастроэнтерологии, при заболеваниях печени, в гинекологии.

Листья мать-и-мачехи содержат слизь, которая обуславливает обволакивающее, смягчительное и отхаркивающее действие, в состав груд-

ного сбора входят: горький гликозидтуссилягин, сапонины, аскорбиновая кислота, танин, дубильные вещества, каротиноиды и стерины.

В качестве экстрагентов смесевых БАС применялись водно-этанольные смеси с различным содержанием спирта. Изучен процесс экстракции при температурах от 20 °С до 60 °С в течение различного времени: от 24 ч до 30 суток.

В ходе экспериментальных исследований была выявлена различная биологическая активность образцов смесевых экстрактов.

Лечебные свойства БАС обуславливают благоприятное комплексное воздействие галеновых препаратов мать-и-мачехи на воспалительные процессы в слизистых оболочках дыхательных путей и ротоглотки. Биологически активные вещества, которые содержатся в цветках календулы (флавоноиды, алкалоиды, витамин С, горькие вещества, фитонциды, каротин, слизи, сапонины, дубильные вещества, эфирное масло, органические кислоты) имеют противомикробное, противовоспалительное и умеренное желчегонное действия.

Извлекаемый из цветков ромашки хамазулен обуславливает противовоспалительную и анальгезирующую активность экстрактов, антибактериальное и противоастматическое действие.

Также в образцах содержатся флавоноиды, апигенин, бисаболол, дубильные вещества, обеспечивающие вяжущий эффект; провитамин А и витамин С, растительные стерины, кумарины, обеспечивающие антикоагулянтный эффект, то есть препятствующие сворачиванию крови, натуральные органические кислоты, кверцетин.

Смесевые экстракты биологически активных соединений обладающих, антисептическим, противовоспалительным и обезболивающим действием позволят расширить ассортимент выпускаемой в настоящее время фармацевтической продукции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bolotov V.M., Komarova E.V., Savvin P.N. Effect of natural carotenoids and anthocyanins on properties of healthy food products // Top conference series: earth and environmental science. Сер. "International conference on production and processing of agricultural raw materials - technology of sugars, saccharine products and alcohol" 2021. С. 052001.

Н.Ю. Санникова, доц., канд. хим. наук;  
П.Т. Суханов, проф., д-р хим. наук;  
С.С. Никулин, проф., д-р техн. наук  
(ВГУИТ, г. Воронеж, Россия)

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СИМПЛЕКС-РЕШЕТЧАТОГО ПЛАНИРОВАНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АНЕСТЕТИКОВ В ЭКСТРАКТАХ**

Широкое применение местных анестетиков в медицине, ветеринарии и фармацевтической промышленности, а также возможное негативное воздействие на организм человека и окружающую среду, обуславливает необходимость разработки экспрессных и надежных способов их извлечения и определения, в том числе селективного, в водах, лекарственных препаратах и биологических объектах [1-6]. Разнообразие объектов анализа обуславливает необходимость отделения аналитов от мешающих компонентов, в которые могут входить неорганические соединения, добавки различной природы, красители, наполнители, связывающие вещества, примеси белков, продуктов их гидролиза – пептидов и аминокислот, липидов, углеводов, витаминов, ферментов и других соединений [7].

Решение задачи возможно с применением различных способов извлечения, концентрирования и разделения [8]. Нами предложена методика хроматографического определения их в тонком слое сорбента с предварительным концентрированием.

Располагая результатами эксперимента, нами применен метод симплекс-решетчатого планирования для оптимизации состава подвижной фазы, позволяющей более полно и селективно определять аминоэфирные и амино-амидные анестетики в экстрактах.

Объекты исследования: новокаин [2-(диэтиламино)этил-4-аминобензоата гидрохлорид], лидокаин [2-(диэтиламино)-N-(2,6-диметилфенил)-ацетамид гидрохлорид] и анестезин [4-аминобензойной кислоты этиловый эфир] – местные анестетики, наиболее применяемые в лечебной практике. Анализ включает подготовку пластин и хроматографической камеры, получение концентрата, нанесение пробы на пластину, хроматографирование [10].

Хроматографические системы для разделения выбирали исходя из природы анестетиков. Новокаин и лидокаин – высокогидрофильные соединения, поэтому основу подвижной фазы должен составлять гидрофильный растворитель. Анестезин плохо растворим в воде, что требует

введения в систему для хроматографирования гидрофобного компонента [9].

Нами применены двух- и трехкомпонентные смеси, состоящие из диметилкетона, ацетонитрила и гексана. Оптимизацию состава подвижной фазы проводили методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента. Матрица планирования эксперимента приведена в таблице.

**Таблица – Матрица симплекс-решетчатого плана эксперимента третьего порядка ({3,3} решетка)**

№ эксперимента	Соотношение компонентов, об. доли			Коэффициент подвижности
	Диметилкетон	Ацетонитрил	Гексан	
1	1	0	0	y <sub>i</sub>
2	0	1	0	y <sub>j</sub>
3	0	0	1	y <sub>k</sub>
4	2/3	1/3	0	y <sub>ij</sub>
5	1/3	2/3	0	y <sub>jj</sub>
6	0	2/3	1/3	y <sub>ik</sub>
7	0	1/3	2/3	y <sub>kk</sub>
8	2/3	0	1/3	y <sub>jk</sub>
9	1/3	0	2/3	y <sub>jk</sub>
10	1/3	1/3	1/3	y <sub>ijk</sub>

В результате статистической обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии, характеризующие состав трехкомпонентной подвижной фазы для разделения анестетиков (программа Simplex 3.0):

анестезин

$$y = 0,91 \cdot X_1 + 0,15 \cdot X_2 + 0,97 \cdot X_3 + 0,16 \cdot X_1 \cdot X_2 - 3,02 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,59 \cdot X_2 \cdot X_3 + 1,19 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 2,16 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) - 0,72 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) + 4,21 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

новокаин

$$y = 0,11 \cdot X_1 + 0,02 \cdot X_2 + 1,44 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,16 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,79 \cdot X_2 \cdot X_3 + 1,35 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) + 0,02 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) + 0,43 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) - 7,11 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

лидокаин

$$y = 0,50 \cdot X_1 + 0,38 \cdot X_2 - 0,70 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,20 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0,36 \cdot X_2 \cdot X_3 + 2,23 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) - 0,11 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3) + 1,17 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) + 9,36 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Для наиболее эффективного разделения анестезина, новокаина и лидокаина целесообразно применение подвижных фаз, содержащих 0,05



– 0,5 об. дол. диметилкетона, 0,1 – 0,45 об. дол. ацетонитрила и 0,4 – 0,8 об. дол. Погрешность значений коэффициентов подвижности анестетиков, полученных при моделировании, по отношению к экспериментально установленным, не превышает 10 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Byrne K., Engelbrecht C. Toxicity of local anaesthetic agents // Trends in Anaesthesia and Critical Care. 2013. V. 3, № 1. P. 25–30.
2. Карпук И.Ю. Аллергические реакции на местные анестетики: диагностика и профилактика // Вестник Витебского государственного медицинского университета. 2009. Т. 8, № 3. С. 61–68.
3. Лебедев К.А., Понякина И.Д., Митронин А.В. и др. Аллергические реакции на местные анестетики и методы их диагностики // Стоματοлогия для всех. 2005. № 3. С. 16–22.
4. Никоноров С.И., Климонов В.О., Голованова Т.С. Применение анестезирующих веществ в осетроводстве // Вопросы рыболовства. 2005. Т. 6, № 3–23. С. 575–598.
5. Воцинина Н.А. Химико-токсикологическое исследование производных п-аминобензойной кислоты (анестезина, новокаина, новокаи-намида) : автореф. дис...канд. фармац. наук. Курск : Курск. мед. ун-т. 2000. 20 с.
6. Рыбин, Е.В. Влияние димексида на организм лошадей // Электронный ресурс: [http://www.rusnauka.com/28\\_OINXXI\\_2010/-Veterenaria/72596.doc.htm](http://www.rusnauka.com/28_OINXXI_2010/-Veterenaria/72596.doc.htm)
7. Евстигнеева В.П., Шкутина И.В, Брежнева Т.А. Химико-токсикологический анализ на группу веществ, изолируемых экстракцией и сорбцией. Наркотические и другие одурманивающие средства. Воронеж: Вор. гос. ун-т, 2004. 47 с.
8. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Общие вопросы. Методы разделения. Москва: Высш. шк., 1999. 351 с.
9. Коренман Я.И., Чибисова Т.В., Суханов П.Т. и др. Экстракционно-хроматографическое определение местных анестетиков в водных средах // Аналитика и контроль. 2013. Т.17, №4. С. 465 – 471.
10. Сумина Е.Г., Штыков С.Н., Тюрина Н.В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. Саратов: изд-во Саратов. гос. ун-та, 2006. 112 с.

П. Н. Саввин, доц., канд. техн. наук;  
В. М. Болотов, проф., д-р техн. наук;  
Е. В. Комарова, доц., канд. техн. наук  
(ВГУИТ, г. Воронеж, Россия)

## **РАЗРАБОТКА НАТУРАЛЬНОЙ КОСМЕТИКИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ**

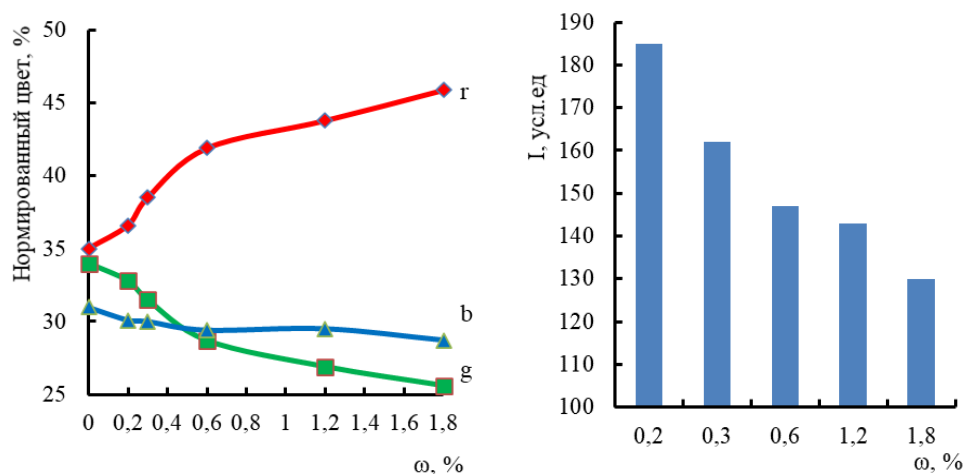
В наше время люди по всему миру все более озабочены благополучием нашей планеты. Потребители теперь рассматривают устойчивость, натуральное происхождение, безопасность продукта и прозрачность как ключевые факторы, влияющие на их решение потреблять определенные косметические товары.

Концепция устойчивой красоты также включает в себя оптимизацию процессов, связанных с доставкой продукции от фабрик к потребителям, включая производство, упаковку, транспортировку и отгрузку. Компании все чаще ищут методы уменьшения углеродного следа своей деятельности, внедряя переработанные компоненты в продукты, сокращая отходы и поощряя повторное использование.

Косметические бренды глобально предпринимают усилия по разработке новых формул на основе передовых научных достижений, чтобы гарантировать, что натуральные экстракты ингредиентов продлевают свое действие, не вредя человеку и окружающей среде. Это концепция "зеленой косметики" или "зеленой химии" [1].

Для обогащения косметических средств были использованы натуральные растительные экстракты антоциан- и каротиноид-содержащего сырья. Выделение экстрактов проводили этиловым спиртом при температуре  $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 45-60 минут. В качестве объектов исследования рассмотрены гель для душа с экстрактом черной смородины и эмульсионный крем с экстрактом облепихи. Приготовление образцов косметических средств в лабораторных условиях вели по описанным в литературе методикам [2]. Экстракты вводили на стадии охлаждения при температуре не выше  $45^\circ\text{C}$ .

Визуальная оценка окраски образцов геля показала, что введение даже небольшого количества экстракта изменяет окраску на розово-красную. Методом цветометрии [3] был проведен анализ окраски гелей для душа. Показано (рис. 1) что увеличением доли экстракта растет содержание красной компоненты. Доля синей и зеленой компонент незначительно при этом снижается.



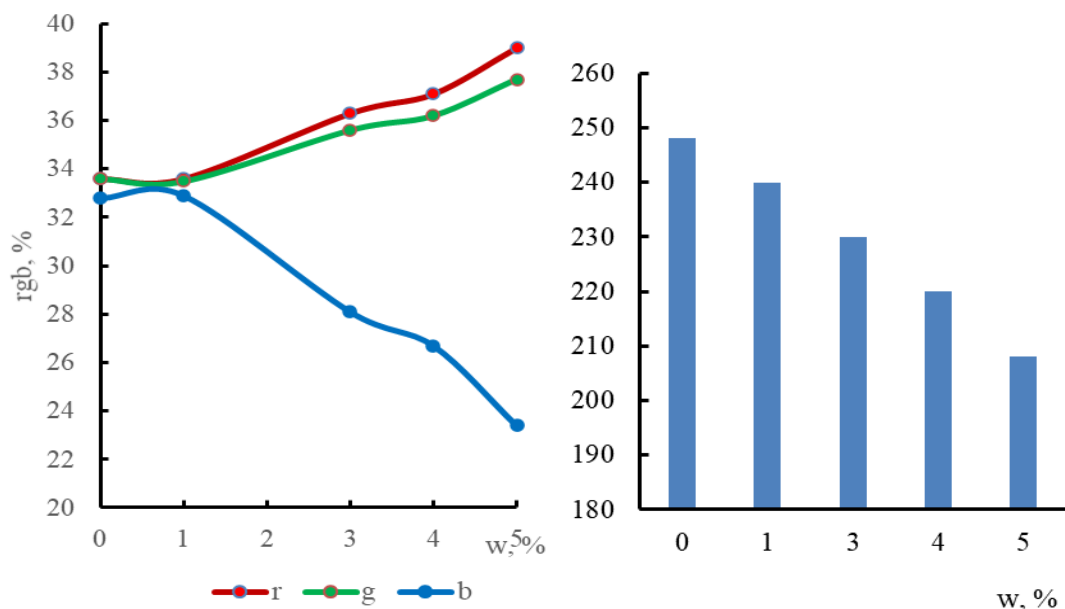
**Рисунок 1 – Цветометрическая оценка геля для душа с экстрактом черной смородины**

В отсутствии экстракта гель практически прозрачен, введение экстракта снижает интенсивность окраски. Исследование в течение 6 месяцев показало, что окраска геля достаточно стабильна

Показатели качества геля для душа определялись согласно требованиям ГОСТ 31696-2012 «Продукция косметическая гигиеническая моющая. Общие технические условия». Отмечается, что введение экстракта черной смородины в состав геля для душа в исследуемом количестве не оказывает отрицательного влияния на качество готового продукта.

Таким образом, в зависимости от требуемой насыщенности цвета, определяемой подбором ароматизатора, количество введенного экстракта может составлять около 1 %. Введение большего количества нецелесообразно по экономическим соображениям.

Готовые образцы эмульсионного крема представляют собой густые однородные системы от молочно-белого (контроль) до светло-желтого в зависимости от количества введенного экстракта. Цветометрический анализ окраски образцов крема показал, что введение менее 1% экстракта практически не оказывает изменения окраски (наблюдается равенство цветовых компонент, характерное для белого и серого цветов). С увеличением количества введенного экстракта наблюдается синхронный рост доли красной и зеленой компонент при одновременном снижении синей (рис. 2). Интенсивность окраски снижается при увеличении доли экстракта облепихи в составе крема. При этом в процессе хранения произошло незначительное увеличение показателя, что косвенно свидетельствует о снижении доли каротиноидов в составе, вероятно, вследствие окислительных процессов.



**Рисунок 2 – Цветометрическая оценка крема для лица**

Анализ образцов показал соответствие требованиям ГОСТ 31460-2012 «Кремы косметические. Общие технические условия». Введение экстракта облепихи в исследуемых дозировках не оказывает отрицательного влияния на органолептические и физико-химические показатели качества эмульсионного крема. Рекомендуемое количество составляет 3–4 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волжина В. Д. Основные тренды и тенденции российского рынка косметических товаров // MODERN SCIENCE, 2020 – № 6-1– С. 33-41
2. Бондаренко, Ж. В. Технология парфюмерно-косметических продуктов. Лабораторный практикум / Ж. В. Бондаренко, М. В. Андрюхова. – Минск :БГТУ, 2018. – 98 с.
3. Байдичева, О. В. Цветометрия – новый метод контроля качества пищевой продукции / О. В. Байдичева [и др.] // Пищевая промышленность. – 2008. – № 5. – С. 20–22.

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СУЛЬФИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ САХАРНЫХ КОЛЕРОВ

Нами проведены исследования по изучению влияния сульфитных соединений на процесс карамелизации углеводов с целью изучения образования красящих веществ и побочных продуктов в технологии получения сахарных колеров. Нагревание раствора углеводов при высокой температуре вызывает не только процесс карамелизации, но и образование гидроксиметилфурфузола и продуктов его распада из-за повышения кислотности среды [1]. В свою очередь, гидроксиметилфурфузол предполагает потенциальную токсичность и канцерогенность для организма человека [2]. Сахарные колеры получали термической обработкой глюкозо-фруктозного сиропа с массовой долей углеводов 70% при температуре 160°C с добавлением в реакционную массу сульфита натрия в плоскостном термоизолированном реакторе из нержавеющей стали при непрерывном перемешивании и температурном контроле.

Количественное содержание гидроксиметилфурфузола в полученных сахарных колерах определяли спектрометрическим методом, записывая электронный спектр поглощения в УФ-области, с последующим фиксированием максимума поглощения гидроксиметилфурфузола. Выполненные исследования показывают, что увеличение концентрации сульфита натрия в реакционной смеси приводит к повышению содержания гидроксиметилфурфузола и его производных в сахарных колерах (рис. 1–5).

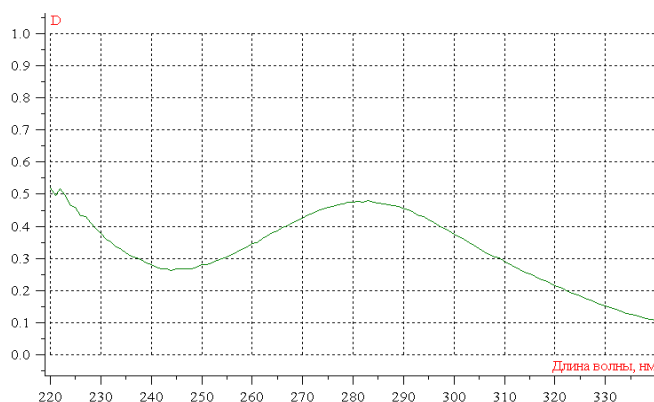
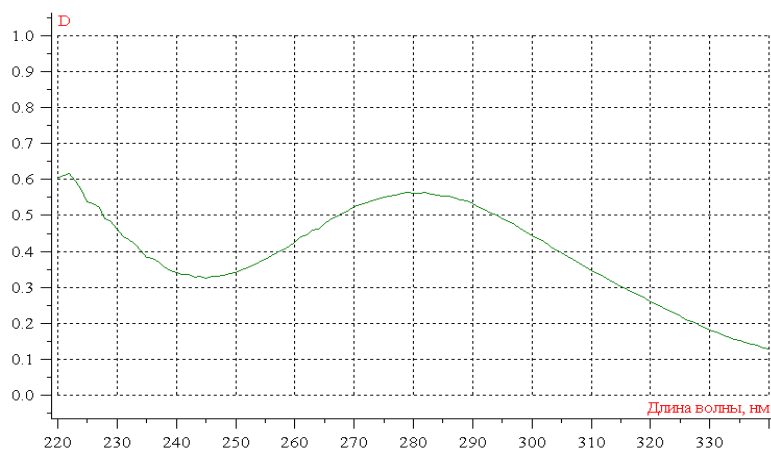
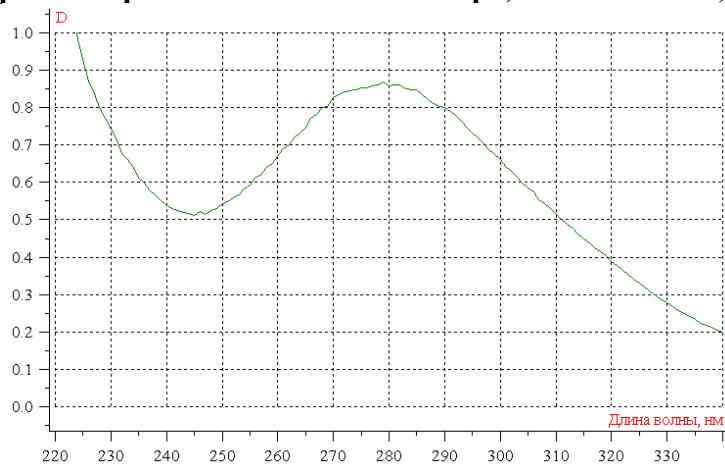


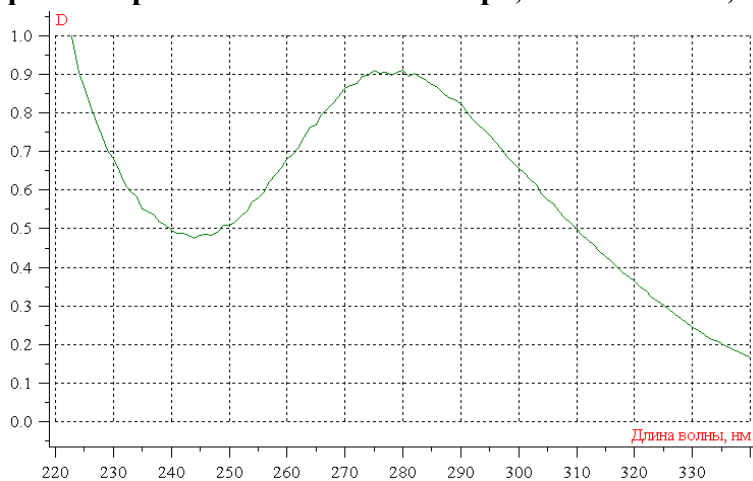
Рисунок 1 – Спектральные характеристики сахарного колера с добавлением 1 г сульфита натрия в УФ области спектра,  $\lambda_{\text{max}} = 285$  нм,  $A = 0,4805$



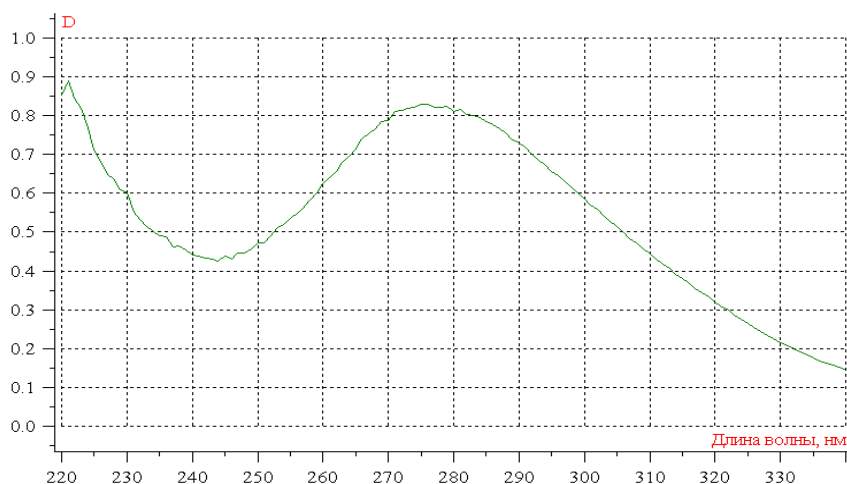
**Рисунок 2 – Спектральные характеристики сахарного колера с добавлением 2 г сульфита натрия в УФ области спектра,  $\lambda_{\text{max}}= 285 \text{ нм}$ ,  $A=0,5679$**



**Рисунок 3 – Спектральные характеристики сахарного колера: с добавлением 3 г сульфита натрия в УФ области спектра,  $\lambda_{\text{max}}= 285 \text{ нм}$ ,  $A=0,8678$**



**Рисунок 4 – Спектральные характеристики сахарного колера с добавлением 5 г сульфита натрия в УФ области спектра,  $\lambda_{\text{max}}= 285 \text{ нм}$ ,  $A=0,9107$**



**Рисунок 5 – Спектральные характеристики сахарного колера: с добавлением 5 г сульфита натрия (в растворе) в УФ области спектра,  $\lambda_{\text{max}} = 285$  нм,  $A = 0,7733$**

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Экспериментально доказано, что с увеличением концентрации сульфита натрия в реакционной массе возрастает содержание гидроксиметилфурфура в сахарных колерах.

2. Выявлено, что добавление сульфита натрия в виде раствора значительно снижает содержание гидроксиметилфурфура.

3. Предложен способ оценки качества сахарных колеров спектрофотометрическим методом в УФ-области спектра по содержанию гидроксиметилфурфура и его производных.

#### 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. Щербань, А. И. Химия углеводов и свеклосахарного производства [Текст]: учеб. пособие / А. И. Щербань, В. М. Болотов, В. А. Голыбин – Воронеж. гос. технол. акад. – Воронеж: ВГТА, 2009. – 90 с.

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЛАВОНОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Полученные по разработанному способу [1] растворы флавонол-агликонов, антоциан-агликонов и антоциан-гликозидов в ацетоне, этаноле и изопропиловом спирте с добавлением воды анализировали на изменение цветометрических характеристик в зависимости от полярности растворителей. Для анализа цветовых характеристик растворов использовали планшетный сканер HPScanJet 3570 C с применением компьютерной обработки изображений в цветовом режиме RGB. Сканирование проводили в цветовом режиме TrueColor, оптическое разрешение 300 dpi, размер не менее 100×100 pix. Растворы помещали в оптические кюветы, толщина которых составляет 5 мм. Кюветы помещали в специальную приставку и исследовали по ранее описанной методике [2].

Для проведения исследований флавонол-гликозид и флавонол-агликон в количестве 1 г смешивали с 10 мл растворителя в мерной колбе объёмом 10 см<sup>3</sup>. Далее полученный рабочий раствор разделяли на две части, первая часть использовалась для анализа, а вторая перед проведением исследований подвергалась разбавлению дистиллированной водой до метки таким образом, чтобы концентрация растворителя уменьшалась со 100% до 50%. Последующие растворы так же разделялись на две части. Разбавление растворов продолжалось до 25% концентрации исходного растворителя и 12,5% концентрации. По результатам исследований полученных цветометрических rgb-характеристик растворов пигментов различной концентрации в растворах с разной полярностью растворителей строились графики зависимости интенсивности окраски каждого r, g, b – параметра от степени полярности растворителя.

При этом полярность растворителя оценивали методом расчета полярности растворителя в чистом виде (100%) и с добавлением воды по формуле:

$$P^0 = P^0_{\text{р-ля}} * \omega_{\text{р-ля}} + P^0_{\text{воды}} * \omega_{\text{воды}},$$

где  $P^0_{\text{р-ля}}$  является элюотропным параметром растворителя со 100% концентрацией,  $\omega_{\text{р-ля}}$  – процентное содержание растворителя в растворе,  $P^0_{\text{воды}}$  – элюотропный параметр растворителя, принимаемый за единицу,  $\omega_{\text{воды}}$  – процентное содержание воды в растворе.



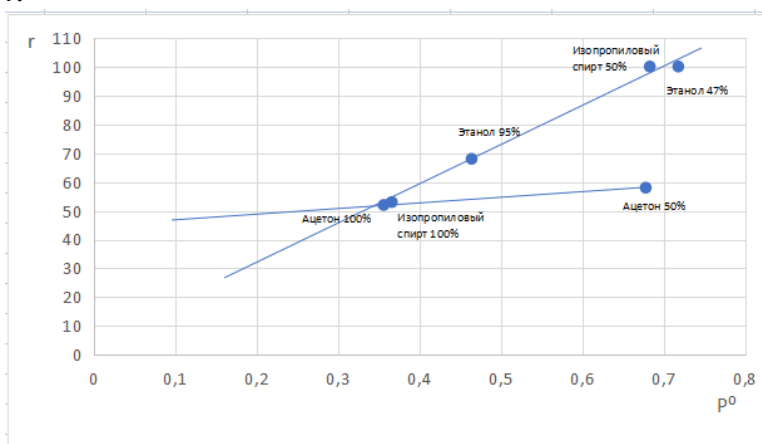
Исходя из литературных сведений нашли коэффициент  $P^{\circ}$  для разбавленных растворов ацетона, этанола и изопропилового спирта:

$$P^{\circ}_{50\% \text{ ацетон}} = 0,356 * 0,5 + 1,00 * 0,5 = 0,678$$

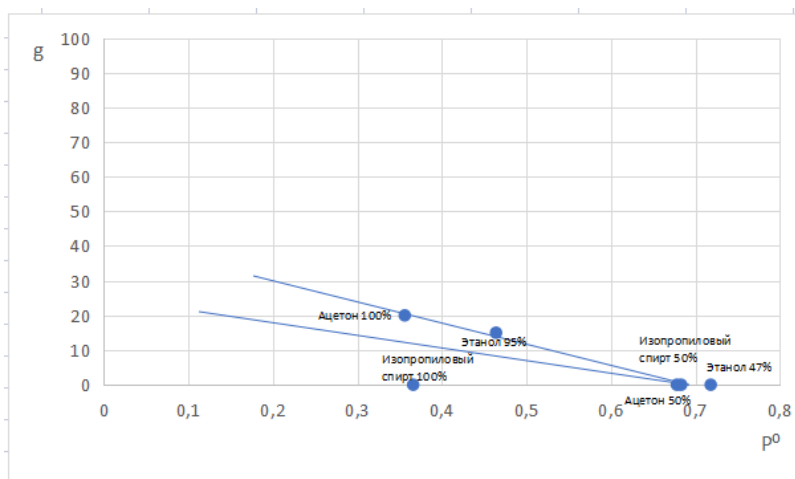
$$P^{\circ}_{50\% \text{ этанол}} = 0,366 * 0,5 + 1,00 * 0,5 = 0,683$$

$$P^{\circ}_{50\% \text{ изопр.с.}} = 0,436 * 0,5 + 1,00 * 0,5 = 0,718$$

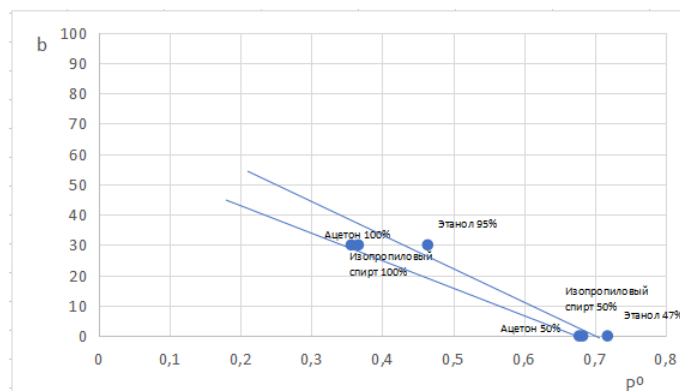
Некоторые зависимости цветности отдельных показателей  $r$ ,  $g$  и  $b$  от полярности растворителя для антоциан-гликозида представлены на рисунках 1–4.



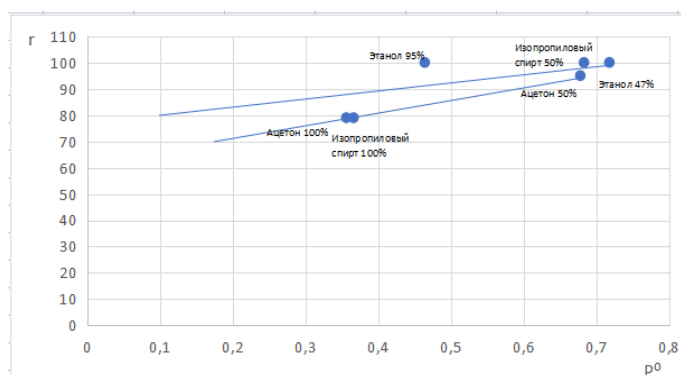
**Рисунок 1 – Зависимость цветиметрической характеристики  $r$  антоциан-гликозида от полярности и концентрации растворителей: ацетона, этанола, изопропилового спирта**



**Рисунок 2 – Зависимость цветиметрической характеристики  $g$  антоциан-гликозида от полярности и концентрации растворителей: ацетона, этанола, изопропилового спирта**



**Рисунок 3 – Зависимость цветовой характеристики  $b$  антоциан-гликозида от полярности и концентрации растворителей: ацетона, этанола, изопропилового спирта**



**Рисунок 4 – Зависимость цветовой характеристики  $g$  антоциан-агликона от полярности и концентрации растворителей: ацетона, этанола, изопропилового спирта**

Изучены зависимости величин цветности  $rgb$  – характеристик от полярности растворителей для природных и модифицированных флавоноидов, способ получения которых из растительного сырья предусматривает экстрагирование природных флавоноидов, концентрирование экстракта и проведение процесса гидролиза гликозидной связи флавоноидов нагреванием реакционной смеси в присутствии каталитического количества концентрированной ортофосфорной кислоты при нагревании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент № 2733411 (РФ). Способ получения гидрофобных флавоноидных и антоциановых соединений из флавоноидсодержащего растительного сырья/ В.М.Болотов, Е.В.Комарова, П.Н.Саввин // БИ 2020г, №28. – с. 6.

2. Байдичева, О.В. Цветометрия – новый метод контроля качества пищевой продукции / О.В. Байдичева, В.В. Хрипушин, Л.В. Рудакова, О.Б. Рудаков // Пищевая промышленность. 2008, № 5. – С. 20-22.

## **ВЕРИФИКАЦИЯ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУХИХ ОБЕЗЖИРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В СЛИВОЧНОМ МАСЛЕ**

Качество молока и продуктов его переработки определяется процентным содержанием сухого молочного остатка (СМО) и сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО) или сухих обезжиренных веществ. В СМО, на долю которого приходится от 11 до 14 % общей массы молока или молочного продукта, входят все ингредиенты, за исключением воды. СОМО, массовая доля которого в молоке обычно не превышает 9 %, но и не должна быть меньше 8 %, – это сухой остаток без воды и молочного жира. СОМО считается более стабильным показателем, чем СМО, так как не зависит от изменяющейся концентрации жира в молоке. Также в СОМО содержится ценный белок, который необходимо максимально сохранить для производства некоторых молочных продуктов (например, сыров) [1, 2].

Стандартизированные методы определения СОМО в молоке сыром и питьевом установлены ГОСТ 31450-2013, ГОСТ 31449-2013 и ГОСТ 32940-2014; в молочных продуктах – ГОСТ Р 54761-2011, ГОСТ 3626-73, ГОСТ Р 55361-2012. В настоящее время происходит принятие двух международных стандартов – ГОСТ ISO 3727-2 и ГОСТ ISO 8851-2, – устанавливающих метод определения сухих обезжиренных веществ в масле сливочном. Для применения методов испытаний, регламентированных данными стандартами, испытательная лаборатория должна выполнить верификационные исследования, подтверждающие способность получить достоверные результаты анализа по каждой конкретной методике измерений [3]. Учитывая это, целью нашей работы была верификация методов определения сухих обезжиренных веществ масла сливочного, установленных проектами ГОСТ ISO 3727-2 и ГОСТ ISO 8851-2.

Объектами исследования были отобранные в ноябре 2023 года из торговой сети образцы масла сливочного, характеристика которых приведена в таблице 1. В объектах исследования измеряли массовую долю сухого обезжиренного молочного остатка, используя методы испытаний, описанные в проектах ГОСТ ISO 3727-2 и ГОСТ ISO 8851-2. Экспериментальные работы проводили в испытательной лаборатории по контролю качества пищевых продуктов кафедры физико-химических методов и обеспечения качества на прошедшем поверку и обеспечивающем досто-

верность результатов измерений лабораторном оборудовании.

**Таблица 1 – Краткая характеристика объектов исследования**

Масло сладко-сливочное несоленое	Массовая доля жира, %	Сорт	Дата изготовления
«Брест-Литовск»	82,5	Высший сорт	08.11.2023
«Брест-Литовск»	72,5		11.11.2023
«Крестьянское»	72,5		13.11.2023
«Бутербродное»	61,5		19.11.2023

Последовательность этапов проведения измерений обоими методами представлена в таблице 2.

**Таблица 2 – Перечень операций для определения СОМО по ГОСТ ISO 8851-2 и ГОСТ ISO 3727-2 (контрольный)**

ГОСТ ISO 8851-2	ГОСТ ISO 3727-2
1	2
Стакан с палочкой высушивают в сушильном шкафу в течение 1 ч, при T=102°C, охлаждают и взвешивают с точностью до 1 мг	Чашку с палочкой и фильтрующий тигель высушивают в сушильном шкафу при T=102°C в течение 1 ч, охлаждают и взвешивают с точностью до 1 мг
Взвешивают от 9,5 до 10,5 г образца в стакане с точностью до 1 мг	Взвешивают до 5 г образца в чашке с точностью до 1 мг
Нагревают стакан с образцом на плитке при температуре 120–160°C в течение не более 20 мин до получения светло-коричневого или желто-коричневого цвета сухих обезжиренных веществ	Чашку с пробой и палочкой нагревают в сушильном шкафу при T=102°C в течение 15 ч, затем охлаждают до комнатной температуры.
Добавляют 30 мл петролейного эфира, нагревают и охлаждают. Затем добавляют еще 60 мл петролейного эфира, тщательно перемешивают и дают сухим обезжиренным веществам осесть в течение 5 мин. Данную операцию повторяют 2 раза.	В чашку с пробой добавляют 15 мл петролейного эфира, палочкой отделяют осадок, растворитель переносят в фильтрующий тигель и оставляют фильтроваться в отсосной колбе. Процедуру выполняют 4 раза.
Петролейный эфир сливают и к осадку добавляют еще 60 мл петролейного эфира и снова его сливают.	Осадок в тигле промывают предварительно подогретым до T=25°C 25 мл петролейного эфира.
Стакан и его содержимое нагревают на плитке при T=70–80°C в течение 10-15 мин.	Чашку, палочку и фильтрующий тигель высушивают в сушильном шкафу при T=102°C в течение 30 мин.

Продолжение таблицы 2

1	2
Добавляют 40 мл петролейного эфира и разбивают комки стеклянной палочкой, стеклянную палочку промывают 20 мл петролейного эфира и сливают в стакан, Содержимое тщательно перемешивают. Данную операцию повторяют 2 раза.	Высушенные чашку, палочку и фильтрующий тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.
Стакан с содержимым нагревают на плитке при T=70-80°C в течение 10-15 мин.	
Стакан с высушенным осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 1 мг.	

Результаты определения СОМО в образцах сливочного масла с разной массовой долей жира приведены в таблице 3 и свидетельствуют о близости данных, полученных двумя методами. Также следует отметить, что представленные в таблице 3 численные значения СОМО соответствуют общепринятым данным по содержанию сухих обезжиренных веществ в сливочном масле, равному 1–13% [4].

**Таблица 3 – Содержание сухих обезжиренных веществ (%) в объектах исследования**

Обозначения стандартов на методы испытаний	Наименование образцов масла сладко-сливочного			
	«Брест-Литовск», 82,5 %	«Брест-Литовск», 72,5 %	«Крестьянское», 72,5 %	«Бутербродное», 61,5 %
ГОСТ ISO 8851-2	1,60	–	2,52	3,56
ГОСТ ISO 3727-2	1,73	2,51	–	3,57

Результаты расчета метрологических характеристик двух методик измерений содержания сухих обезжиренных веществ в образцах сливочного масла приведены в таблицах 4 и 5.

**Таблица 4 – Результаты расчета критериев приемлемости методики измерения СОМО по проекту ГОСТ ISO 8851-2**

Показатель	Наименование образцов масла сладко-сливочного		
	«Брест-Литовск»	«Крестьянское»	«Бутербродное»
СКО повторяемости	0,056	0,114	0,136
Предел повторяемости, %	0,08	0,16	0,19
Предел повторяемости по ГОСТ ISO 8851-2, %, не более	0,20%		

**Таблица 5 – Результаты расчета критериев приемлемости методики измерения СОМО по проекту ГОСТ ISO 3727-2**

Показатель	Наименование образцов масла сладко-сливочного		
	«Брест-Литовск», 82,5 %	«Брест-Литовск», 72,5 %	«Бутербродное», 61,5 %
СКО повторяемости	0,197	0,117	0,121
Предел повторяемости, %	0,5516	0,3276	0,336
СКО воспроизводимости	0,197	0,117	0,121
Предел воспроизводимости, %	0,5516	0,3276	0,336
Расширенная неопределенность, $\pm U_j$ , %	0,394	0,234	0,242

Анализ представленных в таблицах 4 и 5 данных указывает на способность испытательной лаборатории по контролю качества пищевых продуктов получать достоверные результаты определения СОМО масла сливочного по рассмотренным стандартам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вышемирский, Ф. А., Свириденко Ю. Я. Роль компонентов сливочного масла в формировании его структуры и качества / Ф. А. Вышемирский, Ю. Я. Свириденко // Сыроделие и маслоделие. – 2012. – № 5. – С. 12–15.
2. Поросятников, А. В. Классификация существующих методов производства сливочного масла / А. В. Поросятников // Научный вестник Технологического института - филиала ФГБОУ ВПО Ульяновская ГСХА им. П.А. Столыпина. – 2015. – № 14. – С. 147–153.
3. Голубкова, Е. В. Комина И. Г., Чиканцева Е. И. Валидация и верификация методик измерений: мнения и взгляды / Е. В. Голубкова, И. Г. Комина, Е. И. Чиканцева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89, № 2-2. – С. 77–80.
4. Топникова, Е. В. Основные факторы, влияющие на качество и хранимоспособность сливочного масла / Е. В. Топникова // Сыроделие и маслоделие. – 2011. – № 4. – С. 51–54.

## **ПРОБЛЕМЫ ИНТЕГРИРОВАНИЯ ЗАРЯДОВ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ИМПУЛЬСОВ**

В счетчиках фотонов выходные сигналы детектора принято называть одноэлектронными импульсами, поскольку каждый из них вызван отдельным фотоэлектроном, выбитым зарегистрированным фотоном из фотокатода. Такие импульсы несут информацию об обнаруженных фотонах, и мощность регистрируемого сигнала пропорциональна числу одноэлектронных импульсов в единицу времени – скорости счета импульсов.

Область применения счетчиков фотонов в настоящее время весьма обширна: астро- и биофизика, оптическая связь, квантовая криптография и проч. [1, 2]. Точность измерения светового сигнала определяется квантовым шумом самого сигнала [3, 4], что является фундаментальным ограничением. Однако для реального счетчика фотонов и эта точность недостижима в силу далеко не стопроцентной квантовой эффективности фотокатода и наличия неустраняемых собственных темновых сигналов квантового фотоприемника.

Другая проблема счетчика фотонов состоит в малой величине одноэлектронного импульса, поскольку фотоэлектрон имеет заряд только  $10^{-19}$  Кл, что на несколько порядков ниже уровня тепловых шумов входного каскада любого усилителя.

Такая ситуация требует применения квантовых методов умножения фотоэлектронов до приемлемого для последующей обработки радиотехническими средствами. В качестве механизмов умножения в настоящее время применяется вторичная электронная эмиссия в вакууме в условиях разгона умножаемых электронов до энергий порядка  $10^2$  эВ и лавинный процесс в полупроводниках.

В первом случае систему умножения необходимо делать многокаскадной, поскольку коэффициент вторичной эмиссии для большинства пригодных материалов не превышает десяти, что требует высоковольтных и высокостабильных источников питания. Реализуемый в современных фотоприемниках с многокаскадным умножителем (фотоэлектронный умножитель – ФЭУ) коэффициент усиления достигает  $10^6$ - $10^9$  при напряжениях питания от 1 до 3 кВ.

Во втором случае (лавинные фотодиоды – ЛФД) коэффициент усиления в лучшем случае составляет  $10^3$ , что создает проблемы обработки одноэлектронных импульсов.

Процесс «усиления» фотоэлектрона также сопровождается квантовой неопределенностью, в результате чего амплитуды одноэлектронных импульсов приобретают довольно широкое статистическое распределение. Для «хороших» ФЭУ это распределение подобно пуассоновскому с параметром 2-5, а для ЛФД это распределение ближе к экспоненциальному. Это создает проблему отделения одноэлектронных импульсов от темновых, амплитудные распределения которых перекрываются. В этой связи регистрируемый сигнал можно рассматривать как шумоподобный, а процедуру отбора – непараметрической.

Тем не менее существует возможность оптимизации процесса отбора таких сигналов путем амплитудной дискриминации импульсов малых амплитуд, среди которых пропорция темновых существенно выше [5]. Поэтому повышение точности измерения слабых световых сигналов связано с улучшением эффективности амплитудного отбора.

Подобная задача в настоящее время успешно решена в области ядерной спектроскопии путем активного интегрирования зарядов отдельных импульсов [6]. Однако в счетчиках фотонов из-за малой длительности одноэлектронных импульсов (десятки наносекунд против микросекунд в сцинтилляционных детекторах) привычные методы интегрирования на интегральных операционных усилителях долгое время считались неприемлемыми.

Появление новых усилителей с полосой единичного усиления до нескольких десятков мегагерц частично решило проблему, по меньшей мере для скоростей счета порядка  $10^4 \text{ с}^{-1}$  [7, 8]. При этом для широкодиапазонных счетчиков фотонов по-прежнему есть необходимость конструирования широкополосных дифференциальных усилителей для построения интеграторов, способных обрабатывать сигналы со скоростями нарастания до  $10^3 \text{ В/с}$  [9]. Лучше всего этим целям могли бы отвечать однокристалльные транзисторные сборки, а в перспективе – графеновые полевые транзисторные структуры, экспериментальные образцы которых уже появляются [10].

При этом промышленностью уже освоен выпуск интегральных операционных усилителей с частотными свойствами, удовлетворительными для нескоростных счетчиков фотонов на фотоэлектронных умножителях, одноэлектронные импульсы которых имеют длительность 10-



20 нс. Большинство из них проектируются на комплементарных биполярных транзисторах.

Изделия с приемлемыми характеристиками разрабатываются в Беларуси для последующего производства на НПО «Интеграл» [11]. В частности, операционный усилитель OАmp9 продемонстрировал в режиме повторителя время переключения в пределах 10 нс. Предельная скорость нарастания выходного напряжения для него была 0,7-0,9 В/нс в зависимости от схемы включения корректирующих цепей. Однако обеспечиваемый коэффициент усиления этой схемы составил только  $2 \cdot 10^3$ .

Подобный усилитель с пониженным уровнем шумов OАmp10 [11] обладал скоростью нарастания выходного напряжения до 0,4 В/нс при максимальном коэффициенте усиления по напряжению  $10^6$ .

Фирма Analog Devices изготовила [12] линейку быстродействующих приборов с различными технологическими маршрутами: AD797, ADA4857, AD8000, AD8007 AD8009. Среди них рекордными параметрами по скорости нарастания (1,4 В/нс) обладают изделия AD8055А и AD8056А при невысоком коэффициенте усиления по напряжению (менее 1000), что может быть достаточно в быстродействующих цифровых системах, на слишком мало для аналоговых измерительных цепей.

Таким же недостатком обладают сверхбыстродействующие усилители фирмы National Semiconductor LM6172 (скорость нарастания 3 В/нс, усиление  $3 \cdot 10^3$ ) и LM7171 (4,2 В/нс и  $2 \cdot 10^3$ , соответственно).

Конкурентоспособными выглядят операционные усилители российского НПП «ПУЛЬСАР» [13]. В частности, изделие K1432УД1АР демонстрирует скорость нарастания выходного сигнала до 1 В/нс, K1432УД8Р – 1,4 В/нс, K1432УД11Р – 2 В/нс, а K1432УД16 – до 1 В/нс при обратной связи по напряжению. Однако и для них коэффициент усиления невелик.

Таким образом, в настоящее время уже имеется возможность реализовать счетчики фотонов с интегрированием зарядов одноэлектронных импульсов, что позволит улучшить эффективность их амплитудной селекции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ветохин С. С. Одноэлектронные фотоприемники / С. С. Ветохин, И. Р. Гулаков, А. Н. Перцев, И. В. Резников. - 2-е изд., перераб. и доп. М. : Энергоатомиздат, 1986. 160 с.
2. Гулаков И. Р., Зеневич А. О. Фотоприемники квантовых систем. Минск : УО ВГКС, 2012. 274 с.

3. Advanced Photon counting: application, methods, instrumentation/Springer Series on Fluorescence. Springer International Publishing Switzerland, 2015. 371 p.
4. Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy/Lectures presented at the NATO Advanced Study Institute, Capri, Italy, July 16-27,1973. 1974 Springer Science+Business Media New York, 1974. 575 p.
5. Ветохин С.С. К выбору порога амплитудной дискриминации одноэлектронного диссекторного датчика/С. С. Ветохин, И. Н. Пустынский, И. В. Резников, А. П. Ташкун. Оптическая и электрооптическая обработка информации. М.: Наука. 1975, с. 41-47.
6. Егоров М. В., Неронский Р. В. Схемные решения отдельных каскадов приемного тракта атмосферной оптической линии связи // Радиопромышленность. 2017. № 3. С. 60–67.
7. Ветохин С.С. Комплексные исследования фотоумножителей для астрофотометрии/ С. С. Ветохин, В. И. Антонов, И. Р. Гулаков, Ю. В. Писляк. Депонир. В ВИНТИ 23.05.1978, №1668-деп.
8. Антоневи́ч А.И. Измеритель зарядов импульсов/Приборы и техника эксперимента, 1979, №6. С. 181-183.
9. Антоневи́ч А. И., Буцкий В. В., Ветохин С. С. Быстродействующий дифференциальный усилитель на дискретных элементах/Приборы и техника эксперимента, 1979, №4. С. 157-158.
10. Свинцов Д. А. Туннельные полевые транзисторы на основе графена/ Физика и техника полупроводников, 2013, том 47, вып. 2. С. 244-250.
11. Дворников О. В. Быстродействующие широкополосные операционные усилители на базовом матричном кристалле/Известия вузов. Электроника, 2023, том 28, вып. 1. С. 93-111.
12. Close J. High speed op amps: performance, process and topologies // 2012 IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting (BCTM). Portland, OR: IEEE, 2012. P. 1–8.
13. Интегральные микросхемы. М. : ФГУП «НПП «ПУЛЬСАР», 2006. 40 с.

УДК 665.947.2.063.8

А. М. Брайкова, доц., зав. кафедрой, канд. хим. наук;  
Т. А. Базыльчук, зам. декана, канд. техн. наук; Ю. А. Яковенко, студ.  
(БГЭУ, г. Минск)

## **МОНИТОРИНГ КАТИОННО-АНИОННОГО СОСТАВА ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Жидкие комплексные удобрения представляют собой растворы, содержащие комплекс минеральных элементов, необходимых растениям для полноценного роста и развития. Удобрения широко применяются в сельском хозяйстве, садоводстве и огородничестве, поскольку способствуют поступлению питательных веществ в растения, обеспечивающих их устойчивость и продуктивность.

Жидкие комплексные удобрения удобны в применении, имеют сбалансированный состав, быстро усваиваются растениями. Жидкие комплексные удобрения выбирают с учетом периода вегетации растений, потребности конкретных культур в питательных веществах, условий возделывания и состава почв и др.

В Республике Беларусь принят целый ряд технических нормативных правовых актов (ТНПА), устанавливающих требования к удобрениям, основными из которых являются: Технический регламент Евразийского экономического союза ТР ЕАЭС 039/2016 «О требованиях к минеральным удобрениям», Технический регламент Республики Беларусь ТР 2010/014/ВУ «Минеральные удобрения. Безопасность», межгосударственный стандарт ГОСТ 34102-2017 «Удобрения органические на основе органоминеральных отходов» и др.

Согласно требованиям ТНПА, в удобрениях минеральных и органических регламентируются показатели качества и безопасности, среди которых такие физико-химические показатели, как значение pH, общая минерализация, массовые доли первичных питательных веществ (N, P, K), массовые доли вторичных питательных веществ (Ca, Mg, Na и др.).

Цель работы – провести мониторинг физико-химических показателей качества удобрений, отвечающих за их катионно-анионный состав, таких как, содержание  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , показатель кислотности pH, показатель общей минерализации.

Для исследования были выбраны образцы жидких комплексных удобрений, реализуемых на рынке Республики Беларусь, характеристика которых представлена в таблице 1.

**Таблица 1 – Характеристика образцов жидких комплексных удобрений**

№	Название	Назначение	Страна-производитель	Состав
1	Жидкий биогумус	Корневая подкормка растений	Беларусь	Гуминовые кислоты, фульвокислоты, природные фитогормоны, макро- и микроэлементы
2	Удобрение комплексное «Витокоттеиль»	Для подкормки капусты, огурцов	Беларусь	Азот 0,4-0,6%; фосфор 0,3-0,5%; калий 0,3-0,5%; бор 0,005-0,015 г/дм <sup>3</sup> ; медь 0,01-0,02 г/дм <sup>3</sup> ; цинк 0,01-0,035 г/дм <sup>3</sup> ; марганец 0,005-0,02 г/дм <sup>3</sup> ;
3	Удобрение комплексное «Витокоттеиль»	Для подкормки растений	Беларусь	Азот 0,6-0,7%; фосфор 0,2-0,3%; калий 0,65-1%; бор 0,01-0,035 мг/дм <sup>3</sup> ; цинк 0,024-0,055 г/дм <sup>3</sup> ; марганец 0,008-0,045 г/дм <sup>3</sup> ; магний 0,01-0,012 г/дм <sup>3</sup> ; молибден 0,008-0,025 г/ дм <sup>3</sup> ; селен 0,0002-0,0007 г/ дм <sup>3</sup> .
4	Белвито	Для фиалок	Беларусь	Азот 3,1-3,8 %; калий 3,8-4,5; фосфор 0,8-1,2 %; магний 0,55-0,75 %; микроэлементы: железо, марганец, цинк, кобальт, медь, молибден, бор.
5	Жидкое удобрение «Здравень-аква»	Для подкормки томатов и перцев	Россия	Азот 1,2%, фосфор 4,6%, калий 3,5%, магний 0,4%, бор 0,006%, марганец 0,008%, цинк 0,004%, медь 0,005%, молибден 0,001%, гумат натрия 0,6%. В форме хелатов: Mn, Zn, Cu.
6	Мечта ботаника	Для подкормки лимона, мандарина жасмина	Беларусь	Азот 0,4-0,6%; фосфор 0,3-0,5%; калий 0,3-0,5%; бор 0,005-0,015 г/дм <sup>3</sup> ; марганец 0,005-0,02 г/дм <sup>3</sup> ; магний 0,014-0,07 г/дм <sup>3</sup> ;
7	Мир цветов	Для декоративно-цветущих растений	Беларусь	Азот 0,3-0,5%; фосфор 0,3-0,5%; калий 0,3-0,5%; марганец 0,005-0,015 г/дм <sup>3</sup> ; магний 0,002-0,02 г/дм <sup>3</sup> .
8	Биогумус для растений	Для повышения плодородия почвы	Россия	Азот 3 кг/т; калий 3 кг/т; фосфор 2 кг/т.

Методика проведения исследования. Значение показателя кислотности определяли с помощью рН-метра марки рН-150М, предварительно откалиброванного по трем буферным растворам с рН 4,01; 6,80 и 9,18, приготовленным из стандарт-титров. Показания прибора считывали не

ранее, чем через 1,5 мин после погружения электродов в измеряемую среду. Согласно требованиям межгосударственного стандарта, ГОСТ 33830-2016 «Удобрения органические на основе отходов животноводства», значение показателя кислотности для различных видов органических удобрений должен составлять 6,0 – 8,5 единиц рН [1].

Общую минерализацию определяли кондуктометром-солемером HANNA HI 8734, путем погружения датчика кондуктометра в образцы жидких комплексных удобрений. После каждого определения датчик тщательно промывали дистиллированной водой. Показатель общей минерализации указывает на общее содержание диссоциированных солей [2]. Содержание катионов  $K^+$ ,  $Na^+$  и нитрат-ионов  $NO_3^-$  определяли методом прямой потенциометрии с помощью соответствующих ион-селективных электродов на иономере И-160М. В качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод. Для определения  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $NO_3^-$  готовили серии соответствующих стандартных растворов, содержащих определяемые ионы в диапазонах, сопоставимых с указанными содержаниями на этикетках образцов удобрений, измеряли разность потенциалов электродной пары  $E$  (мВ) для каждого стандартного раствора и строили градуировочные графики в координатах « $E$ , мВ – концентрация иона, моль/дм<sup>3</sup>» для каждого из определяемых ионов. Затем выполняли измерение  $E$  (мВ) образцов удобрений и по градуировочным графикам определяли содержание  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $NO_3^-$ . Поскольку на товарной этикетке содержание калия, натрия и общего азота указано в %, провели соответствующий пересчет, позволяющий в дальнейшем сопоставить полученные результаты с заявленными изготовителем на маркировке.

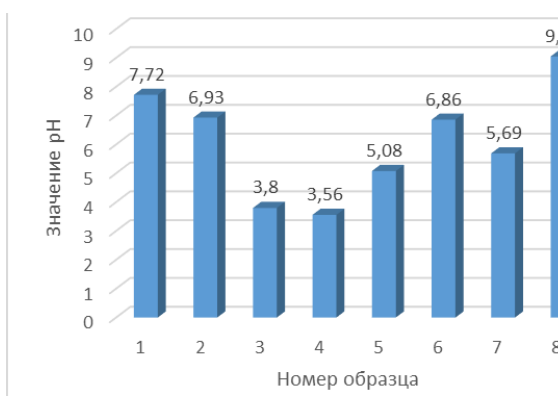
Полученные результаты определения некоторых физико-химических показателей (рН, общей минерализации, содержания калия, натрия, общего азота) представлены в таблице 2 и на рисунках 1-5.

Как видно из таблицы 2 и рисунка 1, образцы № 3 и № 4 обладают значением показателя рН ниже 4 (кислая среда), образцы № 5 и № 7 – значением рН ниже 6 (слабокислая среда), а образец № 8 – значением рН выше 9 (слабощелочная среда). У образцов № 1, № 2, № 6 значение рН соответствует норме согласно ГОСТ 33830-2016.

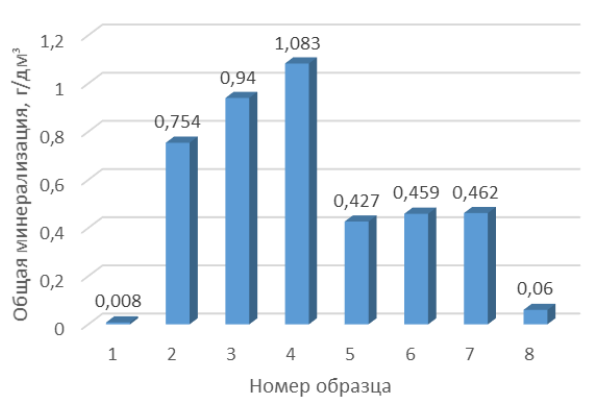
Наибольшим значением общей минерализации обладает образец № 4 (1,083 г/дм<sup>3</sup>), наименьшим – образец № 1 (0,008 г/дм<sup>3</sup>) (таблица 1, рисунок 2).

**Таблица 2 – Результаты определения физико-химических показателей**

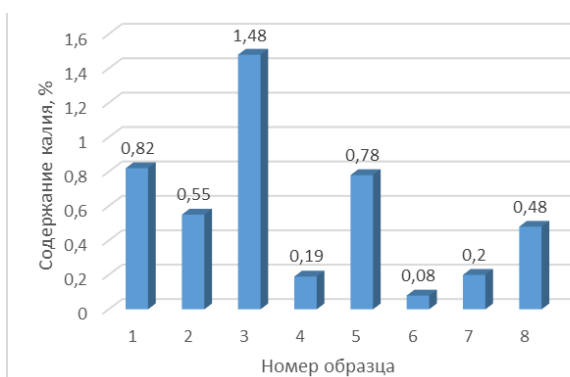
№ образца	рН	Общая минерализация, г/дм <sup>3</sup>	Содержание калия, %		Содержание натрия, %	Содержание общего азота, %	
			установлено экспериментально	указано на этикетке		установлено экспериментально	указано на этикетке
1	7,72±0,08	0,008±0,001	0,82±0,04	-	7,72±0,35	0,85±0,043	-
2	6,93±0,07	0,754±0,027	0,55±0,03	0,3-0,5	7,37±0,33	0,61±0,031	0,4-0,6
3	3,80±0,04	0,940±0,038	1,48±0,07	0,65-1	1,77±0,09	1,35±0,068	0,6-0,7
4	3,56±0,03	1,083±0,045	0,19±0,01	3,8-4,5	2,43±0,12	0,25±0,013	3,1-3,8
5	5,08±0,05	0,427±0,016	0,78±0,04	3,5	5,71±0,02	0,81±0,041	1,2
6	6,86±0,07	0,459±0,017	0,08±0,01	0,3-0,5	10,19±0,05	0,14±0,007	0,4-0,6
7	5,69±0,06	0,462±0,017	0,20±0,01	0,3-0,5	5,20±0,02	0,27±0,014	0,4-0,6
8	9,05±0,09	0,060±0,009	0,48±0,03	0,3	16,80±0,08	0,55±0,028	0,3



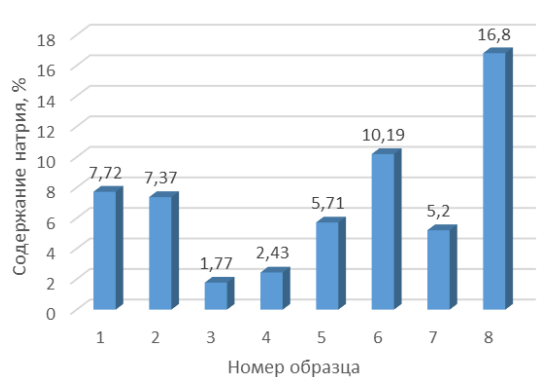
**Рисунок 1 – Значения рН образцов**



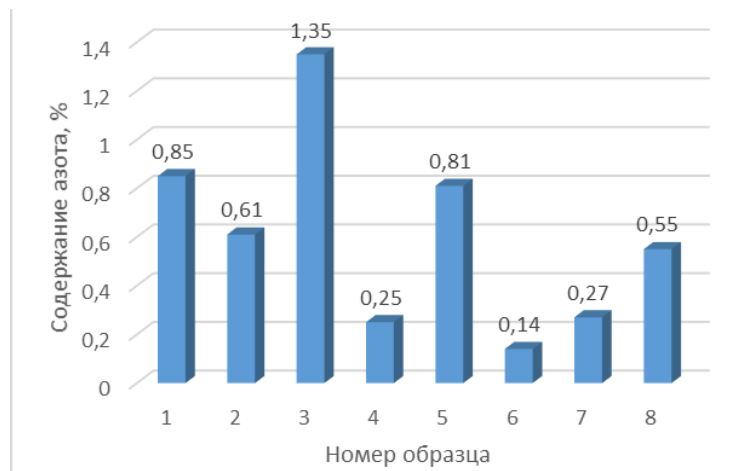
**Рисунок 2 – Значения общей минерализации образцов**



**Рисунок 3 – Содержание калия в образцах**



**Рисунок 4 – Содержание натрия в образцах**



**Рисунок 5 – Содержание азота в образцах**

Содержание калия в образце № 2 соответствует заявленному значению на упаковке. Наибольшее содержание калия получено у образца № 3 (таблица 1, рисунок 3).

Наибольшее значение содержания натрия получено у образцов № 6 и № 8, наименьшее – у образцов № 3 и № 4 (таблица 1, рисунок 4).

Экспериментально полученное содержание азота соответствует заявленному на этикетке у образца № 2 (таблица 1, рисунок 5). У остальных исследованных образцов значения массовой доли калия и азота выше либо ниже заявленного значения на этикетке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Матвейко Н.П., Брайкова А.М., Садовский В.В. Контроль показателей качества искусственных почвогрунтов // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2015. – №29. – С. 92–100.

2. Брайкова А.М., Гапонова Т.А. Мониторинг показателей качества жидких органоминеральных удобрений // Мичуринский агрономический вестник. – 2022. – № 1. – С. 70–75.

Д.О. Семиков, студ.; Г.И. Шигаров, студ.;  
Н.В. Новокупцев, доц., канд. биол. наук;  
В.В. Ревин, проф., д-р биол. наук  
(ФГБОУ ВО «НИ МГУ им. Н.П. Огарёва»), г. Саранск, РФ

## **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ ЛЕВАНА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

В настоящее время технология изготовления древесные композиционные материалов основана на использовании в качестве связующего токсичных синтетических смол, которые, обладают выраженным канцерогенным эффектом. Более того полученные материалы не являются биодegradуемыми и биоразлагаемыми, т.е. не биосовместимы с окружающей средой в связи с наличием в них продуктов нефтехимии. В связи с этим актуальным направлением является получение экологически безопасного биологического связующего на основе микробного экзополисахарида левана в результате культивирования штаммов-продуцентов на недорогой питательной среде [1].

Важным является создание принципиально новых биокomпозиционные материалы широкого назначения на основе биосвязующего с использованием отходов перерабатывающей промышленности, соответствующие высоким современным требованиям - экологическим, физико-механическим и потребительским свойствам [2, 3].

Ключевыми преимуществами данной технологии является экологическая безопасность (не токсичны, отсутствие канцерогенного эффекта); биодegradуемость, биоразлагаемость и биосовместимость с окружающей средой (отсутствие продуктов нефтехимии); утилизация отходов промышленности (пищевой – меласса и др., отходов деревопереработке, деревообработки); себестоимость ниже на 25–50 % по отношению к существующим аналогам.

В работе проведено изучение образования экзополисахарида в среде с мелассой – отхода свеклосахарной промышленности в концентрациях 25-200 г/л (рисунок 1). При этом выход левана варьировал от 22 до 61 г/л в зависимости от состава питательной среды после 72 часов культивирования.



Ри  
су  
но  
к 1  
–  
Ку  
ль  
ти  
ви  
ро



### вание продуцента левана

Для установления структуры различных веществ широкое распространение получил метод ИК-Фурье-спектроскопии, который позволяет провести анализа функциональных групп биополимеров и идентификацию полисахарида с целью его модификации. В полученном ИК-спектре левана на сахарозе имеются полосы поглощения характерные для всех полисахаридов, а также о присутствии фуранозного кольца, характерного для левана.

На следующем этапе исследования проводилась химическая модификация левана с целью получения новых функциональных групп и повышения реакционной способности. При анализе ИК-спектров модифицированного левана, полученного на сахарозных средах установлено, что наблюдается пики поглощения в областях, характерных для реакции ацетилирования и окисления левана.

В настоящее время древесные композиционные материалы изготавливают на основе синтетических связующих, которые обладают важным недостатком недостаток, а именно токсичностью компонентов связующего, которое способно выделять в среду фенолы и формальдегиды. Существуют определенные стандарты по эмиссии вредных веществ в окружающую среду. Важно контролировать конструкционные параметры материалов в процессе их получения.

Для достижения нормативных значений прочности необходимо оптимизировать технологические режимы их изготовления. Поэтому существуют проблемы в технологии получения конечного продукта. Более того ежегодно накапливается огромное количество отходов деревообрабатывающей промышленности минимум 40-50 тыс. м<sup>3</sup> в год.

В связи с этим на следующем этапе работы готовили композиты на основе отходов деревопереработки и биосвязующего в определенных соотношениях (рисунок 2).



**Рисунок 2 – Получение биокomпозиционных материалов на основе отходов растительного сырья**

Физико-механические характеристики биокomпозиционных материалов в зависимости от своих составов и условий получения оценивались по плотности (порядка 1100 кг/см<sup>3</sup>), пределу прочности при статическом изгибе, которое составляло 7,3-24,7 МПа, водопоглощению – 17% и разбуханию по толщине – 10% у наилучших образцов. В связи с этим перспективными направлениями промышленности является использование экологически безопасных связующих на основе биополимеров при создании композиционных материалов на основе древесного сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ревин, В.В. Общая биотехнология: учебник / В.В. Ревин, Н.А. Атыкян, Е.В. Лияськина, Д.А. Кадималиев, В.В. Шутова, Н. Желев, Р.Р. Биглов, Т.В. Овчинникова. Саранск, Изд-во Мордов. ун-та, 2019.
2. Новокупцев, Н.В. Оптимизация условий культивирования штамма *Azotobacter vinelandii* Д-08 по увеличению синтеза левана, используемого в качестве биологического связующего для получения биокomпозиционных материалов: специальность 03.07.06 «Биотехнология (в том числе бионанотехнологии)», диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Н.В. Новокупцев. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016.
3. Ревин, В.В. Биокomпозиционные материалы монография / В.В. Ревин, Д.А. Кадималиев, В.В. Шутова, Е.В. Лияськина, Н.В. Новокупцев, А.О. Богатырева, Н.Б. Назарова, М.В. Щанкин, Янг. Г., Н. Желев. Саранск, Изд-во Мордов. ун-та, 2021.

УДК 678.8

В.В. Шутова, доц., канд. биол. наук; В.А. Кондратьев, магистрант;  
В.В. Ревин, проф., д-р биол. наук  
(ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва», г. Саранск, РФ)

## **БАКТЕРИАЛЬНЫЕ АЛЬГИНАТЫ И ЛЕВАНЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Для решения проблемы снижения токсичности древесных плит перспективным представляется поиск новых природных соединений, способных заменить токсичные смолы. Мы предлагаем использовать связующие, в состав которых входят полисахариды микробного происхождения. Продуцентами этих полисахаридов являются бактерии родов *Azotobacter* и др., выращиваемые на отходах свеклосахарного, крахмалопаточного, молочного и бродильного производств. В процессе роста бактерий происходит накопление высокополимерных соединений – полисахаридов, обладающих хорошими адгезивными свойствами. Их можно использовать и как основной компонент биоклея и как связующее для производства древесных композитов вместо высокотоксичных фенолформальдегидных и карбамидных смол [1]. Для этого требуется провести исследования по созданию и модификации клеевых композиций на основе микробных экзополисахаридов.

Альгинат представляет собой полисахарид, мономерами которого являются  $\beta$ -D-манурановая и  $\alpha$ -L-гулурановая кислоты, связанные 1–4 гликозидной связью [2]. Основным источником для промышленного производства альгината являются бурые водоросли, молекулярная масса такого альгината колеблется в пределах 50–200 кДа, а свойства его мало-варьируемы, поскольку зависят в первую очередь от методов выделения и модификации, не затрагивая процесс синтеза.

Бактерии родов *Pseudomonas* и *Azotobacter* также способны к биосинтезу альгината. На свойства бактериальных альгинатов можно оказывать большее влияние за счёт манипулирования как компонентным составом среды, так и самим процессом культивирования, включая такие факторы как аэрация, температура, pH. Молекулярная масса бактериального альгината может достигать 4000 кДа [3]. Используя определённые условия биосинтеза можно стабильно получать альгинат с заданными свойствами, что благоприятно скажется на качестве композитов, основой которых является данный полисахарид.

Альгинат биоразлагаем, нетоксичен, не оказывает пагубного влияния на экологию, водные растворы альгината способны образовывать

устойчивые гелевые структуры в присутствии двухвалентных катионов металлов; является природным полианионом. Таким образом, в составе композиционных материалов альгинат может выступать в качестве структурной матрицы, иммобилизирующей иные компоненты биокompозита, определяющих его целевой эффект. При этом, альгинат в составе биокompозитов может выступать не только в качестве структурного элемента, но и в качестве компонента, обладающего целевым эффектом. Так, например, в составе альгинат-вермикулитного криогеля, альгинат выступает в качестве сорбционно-активного компонента по отношению к ионам тяжелых металлов [4].

Исследовали накопление альгината культурой *A. vinelandii* Д-05 в зависимости от содержания источников углерода и азота. Установлено, что максимальный выход альгината наблюдается при культивировании в среде с 2-4 % сахарозы, в то время как наилучший рост культуры отмечается в среде с 4 % глюкозы. Оптимальным источником азотного питания для *A. vinelandii* является 0,05% дрожжевого экстракта (соотношение углерод/азот 168:1). Показана возможность культивирования данного микроорганизма на среде, содержащей побочный продукт свеклосахарного производства – мелассу и получения высокого выхода полисахарида (16,6 г/л). Показано, что культуральная жидкость *A. vinelandii* может использоваться в качестве биологического связующего для получения биокompозиционных материалов [5].

Леван – бактериальный экзополисахарид, мономерами которого являются остатки D-фруктофуранозы, молекулярная масса варьируется в диапазоне 5-100 кДа. К биосинтезу левана способны бактерии родов *Azotobacter*, *Paenibacillus*, *Leuconostoc*. Подобно альгинату леван обладает такими качествами как биоразлагаемость, биосовместимость, нетоксичность [6]. При культивировании бактерий-продуцентов на средах с углеродсодержащими отходами, например, мелассой (отходом свеклосахарного производства), можно получить недорогие связующие. В процессе роста происходит накопление высоко разветвленных полимерных соединений - леванов. Условия культивирования и состав среды существенно влияют на синтез биополимеров и их структуру, поэтому необходимо провести оптимизацию условий культивирования продуцентов с целью увеличения выхода полисахаридов и снижения себестоимости продукта. Леван обладает высокоадгезивными свойствами и может быть использован в качестве клеящей основы древесных композитов. Биокompозиты на основе левана обладают высокой прочностью, а с помощью добавления натриевого жидкого стекла можно существенно повысить водостойкость

получаемых древесных плит. Такие биокomпозиционные материалы найдут широкое применение в строительстве, производстве мебели, производстве тар и упаковок [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Revin V. V. Biocomposite materials from lignocellulose raw materials and levan produced by *Azotobacter vinelandii* / V. V. Revin, V. V. Shutova, N. V. Novokuptsev // Journal of Biotechnology. – 2016. – Vol. 231. Suppl. – P. S8.

2. Бонарцева Г. А. Биосинтез альгинатов бактериями рода *Azotobacter* / Г. А. Бонарцева, Е. А. Акулина, В. Л. Мышкина и др. // Прикладная биохимия и микробиология. – 2017. – Т. 53. – № 1. – С. 61–68.

3. Шутова В. В. Получение и оценка молекулярных свойств альгината, синтезированного при культивировании *Azotobacter vinelandii* Д-05 / В. В. Шутова, А. Б. Русяева // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2018. – Т. 18. № 4. – С. 455–461.

4. Шутова В. В., Кондратьев В. А. Бактериальные альгинаты как основа сорбентов тяжелых металлов и радионуклидов из стоков предприятий / В. В. Шутова, В. А. Кондратьев // Природные опасности: связь науки и практики : материалы III Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 150-летию М. И. Сумгина. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2023. – С. 407-412. – ISBN 978-5-7103-4570-2.

5. Revin V. V. Effect of Nutrient Sources on the Alginate Accumulation in the Culture Liquid of *Azotobacter vinelandii* D-05 and Obtaining Biocomposite Materials / V. V. Revin, E. G. Kostina, N. V. Revina, V. V. Shutova // Brazilian Archives of Biology and Technology. – 2018. – Т. 61. e18160406. – P. 1-12.

6. Шутова В. В. Использование левана *Azotobacter vinelandii* в качестве компонента биосорбентов соединений тяжелых металлов и радионуклидов / В. В. Шутова, В. В. Ревин, Е. А. Калинкина и др. // Прикладная биохимия и микробиология. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 77–86.

7. Ревин В. В. Биокomпозиционные материалы на основе ультрадисперсных частиц древесины и левана, полученного путем микробного биосинтеза *Azotobacter vinelandii* Д-08 / В. В. Шутова, В. В. Ревин, Н. В. Новокупцев // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 1-1. – С. 53-57.

УДК 57:66:62:616.132.2

М. В. Парчайкина, доц.; А. В. Заварыкина, студ.;  
Е. В. Попков, студ.; А. А. Петров студ.;  
Э.С. Ревина, доц.; Н. Е. Аржанов, студ.;  
Д. С. Готина, студ.; И. Д. Молчанов, студ.;  
В. В. Ревин, проф.  
(ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, РФ)

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНДУИТОВ НА ОСНОВЕ БИОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ НЕРВНЫХ ПРОВОДНИКОВ**

Восстановление периферической нервной системы представляет собой важную задачу в области регенеративной медицины, для решения которой разработаны микрохирургические методы.

Однако из-за сложной физиологической структуры нервного волокна можно восстановить лишь после незначительных травм. Такие подходы невозможно применить для травм, несущих более серьёзные дегенеративные повреждения. Для решения этой проблемы разработаны альтернативные методы, одним из которых является использование кондуитов на основе биоконпозиционных материалов.

Кроме этого, в настоящее время в терапии используются различные факторы роста. Факторы роста (GF) – это физиологически активные соединения, относящиеся преимущественно к нейротрофинам, которые высвобождаются в процессе повреждения и стимулируют регенерацию нервов, играют ключевую роль в развитии, росте, выживании и поддержании функций нервной системы, оказывая влияние на эффективность передачи сигналов между нейронами, т.е. обеспечивают правильную синаптическую пластичность.

К наиболее изученным факторам роста относятся фактор роста нервов (NGF), мозговой нейротрофический фактор (BDNF), глиальный нейротрофический фактор (GDNF). Их экзогенное введение во время травмы нервного проводника позволяет ускорить регенерацию и увеличить количество выживших нейронов.

Тем не менее, искусственное введение факторов роста имеет ряд проблем, поскольку они имеют высокую биологическую активность, вследствие чего вводятся в малых дозах. Короткий период полураспада и плейротропные эффекты также влияют на доставку факторов роста к тканям-мишеням.

Используя биоразлагаемые биоматериалы в качестве носителей различных физиологически активных веществ, можно регулировать параметры самого материала и добиться желаемой скорости высвобождения. На основе использования биоразлагаемых биоматериалов была разработана технология TERM, включающая применение одновременно каркасов, клеток и факторов роста. Совместно с факторами роста создается конструкция максимально приближенная по структурным и механическим свойствам нервного волокна. Возможно использовать несколько методов одновременно. Например, 3D-печать для изготовления кондуита [1].

Применение регенерации внутри полого кондуита позволяет обособить заново образующиеся аксоны от фиброзной ткани, обеспечить защиту регенерирующего нерва от каких-либо механических воздействий, для образующейся новой ткани – задать продольное направление и сконцентрировать между разрывами нерва факторы роста, образуемые шванновскими клетками [2].

Методика состоит из 5 фаз: во время первой фазы кондуит заполняется носителем, содержащим нейротрофические факторы и факторы внеклеточного матрикса. Вторая фаза состоит в формировании фибриновых тяжей. Во время третьей стадии шванновские клетки проникают в разрыв, где начинается их активная пролиферация.

В ходе размножения они выстраиваются вдоль фибринового тяжа, образуя полосы Бюнгнера. Во время четвертой или аксональной фазы видны первые аксоны, отрастающие от проксимального конца нерва. Заключительная фаза миелинизации состоит в том, что шванновские клетки начинают продуцировать миелин, образуются зрелые миелинизированные аксоны.

Для направленной регенерации нервов используются многоканальные нервные кондуиты. Они изготавливаются из поли-L-молочной кислоты (PLLA) и полностью повторяют микроканалы базальной пластинки в аутотрансплантатах. Установлено, что кондуиты из PLLA способствуют дифференцировке нервных стволовых клеток в нейроны, обладают положительными физико-химическими характеристиками. Размеры микроканалов приблизительно равны таковым в базальной пластинке интактных нервов.

Данная структура позволяет ускорить регенерацию и функциональное восстановление нервных проводников. Для создания кондуитов также используются гидрогелевые наполнители с использованием спе-

цифических белков, внеклеточного матрикса, а также различных пептидов и полисахаридов. В литературе имеются сообщения о возможности использования гидрогеля RADA 16-Mix, состоящего из пептидных нановолокон. RADA 16-Mix стимулирует регенерацию аксонов и миграцию шванновских клеток, что приводит к ускорению регенерационных процессов [3].

В последнее время большое внимание исследователей уделяется использованию биоконструктов на основе бактериальной целлюлозы благодаря их способности создавать оптимальную среду для заживления ран, высоким абсорбционным свойствам в отношении раневого экссудата, предотвращения проникновения микроорганизмов, а также высокой эластичности, отсутствием антигенного и аллергического действия.

Кроме этого, с целью обеспечения постоянного притока физиологически активных веществ в область повреждения, возможно их включение в состав кондуктов из бактериальной целлюлозы, что представляется весьма перспективным для регенерации травмированных нервных проводников.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Thomson, S. E. Microtopographical cues promote peripheral nerve regeneration via transient mTORC2 activation / S. E. Thomson, C. Charalambous, C. A. Smith [et al.]. // *Acta biomaterialia*. 2017. Vol. 60. P. 220–231. doi 10.1016/j.actbio.2017.07.031
2. Carvalho, C. R. Modern Trends for Peripheral Nerve Repair and Regeneration: Beyond the Hollow Nerve Guidance Conduit / C. R. Carvalho, J. M. Oliveira, R. L. Reis. // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2019. Vol. 7. P. 1–30. doi 10.3389/fbioe.2019.00337
3. Sun, A. X. Conduits harnessing spatially controlled cell-secreted neurotrophic factors improve peripheral nerve regeneration / A. X. Sun, T.A. Prest, J. R. Fowler [et al.]. // *Biomaterials*. 2019. Vol. 203. P. 86–95. doi 10.1016/j.biomaterials.2019.01.038
4. Revin, V. V. Production of bacterial exopolysaccharides: xanthan and bacterial cellulose / V. V. Revin, E. V. Liyaskina, M. V. Parchaykina [et al.]. // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. Vol. 24, №19. – P. 14608–14608. doi 10.3390/ijms241914608



УДК 544.773.432:663.1

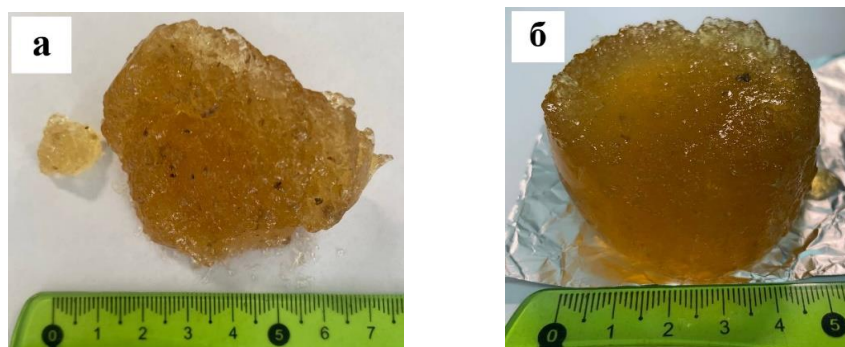
О. В. Левшанова, студ.; Е. В. Мокшин, доц., канд. биол. наук;  
В. В. Ревин, проф., д-р биол. наук (МГУ им. Н.П. Огарёва, г. Саранск, РФ);  
И. М. Грошев, доц., канд. техн. наук (ВГТУ, г. Витебск);  
О. С. Игнатовец, доц., канд. биол. наук (БГТУ, г. Минск)

## **IN SITU ФОРМИРУЕМЫЕ ГИДРОГЕЛИ КАК БИОИНЖЕНЕРНЫЕ КЛЕТОЧНЫЕ МИКРОСРЕДЫ**

Целлюлоза является основным компонентом клеточных стенок растений, она химически и механически стабильна, а также полностью нерастворима в физиологических условиях, что делает целлюлозу идеальным кандидатом для медицинских модификаций и тканевой инженерии [1]. Сырьевая база растительной целлюлозы обширна, традиционными источниками являются древесина, хлопок и лен. Однако данные источники или сложны в выращивании из-за климатических условий России, или дорогостоящие. Как нельзя актуально сейчас использовать отходы производства, например, овса или свеклы. В жоме сахарной свеклы содержание целлюлозы колеблется от 22 до 45 %, поэтому он отлично подходит как сырьё для её получения. Кроме того целлюлоза полученная из разных источников отличается по своим физико-химическим свойствам [2].

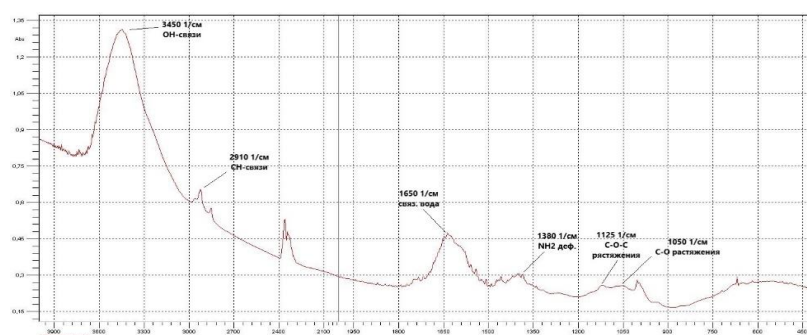
Целью исследования являлось получение гидрогелей на основе растительной целлюлозы (РЦ) свекловичного жома и хитозана как потенциальных биоинженерных клеточных сред. При получении гидрогелей в качестве сшивателя использовали 25 % глутаровый диальдегид в концентрации 2 % (по массе). Растительную целлюлозу выделили из свекловичного жома методом кислотно-основной экстракции. Модификацию целлюлозы проводили ТЕМРО-реактивом, где в качестве окислительной системы используется ТЕМРО/NaClO/NaBr (pH 10). В результате ОН-группы при шестом атоме углерода превращаются в СООН-группы [3].

Гидрогели РЦ+хитозан получали в 2-х вариантах. В первой серии опытов использовали не окисленную целлюлозу и хитозан в соотношениях 1:1, 1:0,5 по массе (во всех опытах использовалась суспензия целлюлозы) с добавлением воды и 25 % глутарового диальдегида в концентрации 2 % от общей массы. Смеси нагревали до 80°C и выдерживали в течение 1 часа для образования сшивок между двумя матрицами гидрогеля. Во второй серии экспериментов применялась та же схема, только использовалась ТЕМРО-окисленная целлюлоза (рис. 1).



**Рисунок 1 – Образцы композиционных гидрогелей в соотношении РЦ+Хитозан 1:1 на основе не окисленной (а) и окисленной целлюлозы свекловичного жома (б)**

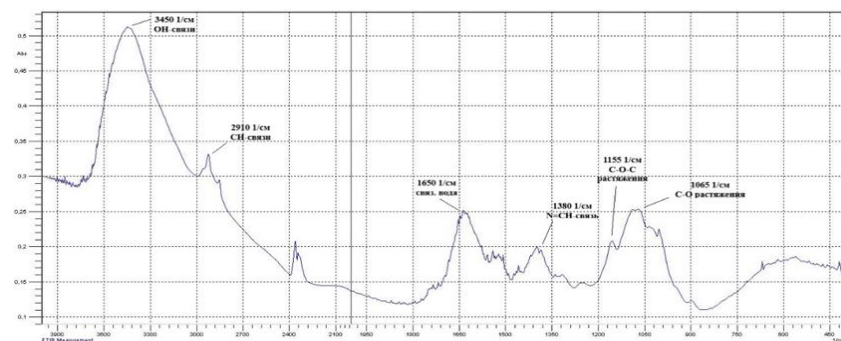
Полученные гидрогели проверяли на наличие специфических группировок методом ИК-спектроскопии Фурье (рис. 2, 3).



**Рисунок 2 – Инфракрасный спектр композиционного гидрогеля на основе не окисленной целлюлозы свекловичного жома и хитозана**

При работе с не окисленной жёмной целлюлозой было установлено, что исследуемый образец имеет широкую полосу поглощения в области  $3450\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям ОН-групп РЦ. Полоса в диапазоне  $2910\text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям С-Н-связей метиленовых групп целлюлозы. Пик в области  $1650\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям связанной с целлюлозой воды, а область  $1380\text{ см}^{-1}$  соответствует азометиновым связям ( $-\text{N}=\text{CH}-$ ), которые свидетельствуют о прошедшей реакции между аминогруппой хитозана и альдегидной группой глутарового диальдегида. Пик в области  $1125\text{ см}^{-1}$  обусловлен С-О-С асимметрическими искривлениями целлюлозы. Незначительные колебания в области  $1050\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей С-О.

В ходе опыта мы убедились, что для получения гидрогелей на основе растительной целлюлозы и хитозана наилучшим соотношением является 1:1 (по массе).



**Рисунок 3 – Инфракрасный спектр композиционного гидрогеля на основе окисленной целлюлозы свекловичного жома и хитозана**

ИК-спектроскопия показала образование сшивок между двумя матрицами, о чём свидетельствовал пик в области  $1380\text{ см}^{-1}$ , соответствующий азометиновым связям ( $-\text{N}=\text{CH}-$ ), образовавшимся между аминогруппой хитозана и альдегидной группой глутарового диальдегида.

Таким образом, целлюлозу свекловичного жома совместно с хитозаном можно использовать как матрицу для получения гидрогелей, которые в настоящее время широко внедряются в медицинскую практику в том числе как уникальные микросреды способные с другими фармакологическими препаратами выступать в качестве лекарственных средств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ео. М. У. Cellulose membrane as a biomaterial: from hydrolysis to depolymerization with electron beam / М. У. Ео, Н. Fan, У. J. Cho [et al.] // *Biomaterials Research*. – 2016. – Vol. 16, I. 20. – P. 13.
2. Курамшина Е. А. Получение микрокристаллической целлюлозы из жома сахарной свеклы и ее свойства // Е. А. Курамшина, А. И. Курамшин // *Ученые записки казанского университета. Естественные науки*. – 2015. – Том 157, книга 4 – С. 18–26.
3. Чичайкина Е. Е. TEMPO-окисление бактериальной целлюлозы для получения материалов с новыми свойствами / Е. Е. Чичайкина, Н. А. Пестов // *Материалы XXII научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва (в 3-х ч.)*. – 2019. – С. 15–19.

Н. Б. Назарова, ст. преп., канд. биол. наук;  
Е. В. Лияськина, доц., канд. биол. наук;  
Н. В. Чурина студ.; А. А. Тишкин студ.;  
Д. С. Смольянова студ.; В. В. Ревин, проф., д-р биол. наук  
(ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», г. Саранск, РФ)

## ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

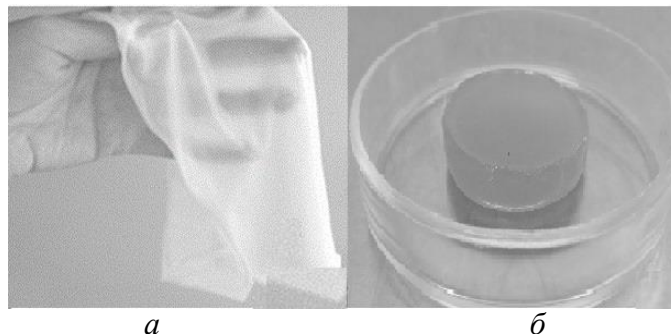
Сегодня функциональные носители биологически активных соединений и абсорбенты с высокой удельной поверхностью широко используются в биомедицине. Особое внимание привлекают биосовместимые и биоразлагаемые фибриллярные наноматериалы, к числу которых относится бактериальная целлюлоза (БЦ) [1].

БЦ – это внеклеточный полисахарид, синтезируемый аэробными бактериями, принадлежащими к роду *Komagataeibacter* [2]. БЦ имеет химическую структуру, основанную на трехмерной ультратонкой сети волоконной структуры, состоящей из мономеров глюкозы, связанных друг с другом  $\beta$ -1  $\rightarrow$  4 гликозидными связями в глюкановую цепь. Параллельные цепи глюкана затем объединяются и скрепляются в протофибриллы за счет водородных связей. Протофибриллы секретируются через клеточную стенку и далее агрегируются в нанофибриллы и ленты микрофибрилл. Эти ленты создают трехмерную сеть в форме паутины с обильными гидроксильными группами на поверхности, которые обеспечивают прочность и уникальные свойства материала, такие как пористость, гидрофильность, биоразлагаемость и способность к химической модификации. Нанопористая структура, гидрофильная природа и высокое соотношение поверхности к площади приводят к высокой водоудерживающей способности БЦ [1].

Благодаря своим уникальным свойствам БЦ находит применение в технике, медицине и научных исследованиях, открывая новые горизонты нанотехнологии [1]. БЦ обладает характеристиками идеальной повязки на рану. Известно, что БЦ уменьшает боль и ускоряет грануляцию, обеспечивая правильное заживление ран. Кроме того, БЦ способствует созданию влажной среды в области раны и рассасыванию экссудата. Таким образом, БЦ рассматривается как физический барьер между раной и окружающей средой, предотвращающий микробные инфекции. Однако, в чистом виде, БЦ не обладает антимикробной активностью. В связи с чем, для придания ей дополнительных свойств в состав матрицы поли-

мера вводят дополнительные вещества (полисахариды, антибиотики), создавая на ее основе биокомпозиты [3, 4].

Нами были получены биокомпозиционные материалы на основе бактериальной целлюлозы с использованием в качестве антибактериальных агентов фузидовой кислоты и хитозана (рис.1).



**Рисунок 1 – Гель-пленка бактериальной целлюлозы (а) и гидрогель на основе бактериальной целлюлозы и хитозана (б)**

Хитозан – это катионный аминополисахарид природного происхождения. Согласно литературным данным, хитозан обладает антибактериальными свойствами в отношении многих бактерий, микроскопических грибов, вирусов, а также в отношении некоторых штаммов дрожжей [3].

Фузидовая кислота (ФК)– это антибиотик, производимый из гриба *Fusidium coccineum*, который относится к классу стероидов, но не оказывает кортикостероидного действия. ФК широко используется для системного и местного лечения стафилококковых инфекций, включая коагулазонегативный стафилококк и штаммы, устойчивые к пенициллину и другим противомикробным препаратам [3,4]. Исследовали антибактериальную активность полученных композитов. Поскольку ФК обладает преимущественной активностью в отношении грамположительных бактерий, в качестве тест-микроорганизмов использовали бактерии *Staphylococcus aureus* и *Bacillus licheniformis*. При исследовании композитов на основе пленок БЦ и ФК диаметры зоны задержки роста *S. aureus* составили  $33 \pm 2$  мм, *B. licheniformis* –  $22 \pm 2$  мм. Что касается гидрогелей на основе БЦ, хитозана и ФК зоны задержки роста составили для *S. aureus*  $32 \pm 2$  мм, *B. licheniformis* –  $23 \pm 2$  мм.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой антибактериальной активности композитных пленок и гидрогелей в отношении тест-культур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Revin V.V., Liyaskina E.V., Parchaykina M.V., Kuzmenko T.P.,

Kurgaeva I.V., Revin V.D., Ullah M.W. Bacterial Cellulose-Based Polymer Nanocomposites: A Review // *Polymers*. 2022. Vol. 14. P. 4670.

2. Netrusov A. I., Liyaskina E. V., Kurgaeva I. V., Liyaskina A. U., Yang G., Revin V. V. Exopolysaccharides Producing Bacteria: A Review // *Microorganisms*. 2023. Vol. 11. P. 1541.

3. Revin V. V., Liyaskina E. V., Bogatyreva A. O., Nazarova N. B., Upyrkina E. S., Kurgaeva I. V., Vasilov R. G. Bacterial cellulose based nanocomposites // *Nanobiotechnology Reports*. 2023. Vol. 18. № 1. P. 56–63.

4. Кобер Д. Д., Рубина М. С., Эльманович И. В., Гребенщиков Д.П., Громовых Т. И. Сорбционная способность гель-пленок функционализированной бактериальной целлюлозы по отношению к хлорамфениколу // *Вестник Томского государственного университета. Биология*. 2022. № 59. С. 64–84.

5. Revin V. V., Parchaykina M. V., Upyrkina K. S., Liyaskina E. V., Kurgaeva I. V., Grunyuushkin I. P., Novozhilova O. S., Tairova M. R., Devyatkin A. A. Effect of Biocomposites on Bacterial Cellulose-Based Hydrogel and Physiologically Active Compounds on Regeneration Processes in the Skin's Lipid Phase After Burn Injury // *Opera Medica et Physiologica*. 2022. № 4. P. 72–91.

УДК 579.6

А. О. Богатырева, ст. преп., канд. биол. наук;  
Е. В. Лияськина, . доц., канд. биол. наук;  
В. С. Чернова, студ.; Д.С. Кравченко, студ.;  
Ревин В. В., проф., д-р биол. наук  
(ФГБОУ ВО МГУ им. Н.П. Огарева, г. Саранск, РФ)

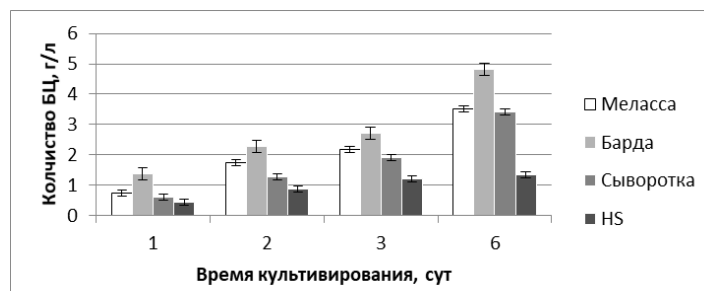
## **ПОЛУЧЕНИЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СРЕДАХ С ОТХОДАМИ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Бактериальная целлюлоза (БЦ) представляет собой очень чистую форму целлюлозы, которая не содержит других примесей, как древесный аналог, обладает высокой степенью кристалличности, улучшенными механическими, влагоудерживающими свойствами. Данный полимер образуется при выращивании ряда микроорганизмов, ключевыми из которых являются бактерии рода *Komagataeibacter* [1].

БЦ считается одним из наиболее ценных биоматериалов, который благодаря своим уникальным свойствам находит применение во многих отраслях промышленности, медицины и техники [2]. Вследствие широ-

ких возможностей использования БЦ все больший интерес представляет ее производство в промышленном масштабе. Однако получение БЦ ограничено довольно низкой производительностью существующих штаммов бактерий [1]. По этой причине получаемый биополимер обладает высокой себестоимостью [3]. Решением данной проблемы является использование отходов различных производств [3,4]. Одновременно решается вопрос, связанный с их утилизацией.

Для исследования были выбраны три отхода – меласса и два отхода с высокой кислотностью: послеспиртовая барда и молочная сыворотка. Поскольку меласса представляет собой побочный продукт конечной стадии кристаллизации в процессе производства сахара, она является одним из наиболее экономичных источников углерода. Меласса образуется на заводах в большом количестве. Послеспиртовая барда – быстрозакисающая суспензия, содержащая практически все питательные вещества, присущие исходному сырью: протеины, жиры, клетчатку, безазотистые экстрактивные вещества, включая несброженные сахара и крахмал. При этом вопрос переработки барды выглядит не менее важным и экономически привлекательным, чем само производство спирта. Сыворотка является побочным продуктом производства сыра или творога. Она содержит большое количество питательных веществ, например лактозу, микроэлементы, сывороточные белки и т. д. [3,5]. Данные по образованию целлюлозы на данных средах представлены на рисунке 1.

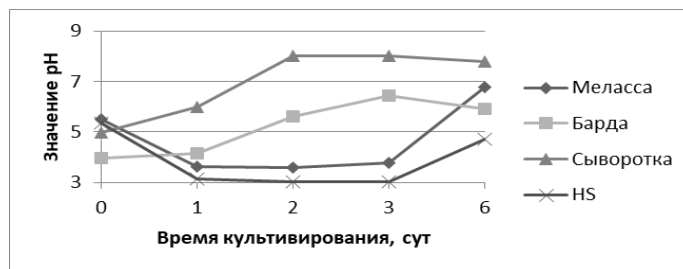


**Рисунок 1 – Динамика образования целлюлозы на различных средах**

Согласно полученным данным, среды на основе отходов способствуют значительно большему образованию БЦ, чем стандартная среда NS: в среднем, в 2 раза больше на 3 сутки культивирования и в 3-4 раза на 6 сутки культивирования. Как показано на рис. 1, максимальный выход БЦ ( $4,82 \pm 0,12$  г/л) был получен через 6 суток культивирования на послеспиртовой барде, что примерно в 3 раза превышает выход БЦ на среде NS ( $1,43 \pm 0,02$  г/л). В сывороточной среде через 6 суток культивирования выход БЦ составил  $3,45 \pm 0,09$  г/л, а на мелассной среде

3,52± 0,09 г/л.

Изучалась динамика изменения рН культуральной жидкости (рис. 2). Согласно представленным данным, при культивировании продуцента на среде HS происходило понижение значения рН с 5,36 до 3,02 на 3 сутки культивирования, что, вероятно, вызвано образованием глюконовой кислоты. Дальнейшее повышение рН на 6 сутки культивирования может быть обусловлено потреблением органических кислот.



**Рисунок 2 – Динамика изменения рН при культивировании продуцента на различных средах**

При культивировании продуцента на среде с бардой и сывороткой наблюдалось повышение значений рН до 3 суток – с  $3,95\pm 0,02$  до  $6,45\pm 0,01$  и с  $4,96 \pm 0,02$  до  $8,02 \pm 0,03$  соответственно, вероятно вследствие потребления органических кислот из питательной среды. После чего к 6 суткам, наблюдалось незначительное снижение рН. При использовании мелассной среды происходило повышение значения рН к 3 сутками культивирования, после чего наблюдалось незначительное понижение значений рН.

Таким образом, можно отметить, что при использовании отходов биотехнологических производств, а именно мелассы и барды образуется значительно большее количество БЦ, чем на стандартной среде HS. При этом наибольший выход полимера наблюдается на послеспиртовой барде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Netrusov A. I., Liyaskina E. V., Kurgaeva I. V., Liyaskina A. U., Yang G., Revin V. V. Exopolysaccharides Producing Bacteria: A Review // *Microorganisms*. 2023. Vol. 11. P. 1541.
2. Revin V. V., Liyaskina E. V., Bogatyreva A. O., Nazarova N. B., Upyrkina E. S., Kurgaeva I. V., Vasilov R. G. Bacterial cellulose based nanocomposites // *Nanobiotechnology Reports*. 2023. Vol. 18. № 1. P. 56–63.
3. Revin V. V., Liyaskina E. V., Parchaykina M. V., Kurgaeva I. V., Efremova K. V., Novokuptsev N. V. Production of Bacterial Exopolysaccha-



rides: Xanthan and Bacterial Cellulose // Int. J. Mol. Sci. 2023. Vol. 24. P. 14608.

4. Ul-Islam M., Ullah M. W., Khan S., Park J. K. Production of bacterial cellulose from alternative cheap and waste resources: A step for cost reduction with positive environmental aspects // Korean J. Chem. Eng. 2020. Vol. 37. P. 925–937.

5. Revin V. V., Liyaskina E. V., Nazarkina M. I., Bogatyreva A. O., Shchanlin M. V. Cost-effective production of bacterial cellulose using acidic food industry by-products // Brazilian Journal of Microbiology. 2018. Vol. 49. № 1. P. 151–159.

УДК 621.793.79

М. Н. Урядникова, доц., канд. хим. наук;  
А. А. Урядников, доц., канд. хим. наук;  
У. В. Байшева, студ.; Ф. А. Айдемирова, студ.  
(ТГУ имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, РФ);  
Н. В. Губина, нач. лаборатории (ОАО «Пигмент», г. Тамбов)

### **РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОВЫШЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЛКМ НА ОСНОВЕ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ**

Перспективным методом защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии является использование лакокрасочных материалов (ЛКМ) на основе акриловых дисперсий, которые обладают рядом преимуществ: долго сохраняют цвет, выдерживают интенсивное УФ-излучение, обладают высокой эластичностью, водоотталкивающими свойствами, а также экологичностью и пожаробезопасностью [1-2].

Защитное действие подобных ЛКМ обусловлено не только высокой механической изоляцией металлической поверхности от внешней среды, но и использованием специальных ингибиторов коррозии в составе грунтовок.

Для повышения антикоррозионных свойств ЛКМ на основе стирол-акриловых дисперсий в качестве ингибиторов коррозии были исследованы: нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ , триэтаноламин  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , бензоат натрия  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ , смесь  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  в соотношении 1:1.

Рецептура грунтовки по металлу на основе стирол-акриловой дисперсии Акратам AS 07.1 разработана ОАО «Пигмент» и имеет следующий состав, г:

Акратам AS 07.1 – 180,

коалесцент – 8,  
антивспениватель – 0,8,  
гидрофилизирующее вещество – 1,6,  
диспергатор – 2,4,  
биоцид – 0,4,  
пигмент – 40,  
антикоррозионный компонент – 20,  
наполнитель – 40,  
дистиллированная вода – 108,  
ингибитор коррозии – 1,6,  
загуститель – 0,8.

Грунтовку наносили с помощью кисти в два слоя на обе стороны пластинки из стали марки 08 ПС по ГОСТ 16523. Сушку каждого слоя проводили при температуре 55 – 60 °С в течение 20 минут. Окрашенные образцы помещали на 2/3 высоты в дистиллированную воду и 3%-ный раствор NaCl и выдерживали в течение 48 часов. После испытания образцы выдерживали перед осмотром на воздухе при температуре 20±2° С в течение 1 часа. Испытания в климатической камере КТВ-150 проводили в течение 5 и 20 суток в следующем режиме: 8 часов при 100 %-ной относительной влажности воздуха и  $t = 40$  °С и 16 часов при закрытой дверце и отключенной камере. Испытания в камере солевого тумана проводили в течение 5 суток в следующем режиме: 8 часов в солевом тумане, который создавался с помощью распыления 5 %-ного раствора NaCl при  $t = 40$  °С и 16 часов при закрытой дверце и отключенной камере. Периодически проводили визуальную оценку образцов на предмет появления продуктов коррозии на поверхности электродов как в климатической, так и в солевой камере.

После выдержки металлических образцов в течение 48 часов в дистиллированной воде и 3% растворе NaCl установлено, что в солевом растворе в присутствии всех исследованных ингибиторов на образцах наблюдались коррозионные поражения. В дистиллированной воде коррозией оказались не затронуты только образцы, покрытые грунтовкой, содержащей в качестве ингибитора коррозии бензоат натрия. В камере солевого тумана все образцы через 5 суток имели следы язвенной коррозии (рис.1).

В климатической камере спустя 5 суток образец, покрытый грунтовкой с нитритом натрия, прокорродировал отдельными пятнами. Образцы, покрытые грунтовками с триэтаноламином, бензоатом натрия и смесью бензоата и нитрита натрия фактически не прокорродировали.



**Рисунок 1 – Пластины, покрытые грунтовками с бензоатом натрия и смесью бензоата натрия и нитрита натрия (слева направо) в солевой камере спустя 120 часов**

Через 20 суток испытаний практически без поражений оказались пластины, в составе грунтовки на которых содержался бензоат натрия или смесь  $C_6H_5COONa + NaNO_2$  (рис. 2). На остальных образцах в той или иной степени наблюдались коррозионные поражения.



**Рисунок 2 – Пластины, покрытые грунтовками с бензоатом натрия и смесью бензоата натрия и нитрита натрия (слева направо), в климатической камере спустя 480 часов**

Таким образом, при исследовании способов модификации грунтовок на основе стирол-акриловой дисперсии Акратам AS 07.1 лучший результат показал состав с добавкой бензоата натрия в качестве ингибитора. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF----2296.61321X0037).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2018. № 1. С. 6–9.
2. Казакова Е.Е., Скороходова О.Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. Москва: Пэйнт-Медиа, 2003.

## ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БЕТАЛАИНОВ ПРИ ХРАНЕНИИ СВЕКЛЫ

Красный цвет в растительном мире встречается достаточно часто, однако за него не всегда отвечают антоцианы, иногда данную окраску обеспечивают – беталаины [1]. Что удивительно, пока не найдено ни одно растение, в котором бы присутствовали оба этих соединения одновременно. Существует два типа беталаинов: бетаксантины (желтый) и бетацианины (красно-фиолетовый). Чистые желтый и красно-фиолетовый цвета сочетаются в разных соотношениях и образуют оранжевые и красные оттенки растений в природе.

Беталаины – азотсодержащие водорастворимые пигменты. Экстракты беталаина по классификации Европейского союза – пищевая добавка E-162, по классификации Управления по продовольствию и медикаментам (FDA) – пищевая добавка, 73.40 свекольный порошок. До сих пор данный краситель поставляется из-за рубежа, в связи с нехваткой отечественного аналога. Кроме того, основным недостатком данного красителя является его цветовая нестабильность.

Замена синтетических красителей в пищевых продуктах на натуральные является актуальной задачей. Научный интерес к бетацианинам объясняется не только тем, что данные вещества можно использовать в качестве красителей в различных отраслях промышленности [2], но и тем, что они обладают разнообразными биологическими активностями, например, являются антиоксидантами [3], борются с раковыми клетками [4] и др.

На территории нашей республики основным растительным сырьем, богатым бетацианинами, является столовая свекла (*Beta vulgaris* L.). Данный корнеплод является нашим национальным продуктом. Однако, как показывают исследования [1], содержание данных веществ зависит не только от сорта свеклы, но и от части корнеплода, из которого был извлечен пигмент. Наибольшее содержание беталаинов было обнаружено в сортах «Красный шар», «Мулатка», «Цилиндра». Известно, что процессы обработки свеклы снижают биологическую активность и содержание пигмента. В работе [5] указано, что стародавние формы свеклы характеризуются большим содержанием пигмента, связано это в первую оче-

редь, по мнению автора, с тем, что основное внимание селекционеры уделяли получению форм с большей массой корнеплода, что в свою очередь приводило к снижению количества бетанина.

Известно, что в процессе длительного хранения происходит изменение состава биологически активных веществ в растительном сырье, поэтому перед нами стояла задача определения возможного срока хранения замороженной свеклы, при условии сохранения количества пигмента. Кроме того, необходимо было проверить увеличится ли выход пигмента после обработки растительного сырья пониженными температурами, так как известно, что бетацианины и бетаксантины подвержены деградации в присутствии кислорода, света и повышенной температуры, которые могут действовать синергетически [5, 6].

Для исследования была взята свекла сорта «Цилиндра», выращенная в Ивьевском районе, д. Кости (2022 г.). Опыт проводили с ноября 2022 г. по октябрь 2023 г. Усредненные образцы свеклы, измельченной с помощью блендера Braun MQ 7087 X, закладывали на хранение в бытовой холодильник (минус 17°C), ежемесячно отбирали пробы сырья и с помощью методики изложенной в [1] проводили определение суммарного содержания бетацианинов и бетаксантинов. Для устранения процессов влияющих на деградацию бетанина, экстракция проводилась водой при комнатной температуре. Спектры бетаксантинов всех исследованных образцов свеклы оказались однотипными.

В результате исследований установили, что содержание бетацианинов и бетаксантинов, а также их соотношение в течение всего срока хранения практически не изменялось. Что свидетельствует о хорошей сохранности пигмента во времени при пониженной температуре. Суммарный выход пигмента при экстракции замороженного растительного сырья не увеличился.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бетацианины корнеплодов красной столовой свеклы / И.И. Саенко [и др.] // Научные ведомости. Сер. Естественные науки. – 2012. – № 3 (122). – Вып. 18. – С. 194–200.
2. Свойства и применение природных беталаиновых красителей / Ю.В. Устинова [и др.] // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности. АПК-продукты здорового питания. – 2021. – № 4. С. 72–79.
3. Sadowska-Bartosz, I. Biological properties and applications of Betalains / I. Sadowska-Bartosz, G. Bartosz // *Molecules*. – 2021. – № 26 [Элек-

тронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC8123435/>. – Дата доступа: 31.01.2024.

4. Henriette, M.C. Betalains: properties, sources, applications, and stability / M.C. Henriette // Intern. J. Food Sci. Technol. – 2009. – Vol. 44. – P. 2365–2376.

5. Соколова, Д.В. Эколого-географическое изучение накопления бетанина у перспективных образцов столовой свеклы коллекции ВИР / Д.В. Соколова // Труды по прикладной ботанике, генетике и селекции. – 2019. – Т. 180 (4). – С. 66–74. DOI: 10.30901/2227-8834-2019-4-66-74.

6. Characterization of betalains, saponins and antioxidant power in differently colored quinoa (*Chenopodium quinoa*) varieties / J. Escribano [et al.] // Food Chem. – 2017, 234. – P. 285–294.

УДК 616.993-097.3:591.111.8

C. Chen, L. Li; Sh. Zhong, H. Liang

(Guangzhou Youdi Bio-technology Co, Guangzhou, China);

V.N. Leontiev PhD; O.S. Ignatovets, PhD (BSTU, Minsk)

#### **DEVELOPMENT OF AN INDIRECT ELISA METHOD FOR DETECTION OF BRUCELLA TOTAL ANTIBODY**

Brucellosis is an infectious disease caused by *Brucella* species. Brucellosis is an endemic zoonotic disease in many developing countries, causing great harm to public health and devastating losses to livestock [1, 2]. *Brucella* is a small aerobic intracellular coccobacilli, its infection often involves multiple organ systems, which can be transmitted to other organisms through meat, milk, urine and other fluids of the infected animals [3]. Brucellosis has non-specific clinical manifestations, and so the early suspicion and proper diagnosis is necessary for patient recovery and control widespread transmission [4]. Culture is considered to be the "gold standard" for *Brucella* diagnosis, but serological tests are the primary methods of diagnosis in endemic regions due to their low cost, user-friendliness, and strong ability to provide a negative prediction [5].

In serological tests, ELISA is the most commonly used method [6]. To date, brucella outer membrane proteins (Omp) are commonly used antigens in the establishment of serological detection methods due to their good immunogenicity and immunoreactivity [7, 8]. In this study, we prepared the recombinant fusion antigen of Omp19, Omp22 and Omp28 in *Escherichia coli* system,

and then established an indirect ELISA method using the recombinant fusion antigen of Omp19, Omp22 and Omp28 as the coating antigen to detect the brucella total antibody. Based on this indirect ELISA method, we attempt to provide a more accurate and sensitive method for early detection and daily monitoring of brucellosis in humans and animals.

**Materials and methods. Antigen, reagents and samples.** Recombinant fusion antigen of Omp19, Omp22 and Omp28 of *Brucella* (Ompf), carbonate solution (pH 9.6), 0.01 mol/L phosphate buffer solution (PBS), washing buffer (PBS+0.05% tween 20, PBST) and TMB coloring solution were prepared by our laboratory. 96-wells plate purchased from Costar. Tiger red agglutination antigen, standard negative and positive serum of brucella were purchased from the China Veterinary Drug Administration. The positive serum samples of mycobacterium bovis, bovine viral diarrhea virus (BVDV), foot-and-mouth disease virus (FMDV), bovine leukemia virus (BLV), sheep pox virus (SPV), caprine arthritis-encephalitis virus (CAEV) were from South China Agricultural University.

**Establishment of indirect ELISA. Determination of optimal reaction conditions.** The ELISA test was conducted on a 96-wells plate. Diluted the purified recombinant fusion proteins with 0.05 mol/L carbonate solution to 0.5 µg/mL, 1.0 µg/mL, 1.5 µg/mL and 2 µg/mL, to determinate the optimal coating concentration. Overnight coating at 4°C, washed the plate with PBST, and stored below 4°C for later use. The serum sample dilutions were 1:50, 1:100, 1:200, 1:400, and 1:800, respectively. The primary antibody (serum sample) reaction time was set to 0.5 h, 1 h, 1.5 h and 2 h. The dilution of enzyme-linked secondary antibody were 1:2500, 1:5000, 1:10000, and 1:20000, respectively. The reaction time of enzyme-linked secondary antibody was set to 20 min, 30 min, 45 min and 60 min. The color rendering time was set to 5, 10, 15, and 20 min. Through analyzing and comparing OD450 under different conditions, determined the optimal reaction conditions for indirect ELISA method. The coating, serum sample and secondary antibody were all optimized according to a volume of 100 µL.

**Determination of critical value.** Selected 35 negative serum samples and tested under the optimal reaction conditions, and calculated the mean and standard deviation (SD) of OD450 values. Repeated three times for each sample. The formula for calculating the critical value is: mean+3SD. According to statistical analysis, if  $OD_{450} < \text{mean} + 3SD$ , the serum sample can be determined as negative, and if  $OD_{450} \geq \text{mean} + 3SD$ , the serum sample can be determined as positive.

**Specificity assay.** Detected the positive serum samples of mycobacterium bovis, BVDV, FMDV, BLV, SPV and CAEV using established ELISA

methods to evaluate the specificity of the established ELISA method. Repeated three times for each sample.

**Sensitivity and repeatability assay.** Diluted 5 known brucella positive serum at 1:50, 1:100, 1:200, 1:400, and 1:800, and tested according to the optimal reaction conditions in 1.4.1 to determine the sensitivity of the established ELISA method. Using recombinant proteins purified from the same batch and different batches to coat 96-wells plates, and then preformed the detection of 5 known brucella positive serum samples. Each serum sample was repeated three times, and the OD450 value was statistically analyzed. The repeatability of the ELISA method was determined by calculating the coefficient of variation (CV) of the intra-batch and inter-batch repeat tests.

**Comparison assay.** Detected 62 serum samples using the indirect ELISA method and tiger red plate agglutination test (RBPT), compared the results to assess the coincidence rate.

**Statistical analysis.** Data were statistically analyzed using SPSS 19.0. All results are presented as the mean or mean  $\pm$  SD.

**Results. Determination of indirect ELISA method.** By optimizing the reaction conditions of each step through the square matrix method, the optimal reaction conditions for the ELISA method were ultimately determined to be: coating concentration 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; dilution and reaction time of the serum sample 1:400, 1 h; Dilution and reaction time of the secondary antibody 1:5000, 45 min; Color reaction time 8 min.

In summary, the final test steps were: added 100  $\mu\text{L}$  serum sample at a ratio of 1:400 into the coated well, and then incubated for 1 h. After that, washed 3 times with PBST, added 100  $\mu\text{L}$  secondary antibody at a ratio of 1:5000 into the well and incubated for 45 min. After washing 4 times with PBST, added 100  $\mu\text{L}$  TMB to each well and incubated for 8 min. Finally, 50  $\mu\text{L}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (2 mol/L) to terminate the reaction, and then detected the OD450 value in a microplate reader. The entire ELISA was conducted at 37°C.

**Determination of critical values.** By conducting ELISA detection on 35 serum samples with negative antibodies against Brucella, we obtained the mean value was 0.11 and the corresponding SD was 0.027. Therefore, when  $\text{OD}_{450} < 0.19$ , the serum sample can be determined as brucella antibody negative, and when  $\text{OD}_{450} \geq 0.19$ , the serum sample can be determined as brucella antibody positive. **Specificity assay.** The established ELISA method was used to detect the positive serum samples of mycobacterium bovis, BVDV, FMDV, bovine BLV, SPV and CAEV, the results showed that only known Brucella positive serum samples were positive, while the remaining serum antibodies were all negative (Table 1), indicating that the established ELISA method has good specificity.



**Table 1 – Specificity results**

Samples	Mean $\pm$ 3SD	Results
Mycobacterium bovis	0.13 $\pm$ 0.01	Negative
BVDV	0.12 $\pm$ 0.025	Negative
0.12	0.14 $\pm$ 0.015	Negative
BLV	0.13 $\pm$ 0.01	Negative
SPV	0.12 $\pm$ 0.015	Negative
CAEV	0.11 $\pm$ 0.021	Negative
Positive	2.25 $\pm$ 0.095	Positive
Negative	0.11 $\pm$ 0.015	Negative

Sensitivity and repeatability assay. Five known brucella positive serum samples at the dilution of 1:50, 1:100, 1:200, 1:400 and 1:800 were tested by the indirect ELISA, ELISA results showed that the positive serum still was positive at 1:400 dilution ( $OD_{450} > 0.19$ , Table 2), indicating the indirect ELISA has high sensitivity.

**Table 2 – Sensitivity results**

No.	Serum dilution				
	1:50	1:100	1:200	1:400	1:800
1	1.56	1.12	0.75	0.26	0.14
2	1.63	1.23	0.86	0.43	0.22
3	1.36	1.02	0.71	0.40	0.18
4	1.47	0.92	0.65	0.34	0.15
5	2.02	1.58	1.16	0.39	0.21

Five known brucella positive serum samples were subjected to intra- and inter-batch repeatability tests, and analyzed using SPSS software. The results showed that the intra-batch CV were all less than 6.55%, and the inter-batches CV were all less than 8.55%. The data indicated the indirect ELISA method has high intra- and inter-batch repeatability. The results were shown in Table 3.

**Table 3 – Repeatability results**

No.	Intra-batch			Inter-batches		
	mean	SD	CV	mean	SD	CV
1	0.23	0.015	6.55	0.24	0.021	8.55
2	0.43	0.015	3.53	0.45	0.032	7.20
3	0.41	0.015	3.70	0.43	0.02	4.65
4	0.32	0.012	3.65	0.32	0.026	8.27
5	0.35	0.01	2.86	0.34	0.026	7.78

Comparison assay. Performed consistency analysis on the detection results of indirect ELISA and RBPT, and calculated the Kappa value using SPSS 19.0 statistical software. The results showed that the sensitivity of the

ELISA method was 96.55%, and the specificity was 100%, and Kappa = 0.968 (Table 4), indicating the indirect ELISA and RBPT has high consistency.

**Table 4 – Comparison of coincidence rate between indirect ELISA and RBPT**

		ELISA		
		P	N	Total
RBPT	P	28	1	28
	N	0	33	34
Total		28	34	62
Sensitivity	96.55%			
Specificity	100%			
Kappa value	0.968			

**Discussion.** Brucellosis remains an important zoonosis in various parts of the world. An evidence-based conservative estimate of the annual global incidence is 2.1 million, and Africa and Asia sustain most of the global risk and cases [9]. Additionally, international migration of humans, animals and trade of animal products induced the emergence of brucellosis in new areas as well as transmission of brucellosis from wild and domestic animals, it has created a challenge for brucellosis spread and diagnosis in non-endemic areas [10]. Incidence of brucellosis was growing up in Iran during the past years, the five-years mean incidence of brucellosis was 46.5 in one hundred thousand [11]. In Greece, brucellosis is endemic in sheep and goats [12]. In the Middle East and Black Sea Basin region, brucellosis continues to be an important burden due to the insufficient infrastructure for brucellosis prevention and control [13]. In Belarus, although the active and risk-based serosurveillance to brucellosis was conducted every three years, it still has a significant risk of brucellosis outbreak due to various factors [14]. Therefore, rapid and accurate brucellosis diagnosis in these areas is needed for early control and prevention.

At present, specific anti-Brucella antibodies testing is the most commonly used indicator for screening brucellosis, and so finding a good antigen is crucial. Several studies have investigated Brucella recombinant proteins, cell wall proteins (outer membrane proteins, Omp) are recognized as the best antigens for diagnosing brucellosis in animals and humans [15,16]. Researchers have established multiple methods for detecting Brucella antibodies using different Omp antigens, such as recombinant Omp19, Omp28 etc.[6, 17]. However, the available results on the specificity and sensitivity of serological tests based on Omp are ambiguous and sometimes contradictory [18]. Perhaps, a single antigen can easily lead to missed detection, while the combination of multiple antigens may bring more ideal detection results [19, 20]. In this study, we established an indirect ELISA method using coating of fusion anti-

gens, results showed this ELISA method has high sensitivity (1:400), high specificity and high consistency with RBPT, the intra-batch and inter-batches CV lower than 10%. These data showed the testing performance of the indirect ELISA has met the conventional detection requirements.

In a word, the indirect ELISA method were developed using recombinant fusion antigens, with the high specificity, sensitivity, repeatability, and consistency. This indirect ELISA method has low sample size, low requirements for experimental conditions, simple and fast operation, and is suitable for rapid screening of brucellosis on site. Therefore, this method has broad application prospects in the prevention and control of brucellosis in humans and animals.

#### REFERENCE

1. Hayoun MA, Muco E, Shorman M. Brucellosis. 2023 Apr 29. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2023 Jan-. PMID: 28722861.
2. Lambert S, Thébault A, Anselme-Martin S, et al. Brucellosis in Alpine ibex: 10 years of research and expert assessments. *Med Sci (Paris)*. 2023;39(10):722–731. French.
3. Jin M, Fan Z, Gao R, Li X, Gao Z, Wang Z. Research progress on complications of Brucellosis. *Front Cell Infect Microbiol*. 2023;13:1136674.
4. Shi L, Wang S, Li X, Li X, Li Y, Wang Y. Acute Brucella infection associated with splenic infarction: a case report and review of the literature. *Front Cell Infect Microbiol*. 2023;13:1234447.
5. Elbehiry A, Aldubaib M, Marzouk E, Abalkhail A, Almuzaini AM, Rawway M, Alghamdi A, Alqarni A, Aldawsari M, Draz A. The Development of Diagnostic and Vaccine Strategies for Early Detection and Control of Human Brucellosis, Particularly in Endemic Areas. *Vaccines (Basel)*. 2023;11(3):654.
6. Hans R, Thavaselvam D. Immunoassay-based evaluation of rOmp28 protein as a candidate for the identification of Brucella species. *J Med Microbiol*. 2023;72(6).
7. Koyuncu I, Kocyigit A, Ozer A, Selek S, Kirmit A, Karsen H. Diagnostic potential of Brucella melitensis Rev1 native Omp28 precursor in human brucellosis. *Cent Eur J Immunol*. 2018;43(1):81-89.
8. Behroozikhah AM, Dadar M, Asli E, Hosseini SD. Molecular Survey of Brucella melitensis Field Isolates using Sequence-Based PCR of Outer Membrane Protein 31. *Arch Razi Inst*. 2022;77(3):1261-1267.
9. Laine CG, Johnson VE, Scott HM, Arenas-Gamboa AM. Global Estimate of Human Brucellosis Incidence. *Emerg Infect Dis*. 2023;29(9):1789-

1797.

10. Khurana SK, Sehrawat A, Tiwari R, Prasad M, Gulati B, Shabbir MZ, Chhabra R, Karthik K, Patel SK, Pathak M, Iqbal Yattoo M, Gupta VK, Dhama K, Sah R, Chaicumpa W. Bovine brucellosis - a comprehensive review. *Vet Q.* 2021;41(1):61-88.

11. Rajabi J, Hamidi-Farahani R, Mansouri F, Soleiman-Meigooni S. Incidence and Risk Factors of Brucellosis in Kermanshah Province, Iran During 2010-2014. *Infect Disord Drug Targets.* 2020;20(2):203-207.

12. Kefaloudi C, Mellou K, Dougas G, Vorou R, Mitrou K, Kontopidou F. Human Brucellosis in Greece, 2005-2020: A Persistent Public Health Problem. *Vector Borne Zoonotic Dis.* 2022;22(3):163-169.

13. Bagheri Nejad R, Krecek RC, Khalaf OH, Hailat N, Arenas-Gamboa AM. Brucellosis in the Middle East: Current situation and a pathway forward. *PLoS Negl Trop Dis.* 2020;14(5):e0008071.

14. Arede M, Beltrán-Alcrudo D, Aliyev J, Chaligava T, Keskin I, Markosyan T, Morozov D, Oste S, Pavlenko A, Ponea M, Starciuc N, Zdravkova A, Raizman E, Casal J, Allepuz A. Examination of critical factors influencing ruminant disease dynamics in the Black Sea Basin. *Front Vet Sci.* 2023;10:1174560.

15. Bai Q, Li H, Wu X, Shao J, Sun M, Yin D. Comparative analysis of the main outer membrane proteins of *Brucella* in the diagnosis of brucellosis. *Biochem Biophys Res Commun.* 2021;560:126-131.

16. Bulashev A, Akibekov O, Syzdykova A, Suranshiyev Z, Ingirbay B. Use of recombinant *Brucella* outer membrane proteins 19, 25, and 31 for serodiagnosis of bovine brucellosis. *Vet World.* 2020;13(7):1439-1447.

17. Golchin M, Mollayi S, Mohammadi E, Eskandarzade N. Serodiagnosis of human brucellosis by an indirect ELISA test using recombinant outer membrane protein 19 kDa (rOMP19) as an antigen. *BMC Biotechnol.* 2023;23(1):46.

18. Bulashev A, Eskendirova S. Brucellosis detection and the role of *Brucella* spp. cell wall proteins. *Vet World.* 2023;16(7):1390-1399.

19. Kong Y, Zheng J, Wang H, et al. Exploration of a rapid test strip for brucellosis. *Chinese Journal of Zoonoses.* 2019, 35 (5):460-464.

20. Simborio HL, Lee JJ, Bernardo Reyes AW, Hop HT, Arayan LT, Min W, Lee HJ, Yoo HS, Kim S. Evaluation of the combined use of the recombinant *Brucella abortus* Omp10, Omp19 and Omp28 proteins for the clinical diagnosis of bovine brucellosis. *Microb Pathog.* 2015;83-84:41-6.

М. В. Рымовская, доц., канд. техн. наук;  
И. А. Гребенчикова, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
Т. А. Жинь, инж. (ООО «ИНИОР», г. Минск);  
А. Ю. Шуберт, специалист научно-практического центра;  
Е. В. Лапян, инженер-технолог производства «Минскводопровод»  
(УП «Минскводоканал», г. Минск)

### **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОАГУЛЯЦИИ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ВОДЫ, ЗАБИРАЕМОЙ ИЗ ПОВЕРХНОСТНОГО ВОДОИСТОЧНИКА**

Хозяйственно-питьевое водоснабжение города Минска осуществляется из множества подземных (артезианских источников и скважин) и одного поверхностного (водохранилище «Крылово» Вилейско-Минской водной системы) источников [1]. Вода из поверхностного источника поступает на очистную водопроводную станцию (ОВС), где последовательно подвергается первичному хлорированию, обработке коагулянтном, отстаиванию, фильтрованию через зернистые фильтры, вторичному хлорированию.

С середины ноября до начала апреля вода, забираемая из водохранилища «Крылово», имеет температуру менее +6°C, в водоеме микробиологические, биохимические и химические процессы практически не протекают. По этой причине уровень загрязненности поступающей на подготовку воды в большинстве случаев сравним с требованиями, предъявляемыми к качеству подготовленной воды. В то же время в этот период ослабевает связь между режимом внесения реагентов при обработке воды и снижением мутности. Наиболее вероятные предположения – присутствие в воде поверхностно активных веществ (ПАВ), стабилизирующих коллоидные частицы загрязнителей воды, а также невысокий заряд коллоидных частиц. В теплое время года ПАВ природного и синтетического происхождения окисляются в результате биохимических и химических процессов, однако зимой эти процессы протекают с меньшей интенсивностью.

Целью работы являлась оценка влияния основных технологических параметров на эффективность коагуляции взвешенных веществ при подготовке воды, забираемой из поверхностного водоисточника.

Объект исследований – вода из поверхностного источника (водохранилище «Крылово» Вилейско-Минской водной системы), отобранная во второй половине марта 2023 г. при температуре в водоеме 4°С.

Для управления технологическим процессом очистки воды путем коагуляции доступно варьирование концентраций товарного коагулянта, реже используется коррекция рН обрабатываемой воды. Вызывает интерес оценка эффективности коагуляционной обработки в сочетании с хлорированием. В холодный период года возрастает доля загрязнителей гуминовой природы, в основном креновых кислот – наименее окисленной формы гуминовых веществ [2]. Хлорирование малыми дозами хлора может привести к частичному окислению их с приобретением положительного заряда, что нивелирует работу коагулянта в части разрушения двойного электрического слоя, оставляя только эффект соосаждения.

В исследовании использовались три товарных коагулянта разных производителей: «Аква-Аурат 10» (ОАО «АУРАТ», РФ), «AQUAMix-BV» (ООО «Ксант-Инвест», РБ), «ОА-10» (ООО «Скоропусковский Синтез», РФ); фактическая массовая доля оксида алюминия в этих товарных коагулянтах составила 5,2, 5,6 и 9,6 % соответственно, что было учтено при расчете рабочей дозы. Ранее было показано [3], что коагулянты «AQUAMix-BV» и «ОА-10» могут быть использованы для водоподготовки на ОВС г. Минска наряду с обычно используемым «Аква-Аурат 10», поскольку обеспечивают очистку воды до требований, регламентированных установленными гигиеническими нормативами.

Для хлорирования воды использовали товарный гипохлорит натрия с концентрацией основного вещества 185 г/дм<sup>3</sup>.

Матрица эксперимента, включающая комбинации доз реагентов, приведена в табл. 1.

**Таблица 1 – Комбинации доз реагентов в обрабатываемой воде**

Концентрация коагулянта по гидроксохлориду алюминия, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрация гипохлорита натрия, мг/дм <sup>3</sup>		
	0	20	50
0	+	+	+
5	+	+	+
10	+	+	+

В исследовании использовали 2 варианта температуры (7°С и 23°С) и 3 варианта значений рН (7,6 (фактическое значение рН исходной воды); 7,0; 8,5). Подготовленные пробы воды после коррекции рН и температуры разливали по 100 см<sup>3</sup> в мерные цилиндры, вносили реагенты в

установленных дозах, выдерживали при периодическом перемешивании в течение 30 мин, отстаивали полученных суспензии в течение 2 ч.

По истечении 2 ч отстаивания фиксировали наличие осадка, измеряли высоту его слоя (в случае присутствия осадка), а также оптическую плотность верхнего слоя обработанной воды при длине волны 520 нм и толщине слоя 1 см. При наличии слоя осадка считали, что коагуляция удовлетворительна.

Снижение оптической плотности верхнего слоя обработанной воды до уровня 0,2 и ниже учитывали как осветление, увеличение до значения 0,5 и более как образование устойчивой суспензии коагулята. Для оценки результатов обработки воды использовали показатель частоты встречаемости (отношению количества случаев, когда явление наблюдалось, к общему количеству случаев в выборке).

Численные значения доз коагулянтов и обеззараживающего агента, температуры и pH обрабатываемой воды, время контакта воды с реагентами и отстаивания определены на основе обработки и предварительного анализа фактических данных, полученных при эксплуатации ОВС.

В таблице 2 представлены результаты оценки влияния основных факторов на коагуляцию и обесцвечивание воды из поверхностного водоисточника при водоподготовке.

**Таблица 2 – Частота встречаемости состоявшихся коагуляции и обесцвечивания**

Наименование коагулянта	Температура, °С		pH			Концентрация коагулянта, мг/дм <sup>3</sup>			Концентрация гипохлорита натрия, мг/дм <sup>3</sup>		
	7	23	7,0	7,6	8,5	0	50	100	0	20	50
<b>Коагуляция</b>											
Аква-Аурат 10	0,41	0,59	0,28	0,31	0,41	0,00	0,38	0,62	0,34	0,34	0,31
AQUAMix-BV	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,50	0,50	0,33	0,33	0,33
ОА-10	0,40	0,60	0,30	0,30	0,40	0,00	0,40	0,60	0,33	0,33	0,33
Среднее значение	0,27	0,73	0,19	0,20	0,60	0,00	0,43	0,57	0,34	0,34	0,33
<b>Обесцвечивание в присутствии коагулянта</b>											
Аква-Аурат 10	0,79	0,21	0,26	0,42	0,32	-*	0,47	0,53	0,26	0,37	0,37
AQUAMix-BV	0,48	0,52	0,31	0,34	0,34	-*	0,52	0,48	0,21	0,38	0,41
ОА-10	0,50	0,50	0,33	0,33	0,33	-*	0,50	0,50	0,20	0,40	0,40
Среднее значение	0,59	0,41	0,30	0,37	0,33	-*	0,50	0,50	0,22	0,38	0,39
<b>Обесцвечивание без внесения коагулянта</b>											
Среднее значение	0,62	0,38	0,37	0,35	0,32	1,00	-*	-*	0,00	0,52	0,48

*Примечание* \* – ряды данных с отмеченными численными значениями концентрации коагулянта не брали в расчет при обработке результатов по указанному критерию

Частота встречаемости:  (0,00; 0,25);  [0,25; 0,50);  [0,50; 0,75);  [0,75-1,00]

Более стабильная коагуляция наблюдалась при использовании коагулянтов «Аква-Аурат 10» и «ОА-10» (в более чем 80% случаев), отмечено улучшение работы коагулянтов при повышении их дозы, значений температуры и рН воды. Коагулянт «AQUAMix-BV» обеспечивал эффективную коагуляцию только при 23°C и рН 8,5. Доза гипохлорита натрия не оказывала заметного влияния на процесс коагуляции.

Обесцвечивание в присутствии коагулянта в среднем эффективнее протекает при 7°C без коррекции рН, при этом заметного влияния доз вносимых реагентов не выявлено. Коагулянт «Аква-Аурат 10» приводит к обесцвечиванию обрабатываемой воды при 7°C, влияние гипохлорита натрия при этом меньше, чем при использовании других вариантов коагулянтов. Обесцвечивание без внесения коагулянта протекает лучше при 7°C, влияние других изученных факторов незначительно. Хлопьеобразование без осаждения (самостабилизация осадка) наблюдалось в основном при 23°C в условиях коррекции рН в присутствии гипохлорита натрия.

При внесении коагулянта «Аква-Аурат 10» образование осадка отмечали через 1 ч, затем объем его уменьшался из-за уплотнения. При внесении коагулянтов «AQUAMix-BV» и «ОА-10» осадок образовывался одномоментно, его объем не менялся при дальнейшем отстаивании. С повышением дозы коагулянта происходило выпадение осадка за более короткий промежуток времени, при этом увеличивался его объем. Внесение гипохлорита натрия изменяло цвет осадка с желтоватого на белый, что свидетельствует об окислении загрязняющих веществ, присутствующих в воде. С повышением дозы гипохлорита натрия объем осадка уменьшался за счет уплотнения.

Повышение температуры обрабатываемой жидкости приводило к ускорению образования осадка и увеличению его объема. При коррекции рН в щелочную сторону увеличивался объем осадка и скорость его образования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Водоснабжение [Электронный ресурс] / Сайт УП «Минскводоканал». – Режим доступа: <https://minskvodokanal.by/about/activities/water-supply/#teh>. – Дата доступа: 16.01.2024.

2. Качественная характеристика окрашенных органических примесей и их свойства [Электронный ресурс] / Справочник химика. Химия и химическая технология. – Режим доступа: <https://chem21.info/page/000164084013234018127128136164114107143209122045/>. – Дата доступа: 02.05.2019.

3. Шуберт, А. Ю. Применение коагулянтов при оптимизации рабо-



ты водоочистой станции г. Минска / А. Ю. Шуберт // Водоснабжение, химия и прикладная экология: материалы II Междунар. науч.-практ. конф. (Гомель, 22 марта 2022 г.) / М-во трансп. и коммуник. Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель: БелГУТ, 2022. – С. 151–153.

УДК 625.7

М.А. Зильберглейт, проф., д-р хим. наук; О. Г. Севастей, науч. сотр.;  
В.И. Чепрасова, ст. науч. сотр., канд. техн. наук;  
Т.В. Камлюк, науч. сотр.;  
Е.В. Габалов, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **МОДИФИКАЦИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА В РЕАКЦИЯХ ТЕРМОЛИЗА, НУКЛЕОФИЛЬНОГО И ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ**

Гидролизный лигнин (ГЛ), который в настоящее время по прежнему занимает значительные площади на свалке «Бобруйского завода биотехнологий» имеет неоднородный и сложный состав, который зависит от вида сырья и применяемых технологических режимов гидролиза. В нем содержится собственно лигнин, значительно измененный при гидролизе (40–88 % мас.), трудногидролизуемые полисахариды (13–45 % мас.), смолистые и гуминоподобные вещества (5–19 % мас.), зольные элементы (2–15 % мас.).

Гидролизный лигнин существенно отличается от нативного и технических лигнинов, получаемых при производстве целлюлозы. В нем значительно уменьшено содержание основных функциональных групп, кроме метоксильных, устойчивых в процессе гидролиза. ГЛ не растворяется в щелочах и в полярных растворителях. Структура ГЛ характеризуется в отличие от природного лигнина, новообразованными многоядерными системами, которые при окислении щелочным перманганатом дают бензолполикарбоновые кислоты.

Известны ряд модификаций гидролизного лигнина, которые в основном сводятся к замене части фенола в производстве фенолформальдегидных смол, получение энтеросорбента для медицинских и ветеринарных целей (препарат Полипепфан), использование его в смеси с торфяной крошкой в качестве твердого топлива. В свое время было исследовано и доведено до промышленного производства применение гидролизного лигнина после его нитрования как стимулятора роста растений, а также непосредственная деградация в гумусовые соединения.

Примерно в 1975–1980 годах в опытно-промышленных масштабах

был реализован вариант гранулирования гидролизного с минеральными удобрениями для непосредственного внесения в почву. Кроме этого следует указать на производство сульфопроизводных бензолнитрополикарбонатовых кислот, пригодных для управления вязкостью глиняных растворов в нефтедобыче.

Какие же реальные направления использования гидролизного лигнина стоит предложить для исследования и при получении положительного заключения и для использования.

Термолиз. Существует ряд работ в которых был исследован процесс термолиза гидролизного лигнина. При этом важно заметить, что выход угля составляет 30–35% , что выше, если использовать для получения угля древесины. Таким образом, процесс сопровождается выделением жидких и газообразных продуктов, которые могут быть сожжены, что позволит компенсировать часть затрат на процесс. Содержание углерода в продукте близко к 70%, что позволяет рассматривать его как восстановитель в металлургических процессах. Правда содержание углерода в коксе для металлургических процессов не менее 95% и поэтому вряд ли продукт термолиза, полученный при относительно невысоких температурах, может выдержать конкуренцию. В разных исследованиях было показано, что теплотворная способность угля из гидролизного лигнина соответствует аналогичной величине для полукокса и поэтому продукт термолиза может использоваться как бездымное твердое топливо. Одновременно следует отметить, что вариант разработки однокомпонентных (самоспекающихся) углеродных конструкционных материалов из продукта термолиза гидролизного лигнина так до сих, и не опробован.

Дальнейшим направлением модификации гидролизного лигнина может являться использование способности ароматических ядер лигнина, активированных фенольными гидроксильными группами вступать в реакцию электрофильного замещения. Из всего ряда продуктов следует упомянуть два вида: нитролигнин и нитрозолигнин. При этом получение последнего должно протекать при температурах не намного превышающих комнатную. Очевидно, нитрование гидролизного лигнина нельзя отнести к экологически безопасным процессам, так как процесс сопровождается выделением окислов азота, которые должны быть поглощены водными растворами щелочи, что конечно усложняет технологию процесса. Однако, в настоящее время уровень оформления технологических процессов позволяет справиться с этой задачей, что позволит получить дополнительно азотсодержащие удобрения.

Достаточно перспективным на наш взгляд является использование лигнина модифицированным азотной и азотистой кислотой как ком-

плексообразователя, образующего достаточно устойчивые комплексы.

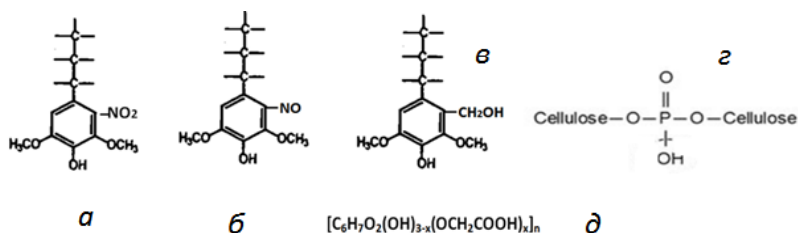
**Фосфорилирование.** Механизм этой реакции неизвестен до сих пор, однако твердо доказано, что в молекуле целлюлозы имеются остатки полифосфорных кислот. Существует достаточно большое число способов ввода остатка полифосфорных кислот в молекулу целлюлозы, среди которых наиболее простым и достаточно эффективным является способ обработки субстрата смесью концентрированной фосфорной кислоты и мочевины.

**Карбоксиметилирование** это типичная реакция нуклеофильного замещения проводимая между соединениями, имеющими гидроксильную или фенольную группу с монохлоруксусной кислотой в щелочной среде. Для гидролизного лигнина в целом стоит ожидать замену части фенольных и спиртовых гидроксидов на карбоксильную группу, что должно гарантировать повышение объемной емкости и сорбции к различным красителям основного характера.

**Гидрокселирование.** Так и в случае с нитрованием и нитрозированием следует исследовать возможность гидрокселирования гидролизного лигнина водными растворами формальдегида и щелочной и кислой среде. Если такой процесс возможен, то макромолекула субстрата обогатится дополнительными спиртовыми гидроксидами.

**Окисление.** Достаточно простой способ повышения количества реакционноспособных групп в макромолекуле лигнина,. В качестве окислителя может использоваться растворы перекиси водорода, надуксусной или надмуравьиной кислоты, кислород и другие перекисные соединения.

Возможные гипотетические структуры продуктов модификации гидролизного лигнина приведены ниже.



**Рисунок – Гипотетические структуры продуктов модификации гидролизного лигнина а-нитрование, б-нитрозирование, в-гидрокселирование, г-фосфорилирование, д-гидрокарбоксиметилирование**

А. А. Масехнович, асп.;  
И. А. Гребенчикова, доц., канд. техн. наук;  
М. В. Рымовская, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
А.А. Радаман, инж. (РУП «Белмедпрепараты», г. Минск)

## **ДИНАМИКА УТИЛИЗАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СТОЧНЫХ ВОД НИТЧАТЫМИ БАКТЕРИЯМИ, ВЫДЕЛЕННЫМИ ИЗ БИОЦЕНОЗОВ АКТИВНОГО ИЛА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

Нитчатое вспухание активного ила характеризуется чрезмерным развитием и накоплением организмов с нитчатой структурой. Это, как правило, бактерии, которые постоянно присутствуют в нормально функционирующем активном иле в небольшом количестве. В условиях вспухания массово развивающиеся нитчатые микроорганизмы создают рыхлые, открытые хлопья с развитой поверхностью и высокой окислительной способностью [1]. Поэтому представляет интерес оценка способности нитчатых бактерий к утилизации органических веществ в поступающих на очистку сточных водах.

Целью настоящей работы являлось изучение динамики утилизации органических веществ нитчатыми бактериями, выделенными из биоценозов активного ила очистных сооружений.

Объектами исследований служили одиннадцать изолятов нитчатых бактерий, выделенных из биоценозов Минской очистной станции УП «Минскводоканал». Культивирование микроорганизмов осуществляли в жидкой среде R2A [2] и синтетической сточной воде (ССВ). Эксперимент проводили с использованием шейкера-инкубатора Environmental Shaker-incubator ES-20 (BIOSAN, Латвия) при температуре 23–25°C и частоте встряхиваний 200 мин<sup>-1</sup>. Измерение оптической плотности суспензий осуществляли с помощью спектрофотометра Specord M40 (Carl Zeiss Industrielle Messtechnik GmbH, Германия) при длине волны 600 нм (кюветы с толщиной оптического слоя 1 см). Отбор проб производили на протяжении 16 ч с интервалом 1 ч. В пробах культуральной жидкости (КЖ) определяли значение ХПК [1] для выявления остаточного содержания органических веществ.

Согласно результатам эксперимента, лаг-фаза для большинства бактерий изучаемых изолятов в среде R2A заканчивается к пятому часу культивирования, а в среде ССВ – к четвертому часу; логарифмическая фаза заканчивается к 5–8 часу в среде R2A и к 4–11 часу в среде ССВ. К

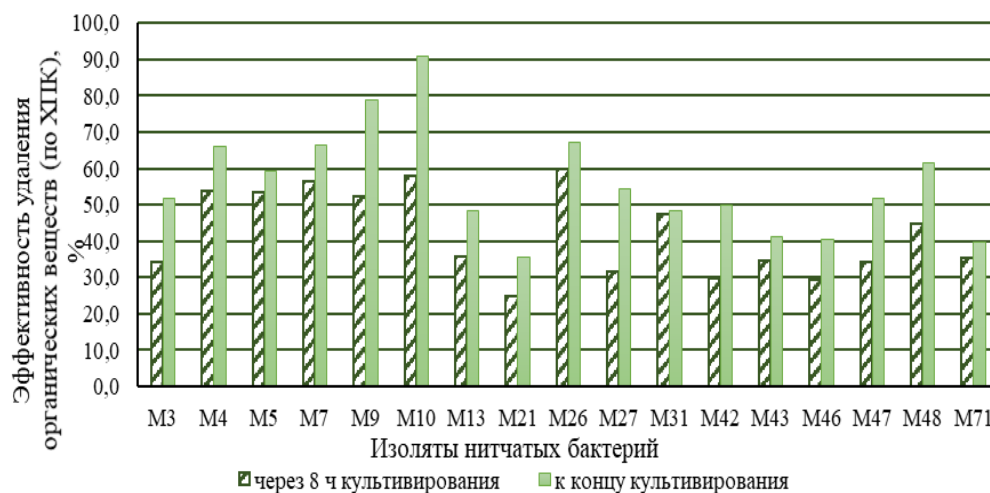
8–11 часу бактериальные культуры выходят на стационарную фазу.

В среде R2A культура изолята М7 имеет наименьшую удельную скорость роста, равную  $0,10 \text{ ч}^{-1}$ , культура изолятов М27 и М48 – наиболее высокую ( $0,39 \text{ ч}^{-1}$ ). В среде ССВ для изолята М27 отмечена наименьшая удельная скорость роста, равная  $0,10 \text{ ч}^{-1}$ , для изолята М4 – наиболее высокая ( $0,44 \text{ ч}^{-1}$ ). Для оценки значимости вклада изучаемых нитчатых бактерий в процесс биодеградации загрязнений сточных вод рассчитывали эффективность удаления ими органических веществ по ХПК при культивировании в среде R2A (рис. 1) и ССВ (рис. 2).

Согласно полученным результатам, в течение первых нескольких часов культивирования в среде R2A происходило резкое снижение значения ХПК КЖ практически для всех бактериальных суспензий. При этом культуры в основном находились в лаг-фазе роста, либо захватывалась еще фаза увеличения скорости роста (изоляты М3, М4, М5, М9, М10, М13, М26, М27, М31, М42, М47, М71), когда активного деления клеток не наблюдалось. Таким образом, можно заключить, что в первые 1–4 ч культивирования в среде R2A происходит быстрая сорбция загрязняющих веществ на поверхности бактериальных клеток и нитей, извлечение их из жидкой фазы, однако утилизации их микроорганизмами практически не происходит. Анализ кривых изменения оптической плотности клеточных суспензий и уровня загрязненности КЖ по ХПК позволил сделать выводы, что для ряда изолятов (М5, М7, М26, М31, М48, М71) процессы сорбции протекают медленно с одновременной утилизацией загрязняющих веществ. Для изолятов М3, М4, М5, М9, М10, М13, М26, М42 отмечена способность накапливать биомассу длительное время уже после истощения питательной среды, по-видимому, за счет утилизации веществ, сорбированных на поверхности бактериальных нитей.

По мере потребления питательных веществ, находящихся как в жидкой фазе, так и на поверхности клеток и переходе культур в стационарную фазу роста наблюдались минимальные величины значений ХПК. Так, при исходных концентрациях загрязнений по ХПК для среды R2A  $2200 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$  достигаемые конечные значения ХПК фильтрата культуральной жидкости составили: наименьшее – для изолята М10 ( $400 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ ), при степени удаления загрязнений 90,9 %; наибольшие – для изолятов М21, М46, М71 ( $1332 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ ); при степени удаления загрязнений 35,7, 40,5 и 39,7 % соответственно.

В среднем конечные показатели уровня загрязненности КЖ по ХПК составили  $1000\text{--}1200 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$  для большинства изолятов, что соответствовало степени потребления органических веществ 42,0–55,0 %.



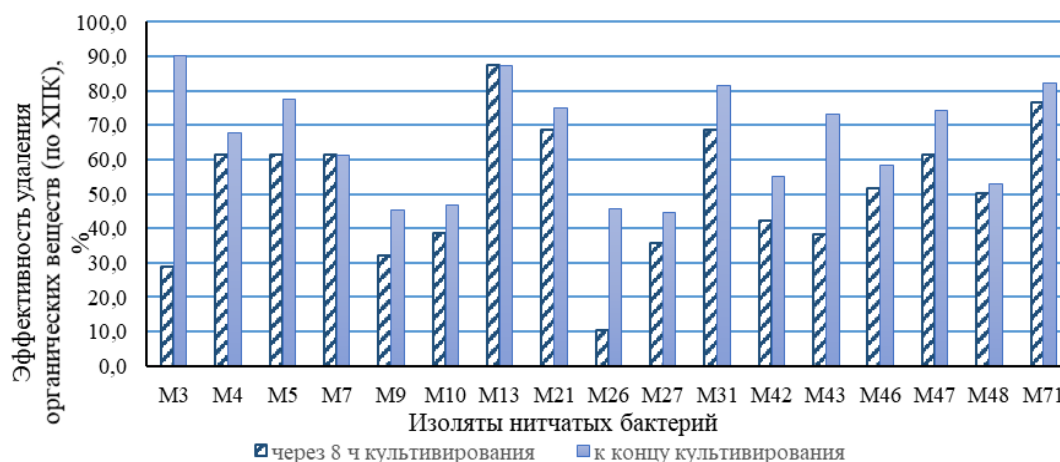
**Рисунок 1 – Эффективность удаления нитчатыми бактериями загрязняющих веществ (по ХПК) при культивировании в среде R2A**

Таким образом, в случае поступления на очистные сооружения сложных многокомпонентных субстратов наибольший вклад в удаление загрязняющих веществ могут вносить бактерии изолята M10. Сходные закономерности обнаружены и в случае культивирования бактерий в среде ССВ. Так, для бактерий изолятов M7, M9, M27, M46, M47, M48 отмечена активная сорбция загрязнений со снижением значения ХПК до минимального значения в течение первых 2–4-х часов культивирования.

В то же время для бактерий изолятов M5, M26 характерно извлечение загрязнений из среды в логарифмической фазе роста без значительных изменений значений ХПК в лаг-фазе.

Отмечено, что для культур изолятов M3, M4 процесс сорбции и утилизации загрязнений происходит в 2 этапа. Так, в течение первых 2–3 часов сорбируется и затем потребляется клетками только часть органических веществ, при этом значение ХПК падает с 550 до 320–380 мг  $O_2/дм^3$ . Далее культуры потребляют сорбированные загрязнения при неизменном значении ХПК в течение около 4–5 часов, после чего из среды извлекаются оставшиеся питательные вещества и кривая уровня загрязненности резко снижается с последующей стабилизацией значений ХПК на минимальном уровне. Минимальные значения ХПК фильтрата культуральной жидкости при культивировании бактерий на среде ССВ составили 20–50 мг  $O_2/дм^3$  и отмечены для изолятов M3, M9, что соответствует уровню очистки 90,3 и 96,1 % соответственно. В наименьшей степени удаляют загрязняющие вещества бактерии изолятов M10, M26, M27 (конечное значение ХПК составило 275, 233, 270 мг  $O_2/дм^3$ , степень

удаления загрязнений по ХПК – 46,6; 45,8; 40,0 % соответственно).



**Рисунок 2 – Эффективность удаления нитчатыми бактериями загрязняющих веществ (по ХПК) при культивировании в среде ССВ**

Таким образом установлено, что наибольший вклад в очистку сточных вод в условиях отсутствия залповых сбросов могут вносить микроорганизмы изолятов М3, М9. Результаты проделанной работы позволяют сделать вывод, что изучаемые нитчатые бактерии способны успешно утилизировать различные органические компоненты в составе полноценной среды R2A и синтетической сточной воды, что может свидетельствовать об их значительном вкладе в процесс биodeградации загрязнений реальных сточных вод в биореакторах городских и производственных очистных сооружений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маркевич, Р.М. Биотехнологическая переработка промышленных отходов. Лаб. практикум : учеб.-метод. пособие для студ. спец. 1-48 02 01 «Биотехнология» / Р.М. Маркевич, И.А. Гребенчикова, М.В. Рымовская. – Минск: БГТУ, 2019. – 153 с.
2. Reasoner DJ, Geldreich EE (Jan 1985) A new medium for the enumeration and subculture of bacteria from potable water // Appl. Environ. Microbiol. – 1985. – № 49 (1). – P. 1–7.

УДК 615.322.011:582.579

А. Ю. Фисюк, студ.; Е. В. Малашкова студ.;  
О. В. Мушкина, зав. кафедрой, канд. фармацевт. наук;  
Н. С. Голяк, зав. кафедрой, канд. фармацевт. наук;  
О. А. Ёршик, доц., канд. фармацевт. наук  
(БГМУ, г. Минск)

## ЧИСЛОВЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ВАЛЕРИАНЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ЛИСТЬЕВ

**Актуальность:** валериана лекарственная – известное лекарственное растение, применяемое в медицине в качестве седативного и снотворного средства. В официальной медицине в Республики Беларусь используются только корневища с корнями, при этом остальные части растения, имея схожий химический состав, являются побочным продуктом переработки и утилизируются. Регистрация лекарственного растительного сырья в качестве субстанции или лекарственного средства требует разработки целого комплекса показателей, необходимых для включения в нормативный документ по качеству. Одними из таких показателей являются – потеря в массе при высушивании, общая зола и зола, нерастворимая в хлористоводородной кислоте [1,2].

**Цель работы** определить числовые показатели (потеря в массе при высушивании; общая зола; зола, нерастворимая в хлористоводородной кислоте) для пяти серий валерианы лекарственной листьев, заготовленных различных местах произрастания.

**Материалы и методы:** в качестве объекта исследования использовали 5 серий листьев валерианы лекарственной, заготовленные в различных местах произрастания на территории Республики Беларусь. Серия 1 – Минская область, Мядельский район, серия 2 – Минский район, д. Новое Поле, серия 3 – Витебская область, Шумилинский район, г.п. Никитиха, серия 4 – Витебский район, д. Улановичи, серия 5 – г. Витебск, берег р. Западная Двина. Определение числовых показателей осуществлялось в трех повторах для каждой серии по методикам, приведенным в Государственной фармакопее Республики Беларусь [3].

Для определения потери в массе при высушивании в предварительно высушенный и взвешенный бюкс помещали навеску измельченных листьев. Высушивали при температуре от 100°C до 105°C в течение 2 часов, охлаждали и взвешивали. Высушивание продолжали до постоянной массы.



Расчет потери в массе при высушивании проводили по формуле (1):

$$W = \frac{(m - m_1)}{m} \cdot 100\% \quad 1)$$

где,  $W$  – потеря в массе при высушивании, %;  $m$  – масса навески лекарственного растительного сырья до высушивания, г;  $m_1$  – масса навески лекарственного растительного сырья после высушивания, г.

Для определения общей золы в предварительно прокаленный при температуре красного каления и взвешенный тигель помещали навеску измельченных листьев, высушивали при температуре от 100°C до 105°C в течение 1 ч, затем сжигали до постоянной массы при температуре (600±25)°C, охлаждали и взвешивали.

Расчет общей золы проводили по формуле (2):

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)} \cdot 100\% \quad 2)$$

где,  $X$  – общая зола, %;  $m_1$  – масса навески лекарственного растительного сырья после сжигания, г;  $m$  – масса навески лекарственного растительно-го сырья до сжигания, г;  $W$  – потеря в массе при высушивании, %

Для определения золы, нерастворимой в хлористоводородной кислоте, в тигель, содержащий остаток после определения общей золы, прибавляли воду и кислоту хлористоводородную, раствор покрывали часовым стеклом, кипятили. Охлажденный раствор фильтровали через обеззоленный фильтр, промывали горячей водой до нейтрального значения рН фильтрата. Фильтр высушивали и сжигали при температуре слабого красного каления. Процесс сжигания повторяли до по постоянной массы [3].

Расчет золы, нерастворимой в хлористоводородной кислоте проводили по формуле (3):

$$X = \frac{m_2 \cdot 100}{m \cdot (100 - W)} \cdot 100\% \quad 3)$$

где,  $X$  – зола, нерастворимой в хлористоводородной кислоте, %;  $m_2$  – масса навески после обработки хлористоводородной кислотой и последующего сжигания, г;  $m$  – масса навески лекарственного растительного сырья до сжигания, г;  $W$  – потеря в массе при высушивании, %

Расчет производили с помощью программы Excel 2013 из стандартного набора поставки MS Office в виде  $x \pm \Delta \bar{x}$ , где  $x$  – среднее выборки;  $\Delta \bar{x}$  – полуширина доверительного интервала средней величины. Резуль-

таты. Полученные результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Результаты определения числовых показателей валерианы лекарственной листьев**

Серия валерианы лекарственной	Потеря в массе при высушивании, %	Общая зола, %	Зола, нерастворимой в хлористоводородной кислоте, %
1	9,59±0,36	9,92±0,01	0,33±0,03
2	9,47±0,58	9,65±0,36	0,32±0,04
3	9,75±0,12	9,09±0,28	0,33±0,02
4	8,19±0,24	10,75±0,32	0,33±0,02
5	7,93±0,15	11,33±0,18	0,81±0,03

**Вывод:** Значение показателя потеря в массе при высушивании варьировала от (7,93±0,15)% до (9,75±0,12)%. Величина общей золы находилась в пределах от (9,09±0,28)% до (11,33±0,18)%, золы, нерастворимой в хлористоводородной кислот – от (0,32±0,04)% до (0,81±0,03)%.

Установленные показатели не превышают значений аналогичных показателей у сходных видов сырья Государственной фармакопеи Республики Беларусь и будут использованы при разработке нормативного документа по качеству на новый вид растительного сырья – валерианы лекарственной листья.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дадаев, Х. А. Валериана лекарственная / Х. А. Дадаев, Д.Х. Акилов, М. К. Тогаев // Биология и интегративная медицина. – 2021. – Т. № 1 (48). – С. 233-249.
2. Разработка числовых показателей качества для стандартизации листьев стевии (*Stevia Rebaudiana Bertoni*) / Е.Е. Курдюков [и др.] // Вестник Смоленской государственной медицинской академии. – 2021. – Т. 20, № 4. – С. 194-201.
3. Государственная фармакопея Республики Беларусь: (ГФ РБ II): разработана на основе Европейской Фармакопеи: в 2 т. / М-во здравоохран. Респ. Беларусь, УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении». Т. 1. Общие методы контроля лекарственных средств; под общ. ред. А. А. Шерякова. – Молодечно: Тип. «Победа», 2012. – 1220 с.; Т. 2. Контроль качества субстанций для фармацевтического использования и лекарственного растительного сырья / под общ. ред. С.И. Марченко. – Молодечно: Типография «Победа», 2016. – 1368 с.

А. А. Талых, доц., канд. пед. наук;  
А. Д. Гаврилова, студ.; Д. А. Шишигин, студ.  
(ПетрГУ, г. Петрозаводск, РФ)

## **О ВЫБОРЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОТДЕЛКИ КОРПУСОВ И ДЕК СТРУННЫХ МУЗЫКАЛЬНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ**

Древесина является природным материалом растительного происхождения. В современных условиях приоритетным направлением является глубокая переработка древесины, которая в конечном итоге способствует производству изделий из древесины с повышенной добавленной стоимостью. Примерами таких изделий может быть сувенирная продукция из древесины, развивающие игры из древесины и древесных материалов, музыкальные инструменты и многое другое. При изготовлении изделий из древесины важное внимание уделяется окончательной, финишной отделке.

Остановимся на выборе защитно-декоративных материалов для струнных музыкальных инструментов. Защитно-декоративные покрытия широко используются при отделке изделий из различных материалов. Вопросы совершенствования процесса формирования защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов представлены в научных работах А.А. Барташевича, М.В. Газеева, В.И. Онегина, Б.М. Рыбина, Ю.И. Цоя и др. [1, 2, 3, 4].

К защитным лакокрасочным материалам при производстве музыкальных инструментов предъявляются требования, несколько отличные от требований в других отраслях деревообработки, а именно лакокрасочные покрытия не должны ухудшать акустические свойства инструментов. Помимо акустических свойств к покрытиям струнных музыкальных инструментов предъявляют следующие требования: высокая степень блеска, хорошая адгезия, высокая твёрдость плёнки, прочность покрытия к истиранию (износу) и др. [5].

Проводимая авторами экспериментальная работа в области использования различных видов лакокрасочных материалов для щипковых струнных инструментов «Кантеле» [6] позволила обобщить и выделить такие варианты рекомендуемых покрытий (с учётом выше представленных требований). Это нитроцеллюлозные, акриловые, полиуретановые лаки. Исследование лаков проводилось по следующим показателям: время и степень высыхания; степень блеска; толщина лакокрасочного по-

крытия; адгезия; твёрдость плёнки; прочность покрытия к истиранию (износу). Для изготовления корпуса инструмента и нижней деки используется древесина сосны, для верхней деки – ель. Допускается замена еловой деки на берёзовую фанеру. В связи с этим испытания проводились на образцах (подложках) размером 45\*40\*8 из древесины ели, сосны и берёзовой фанеры. Окончательная отделка: шлифование шкуркой Р180 и покрытие защитно-декоративным составом. Покрытие двух- и трёх-слойные с промежуточным шлифованием для удаления ворса.

Приведём сравнительную характеристику отмеченных выше лаков, как наиболее востребованных при отделке корпусов и дек музыкальных инструментов.

Определение времени и степени высыхания выполнялось по ГОСТ 19007-73 [7]. Испытание заключается в определении времени высыхания лакокрасочного материала, необходимого для достижения им степени высыхания (1-7). Время полного высыхания (степень высыхания 7) для полиуретанового покрытия оказалось наименьшим (0,15 часа). Далее идёт нитролак (0,2 часа). Дольше всех высыхал акриловый лак (0,3 часа).

Для музыкальных инструментов большую роль играет внешний вид изделия. В связи с этим рекомендуется использовать глянцевые лаки со степенью блеска не менее 60 %. Толщину лакокрасочной плёнки измеряли с помощью микрометра. Толщина двухслойного покрытия акриловым и полиуретановым лаком составила от 25 до 35 мкм для разных видов подложек. Для нитроцеллюлозного лака 50-55 мкм (2 слоя).

Адгезию определяли согласно ГОСТ 31149-2014 методом решётчатого надреза [8]. Результаты испытаний позволили сделать вывод, что адгезия с древесиной у полиуретановых покрытий выше (0 баллов), чем у акрилового и нитроцеллюлозного лаков (по 1 баллу).

Твёрдость плёнки определяли методом Вольфа-Вильборна (по карандашу). Наибольшую твёрдость показал полиуретановый лак.

Прочность покрытия к истиранию (износу) оценивалась длительными испытаниями на 3 действующих музыкальных инструментах кантеле. Инструменты покрывались вышерассмотренными лаками и эксплуатировались по назначению в течение года.

Качество покрытия нитроцеллюлозным лаком (НЦ) со временем ухудшилось. На инструменте образовались сколы и царапины, но покрытие легко восстанавливается после обработки и повторного нанесения лака. Нитроцеллюлоза до конца не высыхает, она менее жёсткая и не

стягивает дерево в отличие от других покрытий, что очень хорошо отражается на резонансе инструмента. Хотя для звука это плюс, для надёжности это минус. К недостаткам использования лака НЦ можно отнести резкий запах растворителя. Нитролак склонен к пожелтению, растрескиванию. Покрытие не устойчиво химически, что усложняет уход за ним.

Акриловый лак обычно используют для покрытия электрогитар. Акрил хорошо впитывается в древесину и даёт эластичную тонкую плёнку. Акриловый лак не имеет цвета. Он абсолютно прозрачен (в отличие от нитроцеллюлозных и полиуретановых лаков). Покрытие в процессе эксплуатации инструмента не пожелтело под воздействием ультрафиолета. Однако, основной недостаток данного лака в том, что полная полимеризация занимает около двух месяцев. Во время нанесения покрытия необходимо обращать внимание на присутствие пыли в помещении, наличие которой крайне не приветствуется.

Полиуретан более эластичен, это предотвратило растрескивание плёнки. Данный лак не «состаривается», его качества не ухудшаются со временем. Показал более высокую устойчивость к химическим воздействиям, чем нитролак. Однако, полиуретановые лаки сложнее в применении, имеют жёлтый оттенок (но не такой выраженный, как у нитролаков, со временем желтеют не так сильно) и меньший сухой остаток, по сравнению с полиэфирными лаками. Достоинства – большая химическая и механическая стойкость по сравнению с нитролаками, относительная простота применения (по сравнению с полиэфирными лаками), хорошая адгезия, эластичность и меньшее (по сравнению с акриловыми лаками) время полной полимеризации.

Таким образом, можно сделать следующие обобщающие выводы:

- к лакокрасочным материалам для отделки музыкальных инструментов предъявляют следующие основные требования: сохранение акустических свойств инструмента, блеск и износостойкость покрытия, хорошая адгезия, влагоустойчивость. Наиболее полно данные требования удовлетворяются с помощью лаков группы НЦ и ПУ;

- способ нанесения лакокрасочного материала на деревянную подложку зависит от основы его состава, особенностей древесины (древесных материалов) изделий и условий их эксплуатации. На музыкальные инструменты лак удобно наносить аэрозолью, кистью с натуральной щетиной или при помощи губки;

- время высыхания лака на фанерном покрытии несколько больше, чем на покрытии изделий из массива. Адгезия и твёрдость плёнки

выше у полиуретановых лаков в отличие от нитроцеллюлозных и акриловых лаков;

- выбор количества слоёв для покрытия зависит от того, что требуется получить. Если необходимо покрытие с открытыми порами, то двух-трёх слоёв будет достаточно. Для глянцевого покрытия стоит придерживаться такой схемы – грунтовочные слои накладываются до тех пор, пока не будут закрыты поры, после этого наносится три-четыре финишных слоя. Финишные слои нужно накладывать с запасом на шлифовку и полировку.

Представленные рекомендации могут стать основой для дальнейших научных исследований в области выбора защитно-декоративных материалов для изделий специального назначения из древесины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Барташевич, А.А. Стойкость защитно-декоративных покрытий к пятнообразованию / А.А. Барташевич, Л.В. Игнатович, С.В. Шетько // Труды БГТУ. Сер. 1, Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. – Минск: БГТУ, 2019. – № 1 (216). – С. 132 – 136.

2. Онегин, В.И. Свойства древесины, учитываемые при формировании защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов / В.И.Онегин // Лесной журнал. – 2015. – № 6. – С. 116 –125.

3. Рыбин, Б.М. Технология и оборудование защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов: учебник для вузов / Б.М. Рыбин – М.: МГУЛ, 2003. – 568 с.

4. Цой, Ю.И. Декоративные свойства лакокрасочных покрытий / Ю.И. Цой, А.К. Блинов // Тенденции развития науки и образования. – 2021. – № 71-2. – С.31 – 35.

5. Бендас, Л.Л. Производство и ремонт щипковых музыкальных инструментов / Л.Л. Бендас, И.А. Кузнецов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 288 с.

6. Талых, А.А. Из опыта проектирования и изготовления народных музыкальных инструментов-кантеле в вузе / А.А. Талых // Проблемы современного педагогического образования. – Ялта, 2017. – №54-3. – С.198 – 205.

7. ГОСТ 19007-73 Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания.

8. ГОСТ 31149-2014 Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решётчатого надреза.

Д.М. Тогаймуродова, базовый докторант;  
А.С. Максумова, проф., д-р хим. наук  
(ТКТИ, Ташкент, Узбекистан)

## **АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И МОДИФИКАЦИИ ПИПЕРИДИНА**

Синтетические мембраны, выступающие в роли селективного барьера, широко используются при опреснении морской воды, разделении дисперсных систем и химических веществ, для выделения редкоземельных элементов, в гемодиализе крови и других областях.

Сложившиеся к настоящему времени представления о механизме транспорта молекул и ионов через диффузионные мембраны позволяют в ряде случаев прогнозировать, какие химическое строение и супрамолекулярная структура полимера будут оптимальными для решения поставленных задач. Достижение требуемых характеристик мембран возможно посредством их модификации или синтеза новых полимеров. Однако следует учитывать, что синтез новых полимеров является трудоемким и дорогостоящим процессом. Модификация используется для повышения селективности и проницаемости мембран, либо придания им специфических свойств [1–2].

Ацетат целлюлозы является одним из наиболее важных эфиров целлюлозы. В зависимости от способа обработки ацетат целлюлозы можно использовать для различных синтезов (например, для пленок, мембран или волокон) [3]. В обзоре анализируются методы химической модификации ацетатов целлюлозы и перспективы создания композитных материалов на основе модифицированного полимера [4].

Ацетатные целлюлозы широко используются в производстве традиционных мембран, особенно в пищевой, фармацевтической и медицинской промышленности [5]. Наиболее часто используемый мембранный полимер представляет собой вторичный ацетат целлюлозы, диацетат целлюлозы (ДАЦ). Его макромолекулы состоят из очень жестких и формоустойчивых надмолекул.

Модификация ацетатцеллюлозы с пиперидином протекает при комнатной температуре в среде диметилформамида. Для испытания модифицированные образцы готовили в виде пленки. Структуру модифицированных соединений и исходных реагентов исследовали ИК-спектральным анализом (рис. 1, 2).

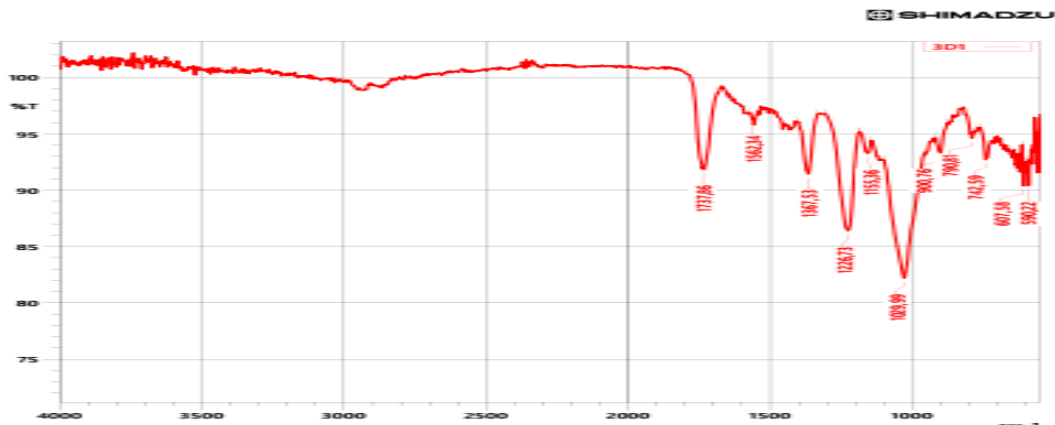


Рисунок 1 – ИК-спектр пленок, полученной на основе АЦ и Пп

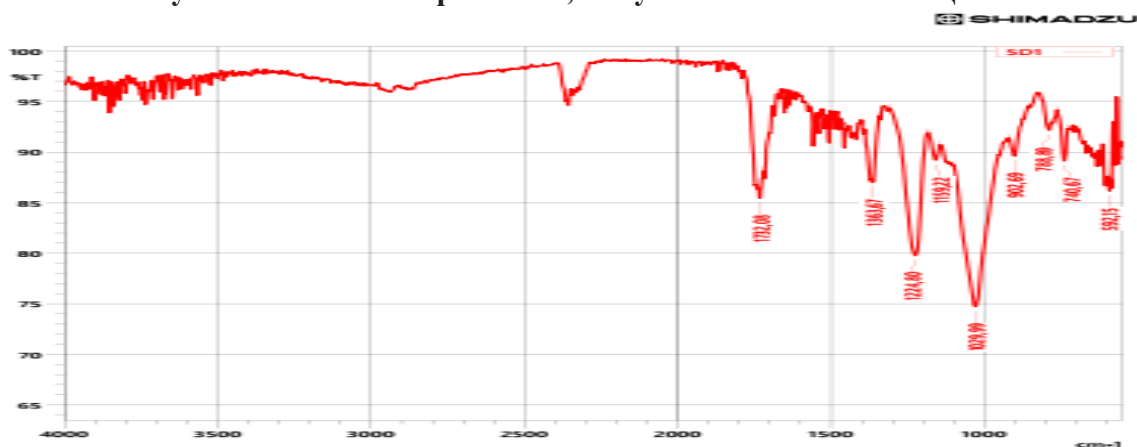
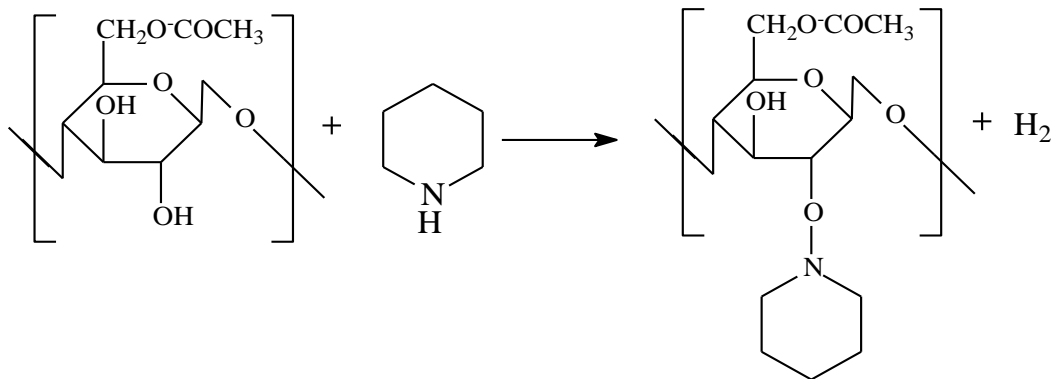


Рисунок 2 – ИК-спектр АЦ-пленок

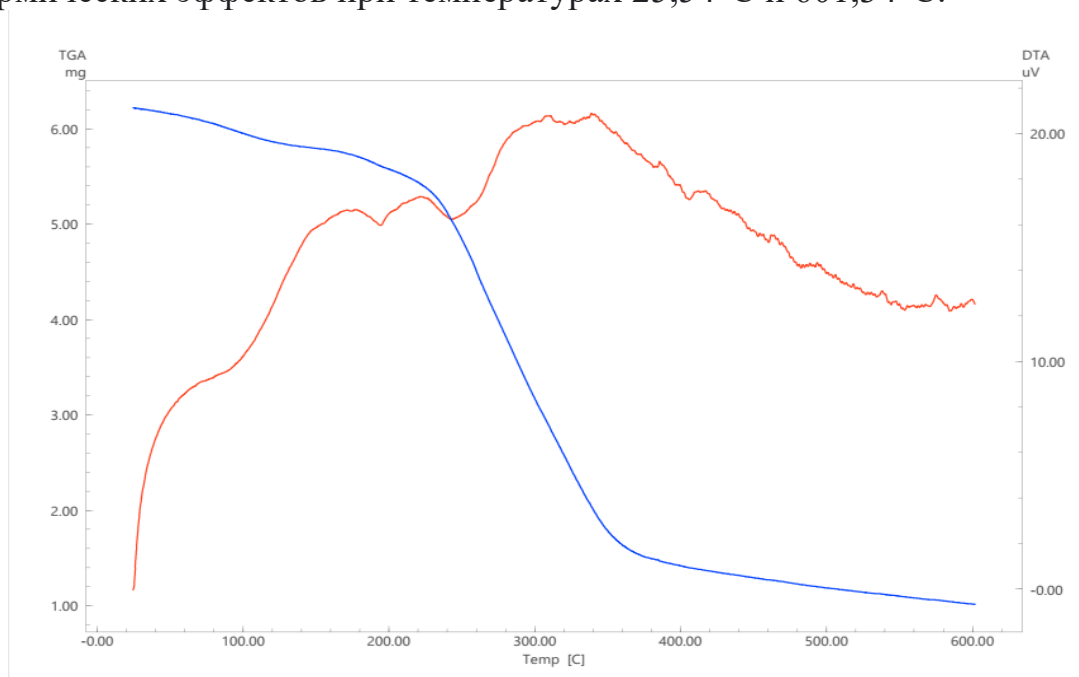
При анализе результатов в области  $1562,34 \text{ см}^{-1}$  пиперидина расположена линия симметричных валентных колебаний [6–7]. На основе эксперимента и по результатам ИК-спектроскопического анализа реакцию между ацетатом целлюлозы и пиперидина можно выразить последующей схеме:





Также проведено термогравиметрическое исследование пиперидина с модифицированными образцами ацетата целлюлозы (рис. 3).

Результаты анализа образцов изучена на основе термогравиметрической дериватограммы (ТГА) и дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА). При этом выявлено три эндотермических эффектов при температурах 25,54°C и 601,34°C.



**Рис. 3. Термогравиметрическая дериватограмма (ТГА) и дифференциально-термогравиметрический анализ (ДТА) пленок, полученных на основе ацетата целлюлозы и пиперидина**

Анализ кривой показал, что кривая ТГА образовалась в результате интенсивной потери массы пределах температуры: 1-интервал потери массы соответствует на 25,54–162,68 °С, 2 – интервал потери массы соответствует на 162,68-378,51°C, 3-интервал потери массы соответствует на 378,51– 601,34°C.

Анализ показывает, что в 1-интервале потери массы составляет равна 0,451 мг или 7,254 %, в 2-интервале потери массы составляет 4,270 мг или 68,683 %, и на 3- интервале потери массы составляет 0,483 мг или 7,769% где происходит интенсивный процесс разложения.

Результаты анализа показали, при температурах 162,68–378,51 °С потеря массы составляет 4,270мг, или 68,683%.

**Таблица 1**

Температура °С	Потеряная масса (мг) (относительно к 6,217мг)	Потеряная масса (%)	Количество затраченной энергии ( $\mu V \cdot c / мг$ )	Затраченной время (мин)	dw (мг)	dw/dt (мг/мин)
50 °С	0,063375	1,02	1,277	3,22	6.153	0,0197
100 °С	0,269324	4,332	1,718	8,42	5.947	0,032
200 °С	0,644124	10,36	2,956	18,55	5.573	0,0347
300 °С	3,050525	49,067	6,475	28,62	3.166	0,106
400 °С	4,803924	77,27	12,52	38,8	1.413	0,124
500 °С	5,033423	80,96	11,7	49	1.183	0,103
600 °С	5,203622	83,7	12,575	59,25	1.013	0,878

Таким образом, структуру ацетата целлюлозы, модифицированной пиперидином, определена методом ИК-спектроскопии и физико-химических свойств полученных пленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Белокурова, А.П. Набухание диацетата целлюлозы, модифицированного макроциклическими соединениями, в воде и разбавленных растворах азотной кислоты / А.П. Белокурова, А.А. Щербина, М.К. Исляйкин, СА Сырбу, Ю.Н. Ершова, В.А. Бурмистров //Пластические массы. 2007. – №7. – С. 17–19.
2. Ершова, Ю. Н. Модификация гидрофильных диффузионных мембран на основе диацетата целлюлозы макрогетероциклическими соединениями: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06; 02.00.04. –Ивановский гос. химикотехнологич. университет, Иваново, 2010 – 16 с.
3. Fischer S., Thümmel K., Volkert B., Hettrich K., Schmidt I., Fischer K. Properties and applications of cellulose acetate //Macromol. Symp. 2008. N 262. P. 89–96. DOI: 10.1002/masy.200850210.
4. О.А. Фридман , А.В. Сорокина. Перспективные направления синтеза и химической модификации ацетатов целлюлозы //Химия растительного сырья. 2014.
5. В.М. Седелкин, Л.Н. Потехина, О.А. Чиркова, Д.А. Машкова, Е.В. Олейникова. Структура и свойства ацетатцеллюлозных растворов для формования наноструктурированных фильтрационных мембран // Вестник СГТУ. 2013. № 2 (70). Выпуск 1. УДК 66.081.6
6. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений //Справочные материалы. Москва 2012.
7. Organik moddalarni spektral usulda tadqiq qilish fanidan o'quv-uslubiy majmua // Toshkent 2022.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В НЕКОТОРЫХ ОВОЩНЫХ КУЛЬТУРАХ

**Петрушка кудрявая** (лат. *Petroselinum crispum*) относится к семейству зонтичных. В этом растении содержатся флавоноиды и эфирное масло, а в плодах обнаружены фуурокумарин бергаптен и жирное масло, в листьях – аскорбиновая кислота,  $\beta$ -каротин, токоферолы, белки, сахара (глюкоза и фруктоза), в корнеплодах – никотиновая кислота, пиридоксин, аскорбиновая кислота, белки, сахара (сахароза). В народной медицине препараты из петрушки используют при отеках сердечного происхождения, болезни почек, воспалительных процессах в мочевом пузыре, простатите, функциональных нарушениях пищеварения, метеоризме, кишечных коликах [1]. Петрушка превосходит по содержанию аскорбиновой кислоты (витамина С) многие фрукты и овощи. Эфирное масло петрушки состоит из апиола (петрушечной камфары), пинена и гликозида апигенина [2]. Это одна из очень немногих ароматных трав, которая не теряет своих свойств при длительной тепловой обработке, а вкус ее при этом только усиливается.

**Сельдерей пахучий** (лат. *Arium graveolens*) – ценная культура, которая используется как лечебное средство при нарушениях водно-солевого баланса, ревматизме, подагре, болезнях почек, мочевого пузыря. Стебель и корень сельдерея обладают выраженными антиоксидантными свойствами, содержат эфирные масла. При аллергии рекомендуется использовать сок сельдерея, регулярное употребление которого способствует избавлению от многих кожных заболеваний.

**Ревень** (лат. *Rheum*) – один из ранних витаминных овощей, в котором содержатся витамины группы В, витамин С, каротин, микроэлементы, смолы, крахмал, дубильные вещества, флавоноиды, минеральные соли, белки, углеводы, витамины Н, Е, магний, фосфор, кальций, калий, фолиевая кислота, клетчатка. Черешки ревеня содержат яблочную (2%), лимонную, янтарную, щавелевую и другие органические кислоты. Значительное количество яблочной кислоты в черешках придает им аромат и вкус яблок.

**Топинамбур** (лат. *Helianthus tuberosus*) богат витаминами и микроэлементами. Целебные свойства этого растения обеспечиваются за счет содержания богатого комплекса белковых соединений, полисахаридов, макро- и микроэлементов. Содержит витамин С, высокое содержание калия, железа, выводит из организма токсины, радионуклиды и соли тяжелых металлов, обладает выраженными антиоксидантными свойствами. Имеет высокое содержание сухих веществ (до 20%), среди которых до 80% занимает полимерный гомолог фруктозы – инулин. Топинамбур превосходит многие овощи по содержанию кремния, цинка, железа, витаминов В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub> и С.

**Тыква** (лат. *Cucurbita*) – одно из лучших мочегонных растений. В ней содержатся соли калия, кальция, магния, железа, сахара, витамины С, В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, РР, D, каротин, белок, клетчатка [3]. Из тыквы выделено вещество, которое подавляет рост туберкулезной палочки. Тыква незаменима в лечебном питании. Благодаря провитамину А, тыква укрепляет иммунитет, подавляет процессы старения и позволяет лучше сохранить здоровье и молодость. Блюда из тыквы рекомендуется включать в рацион питания для профилактики острых и хронических нефритов [1]. Химический состав данных овощных культур приведен в таблице 1.

**Таблица 1 – Химический состав овощных культур на 100 г и суточная потребность человека в некоторых веществах**

Вещество / растение	Стебель сельдерея	Петрушка	Ревень	Корень сельдерея	Тыква	Топинамбур	Суточная потребность
β-каротин, мг	1,20	1,70	0,30	0,01	9,00	0,05	5,00
В <sub>1</sub> , мг	0,44	0,20	0,05	0,06	0,40	0,45	1,50
В <sub>2</sub> , мг	0,50	2,38	0,30	0,20	0,40	0,40	2,00
С, мг	86,50	125,00	30,00	15,00	52,00	40,00	70,00
Fe, мг	7,83	22,00	3,00	4,00	2,60	2,60	14,00
Калий, мг	4388,00	2683,00	1625,00	2760,00	1326,00	1300,00	3500,00
Ca, мг	587,00	1140,00	220,00	542,00	162,50	130,00	1000,00
Mg, мг	196,00	400,00	85,00	284,00	91,00	80,00	400,00
фосфор, мг	402,00	436,00	125,00	232,00	162,50	507,00	1000,00
рутин, мг	695,00	392,50	400,00	120,00	300,00	-	35,00
Пищевые волокна, г	28,00	27,00	16,00	24,00	13,00	30,00	30,00

Среди БАВ, синтезируемых и накапливаемых растениями, особый интерес представляют полифенольные соединения. Флавоноиды являются эффективными поглотителями свободных радикалов, исполняя роль

сильных антиоксидантов. Объектами исследования служили экстракты порошков петрушки, ревеня, тыквы, топинамбура и сельдерея. Выделение и идентификацию фенольных соединений проводили с использованием хроматографических методов и УФ-спектроскопии. По величинам подвижности в растворителях ( $R_f$ ), флюоресценции в УФ-свете, качественным реакциям были идентифицированы флавоноиды, гидроксикоричные кислоты и кумарины (таблица 2).

В таблице 3 представлены данные количественного анализа суммы флавоноидов в пересчете на рутин.

**Таблица 2 – Хроматографическая характеристика фенольных соединений некоторых овощных культур**

Вещество	Окраска пятен в УФ-свете	Значение $R_f$	Объект исследования
<b>Флавоноиды</b>			
Рутин	коричневая	0,68	Тыква, топинамбур, петрушка, ревеня, сельдерей
Кверцетин	желтая	0,78	Тыква, сельдерей, ревеня
Лютеолин	темно-желтая	0,85	Сельдерей, петрушка, топинамбур
Апигенин	коричневая	0,89	Сельдерей, петрушка, топинамбур
Кверцитрин	темно-желтая	0,72	Топинамбур, сельдерей
<b>Оксикоричные кислоты</b>			
Кофейная	светло-голубая	0,80	Топинамбур, ревеня, сельдерей
Хлорогеновая	голубая	0,62	Топинамбур, сельдерей
Феруловая	фиолетово-голубая	0,88	Топинамбур
<b>Кумарины</b>			
Скополетин	голубая	0,35	Топинамбур
Эскулетин	голубая	0,46	Топинамбур

**Таблица 3 – Количественное содержание флавоноидов в некоторых растениях в пересчете на рутин**

Объект исследования	Сумма флавоноидов в пересчете на рутин, %	Оптическая плотность
Петрушка	1,05±0,02	0,910
Топинамбур	0,85±0,02	0,473
Тыква	0,75±0,03	0,651
Сельдерей	0,90±0,02	0,830

Как видно из таблиц 2 и 3, исследуемые образцы овощных культур богаты флавоноидами, особенно высокое содержание обнаружено в петрушке. Овощные порошки сохраняют свои полезные свойства в течение года, что дает возможность непрерывно обеспечивать производство пищевых продуктов ценными источниками биологически активных веществ [4].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лавренова Г. В. От всех болезней / Г. В. Лавренова. – Донецк: МП «Отечество», 1994. – 523 с.
2. Пустырский И. Н. Универсальная энциклопедия лекарственных растений / И. Н. Пустырский. – М.: Махаон, 2000. – 656 с, ил. – (Мир энциклопедий).
3. Лавренов В. К. Энциклопедия пищевых лекарственных растений / В. К. Лавренов, Г. В. Лавренова. – М.: ООО «Издательство АСТ», 2001. – 480 с.
4. Харитонов, И. Б. Возможность использования добавок растительного происхождения при производстве кисломолочных продуктов / И. Б. Харитонов, Л. А. Силантьева // Процессы и аппараты пищевых производств. – 2011. – № 2. – С. 222–226.

УДК 637.073.535.4

С. И. Пищ, магистрант; Н. И. Заяц, доц., канд. техн. наук;  
В. И. Чепрасова, ст. науч. сотр. центра ФХМИ, канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЖИРОВОЙ ФАЗЫ МОЛОКА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ**

Одной из стадий производства молочной продукции является гомогенизация молока, которая заключается в механическом воздействии с целью уменьшения размеров частиц жировой фазы. Диаметр жировых шариков не гомогенизированного молока колеблется в пределах от 1 до 10 мкм с максимумом около 4 мкм. Гомогенизация приводит к уменьшению их размера в среднем до 1–2 мкм. Повышение дисперсности молочного жира приводит к получению более однородной, гомогенной и устойчивой системы. Кроме того, гомогенизация увеличивает вязкость молока, сливок и молочных смесей, что положительно влияет на консистенцию готовых продуктов и расширяет использование гомогенизации

в молочном производстве. В связи с тем, что на эффективность гомогенизации влияют не только технологические параметры гомогенизации, но и свойства молока: содержание сухих веществ, жира, кислотность, плотность, вязкость, необходимо осуществлять контроль за эффективностью гомогенизации. Эффективность гомогенизации определяют по отстаиванию жира, методом центрифугирования, по изменению оптической плотности и среднему размеру жировых шариков [1].

Одним из экспрессных методов определения размеров частиц является метод лазерной дифракции. Определение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции основано на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через образец. Частицы в параллельном лазерном луче рассеивают свет на постоянный угол, величина которого зависит от диаметра частиц.

Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы - под большими углами. С использованием теории светорассеяния Ми или приближения Фраунгофера определяют размеры частиц, формирующих индикатрису рассеяния. Размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема. Метод лазерной дифракции обладает следующими преимуществами: широкий динамический диапазон, быстрота измерений (менее 1 минуты), высокая повторяемость за счёт анализа большого количества частиц в каждом измерении, отсутствие необходимости проведения градуировки. Кроме того, метод позволяет осуществлять непрерывный контроль и управление процессом диспергирования частиц.

Цель исследований – определение размеров жировых шариков молока с использованием метода лазерной дифракции. Измерения проводили на лазерном анализаторе 90 Plus Particle Size Analyser (Brookhaven Instruments Corporation, США). Образцы молока жирностью от 1,5 до 3,6 % были приобретены в магазине. Обработка результатов и получение распределения по размерам осуществляли с использованием программного обеспечения, при этом предполагалось, что частицы сферические, показатель преломления молочного жира был установлен 1,46 для красного лазера (632,8 нм), показатель преломления воды – 1,33 [2]. Использовали кювету с длиной оптического пути 10 мм.

Для проведения измерений было необходимо оптимизировать условия подготовки образцов и проведения измерений.

Молоко помимо жировых шариков содержит мицеллы казеина и агрегаты жир/белок, которые могут рассеивать свет. Для их диссциации

и устранения влияния на результаты измерений можно использовать различные реагенты: цитрат, оксалат или гидроксид натрия, этилендиамин-тетрауксусную кислоту (трилон Б), мочевины и др.[2]. Образцы готовили следующим образом: молоко разбавляли водой в различном соотношении, добавляли реагенты для диссциации козеина (трилон Б), регулируя рН от 7 до 10, а также добавляли эмульгатор(твин 80) для устранения агрегации жировых шариков. Было установлено, что при использовании диссацирующего реагента с рН 7 распределение частиц по интенсивности имеет два пика со средним диаметром 137,93 и 436, 27 нм, что соответствует размерам мицелл козеина и жировых шариков. Исследования показали, что использование эмульгатора твин 80 предотвращает агрегацию жировых шариков молока и влияет на распределение частиц по размерам. В таблице 1 представлены результаты определения эффективного диаметра жировых шариков молока с использованием эмульгатора (образец 1) и без него (образец 2).

Результаты показывают, что эффективный диаметр жировых капель молока при проведении измерений без эмульгатора в 4 раза больше, чем с эмульгатором.

**Таблица 1 – Результаты определения эффективного диаметра**

Номер образца	Эффективный диаметр, нм	Дисперсия, нм	Интервал разброса, нм
1	1376,3	0,047	От 961,2 до 16
2	346,2	0,153	От 240 до 503,6

На результаты измерений большое влияние оказывает степень разбавления молока. Степень разбавления должна быть достаточной, чтобы избежать многократного рассеивания (свет, отраженный от одной частицы, отражается от других частиц), что приводит к смещению в сторону более низких значений, но достаточно высокий чтобы шум не мешал [2].

Молоко разбавляли водой в 2, 10, 100 и 500 раз. Исследования подтвердили, что чем меньше степень разбавления молока, тем меньше эффективный диаметр (таблица 2).

**Таблица 2 – Результаты определения размеров жировых шариков молока в зависимости от степени разбавления**

Степень разбавления	Эффективный диаметр, нм	Среднее квадратическое отклонение по результатам трех повторов, нм
2	3,1	0,224
10	13,1	0,224
100	208,8	1,223
500	373,2	0,165



Таким образом, в результате проведенных исследований были оптимизированы условия определения размеров жировых шариков молока.

Применение метода лазерной дифракции позволяет не только определить размеры, но и используя интенсивность распределения оценить гомогенность жировой фазы молока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брусенцев, А. А. Основы переработки молока на предприятиях молочной промышленности: Уч.-мет.пособие / А.А. Брусенцев. – СПб.: Университет ИТ-МО, 2017. –77 с.

2. Measurement of homogenisation efficiency of milk by laser diffraction and centrifugation/ Eva Ransmark [and. etc] // International Dairy Journal. – September 2019. –V.96. – P. 93–97.

УДК 674.817-419

Н.А. Герман, канд. техн. наук.;  
Е.В. Дубоделова, доц., канд. техн. наук.;  
И.А. Парасевич, студ.; П.М. Потис, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

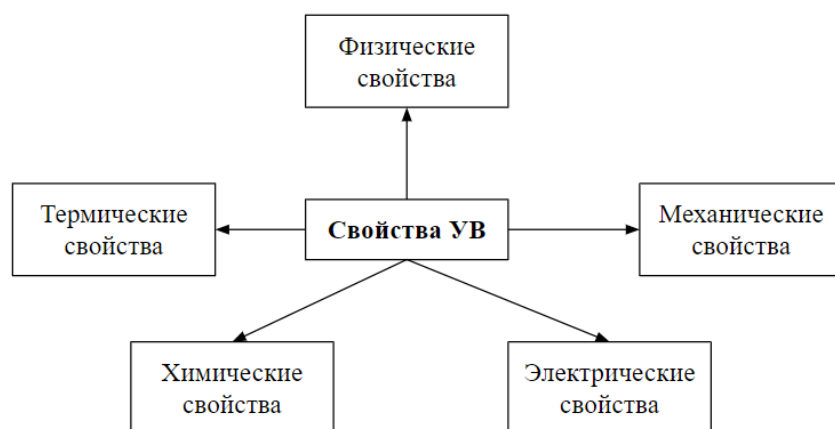
### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Материалы на основе древесины имеют непрерывно возобновляющуюся сырьевую базу, что обуславливает эффективность их использования в композиции композитных материалов.

В тоже время, углеродные волокна обладают различным комплексом свойств (рисунок 1), которые обеспечивают широкую область их применения, что позволяет улучшать и дополнять потребительские свойства различных традиционных композиционных материалов, в том числе на основе древесины.

Известно, что перспективным направлением в технологии получения древесных композиционных материалов является применение в их составе композиций армирующих компонентов.

По нашему мнению, углеродным волокнам в полной мере присуща роль армирующего компонента за счет высоких физико-механических свойств, которые представлены в таблице 1 и 2.



**Рисунок 1 – Комплекс свойств углеродных волокон**

Благодаря высокой энергии связи С–С углеродные волокна остаются в твердом состоянии при очень высоких температурах, придавая композиционному материалу высокую температуростойкость. Древесные композиты благодаря оптимальному сочетанию высоких свойств древесины и свойств армирующих волокон позволяют получать качественно новые прочностные и деформационные характеристики конструкций, которые находят все большее применение в современном строительстве [1].

**Таблица 1 – Физические свойства углеродных волокон**

Характеристика	УВ на основе ПАН
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1300–1650
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0,3–100
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	0,66
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,84–20,9
Удельное электросопротивление, 10 <sup>-5</sup> Ом·м	0,17–0,42
Гигроскопичность, %	0,1–10

**Таблица 2 – Механические свойства углеродных волокон**

Характеристика	УВ на основе ПАН
Диаметр волокна, нм	(7–8) 10 <sup>3</sup>
Модуль упругости при растяжении, ГПа	230–240
Разрушающее напряжение при растяжении, ГПа	3,0–3,5
Относительное удлинение при растяжении, %	1,3–1,4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,74–1,78
Удельная прочность, м	173–196

Из представленных данных видно, что углеродные волокна обладают уникальными механическими свойствами, у них достаточно высо-

кая прочность и модуль упругости. Важно отметить, что при повышении температуры механические свойства не уменьшаются, а наоборот, возрастают.

Волокнистая структура углеродных волокон, их высокая механическая прочность и термоустойчивость обуславливает их использование в композиции древесноволокнистых плит (ДВП). Также следует отметить, что углеродные волокна обладают различными электро- и теплофизическими свойствами в зависимости от режимных параметров технологического процесса их получения. Соответственно, присутствие углеродных волокон в композиции ДВП позволят усилить их теплоизоляционные свойства.

В настоящее время на основе волокон древесины изготавливаются широко известные теплоизоляционные материалы, такие как «Эковата», мягкие ДВП «Софтборд», «Древовата», материалы на основе натуральной шерсти «Klimalan» (Клималан) и льна «ISOLINA». Все они имеют свои особенности. «Эковата» изготавливается на основе макулатурного сырья, к которому предъявляются достаточно высокие требования. При сухом способе укладки «Эковата» сильно пылит, при утеплении сложных поверхностей необходимо дополнительное оборудование и увлажнение. Мягкие ДВП «Софтборд» и «Древовата» могут быть произведены только в условиях многотоннажного промышленного производства. Теплоизоляционные материалы на основе шерсти и льна имеют достаточно высокую стоимость и подвержены биодеструкции [2].

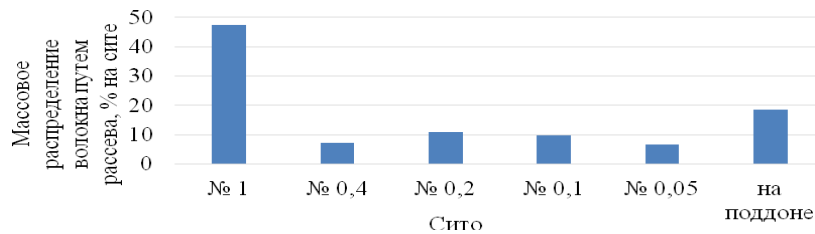
С целью повышения физико-механических свойств и технических характеристик древесных композиционных материалов (ДКМ) на примере древесноволокнистых плит на кафедре химической переработки древесины проведены исследования по изучению эффективного использования в их композиции в качестве армирующего компонента углеродных волокон, являющихся побочным продуктом на ОАО «СветлогорскХимволокно».

На предварительном этапе исследований были определены характеристики исходной древесноволокнистой массы из лиственных пород древесины, отобранной с технологической линии цеха ДВП на ОАО «Борисовский ДОК». При оценке качества древесноволокнистой массы большое значение придается фракционному составу и ее степени помола, которые должны соответствовать данным, представленным в таблице 3.

**Таблица 3 – Характеристики древесноволокнистой массы**

Породный состав: 70% – лиственная древесина, 30% – хвойная древесина, степень помола – 24 ДС.					
Показатели	Фракции, взятые между ситами с отверстиями, мм				
	–/1	1/0,5	0,5/0,2	0,2/0,15	0,15/–
Количественное содержание, %	1,67	3,92	13,50	15,06	63,3
Длина, мм	12,8	8,5	4,0	2,9	1
Толщина, мм	0,138	0,094	0,084	0,051	0,027

В сухом способе производства древесноволокнистых плит предпочтение отдается древесине лиственных пород, что объясняется условиями воздушного формирования ковра, когда мелкие древесные волокна, примерно одинаковые по размерам, могут быть равномерно распределены в воздушном потоке по всей площади формирования, обеспечивая наименьшее колебание плотности и других показателей физико-механических свойств плит.



**Рисунок 2 – Фракционный состав углеродного волокна**

Для установления адгезионной прочности между углеродными волокнами, древесным наполнителем и связующим были проведены испытания на адгезионную прочность клеевого шва при растяжении. Содержание углеродных волокон в составе связующего варьировали в диапазоне от 0 до 1%. На основании полученных данных построен график зависимости разрушающего усилия от содержания углеродных волокон в лабораторных образцах, представленный на рисунке 3.



**Рисунок 3 – Зависимость разрушающего усилия от содержания углеродных волокон**

Из графика видно, что содержание углеродного волокна в диапазоне от 0 до 1% в исследуемых композициях приводит к увеличению прочности клеевого шва на 25–30% в сравнении с образцами без углеродных волокон. Древесноволокнистые плиты с добавлением углеродных волокон обладают высокой прочностью и жесткостью, что делает их конструкционным материалом, обладающим комплексом специальных свойств, что предопределяет широкие области его применения и эксплуатации. Они также обладают хорошей устойчивостью к коррозии и могут использоваться в условиях высоких температур. Кроме того, они имеют низкий вес, что снижает общий вес конструкции и энергоемкость производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малаховский С. С., Мишкин С. И. Основные тенденции получения и применения вторичных углеродных волокон (обзор) // ТРУДЫ ВИАМ. – 2019. – №9 (81). – С. 73–79.
2. Ермолина В. Е., Миронов П. В. Теплоизоляционный материал на основе древесноволокнистых продуктов // Химия растительного сырья. – 2011. – №3. – С. 197–200.

УДК 579.6+579.22+579.63

О. А. Лосев, мл. науч. сотр.;  
Э. И. Коломиец, проф., акад., гл. науч. сотр., д-р биол. наук;  
Н. В. Сверчкова доц., гл. науч. сотр., канд. биол. наук;  
И. А. Проскурнина, зав. лаб.  
(ГНПО «Химический синтез и биотехнологии», г. Минск)

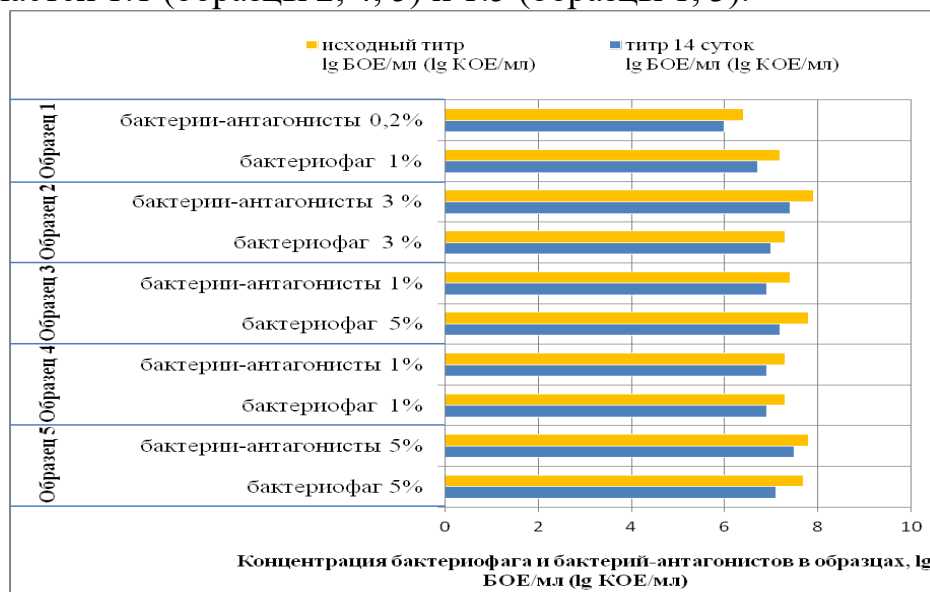
#### **ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И НОРМЫ ВНЕСЕНИЯ БАКТЕРИАЛЬНО-ФАГОВОГО КОНСОРЦИУМА, УСТОЙЧИВОГО К СИНТЕТИЧЕСКИМ ИНГРЕДИЕНТАМ МОЮЩИХ СРЕДСТВ**

В связи с развитием устойчивости бактерий к синтетическим моющим средствам остро встала проблема поиска альтернативных средств, обладающих высокой эффективностью и безопасностью [1]. Новым подходом для очистки поверхности является использования пробиотического компонента в составе моющего средства [2]. В качестве пробиотических компонентов учеными предлагается широкий спектр микроорганизмов, в том числе бактериофаги – вирусы бактерий.

Цель работы – оптимизация состава и нормы внесения бактериально-фагового консорциума, устойчивого к синтетическим ингредиентам моющего средства.

С учетом биосовместимости бактериальных штаммов *Bacillus velezensis* 2ЛС и *B. amiloliquefaciens ssp plantarum* 1с и бактериофага *Escherichia coli* K3 phage КЗР2 составлены консорциумы с различным количественным соотношением бактериальной и фаговой части для исследования сохранности и антимикробной активности в составе с синтетическим активно действующим веществом (АДВ). Принимая во внимание опыт предыдущих исследований, в качестве синтетического АДВ был использован кокоил глиценат калия [3].

Сохранность бактериального и фагового компонентов оценивали в составе 3%-го раствора кокоил глицената калия, в который добавляли бактериальный консорциум, состоящий из культуральных жидкостей *B. velezensis* 2ЛС и *B. amiloliquefaciens ssp plantarum* 1с и фаголизата бактериофага *E. coli* K3 phage КЗР2 в соотношениях бактериальной и фаговой частей 1:1 (образцы 2, 4, 5) и 1:5 (образцы 1, 3).



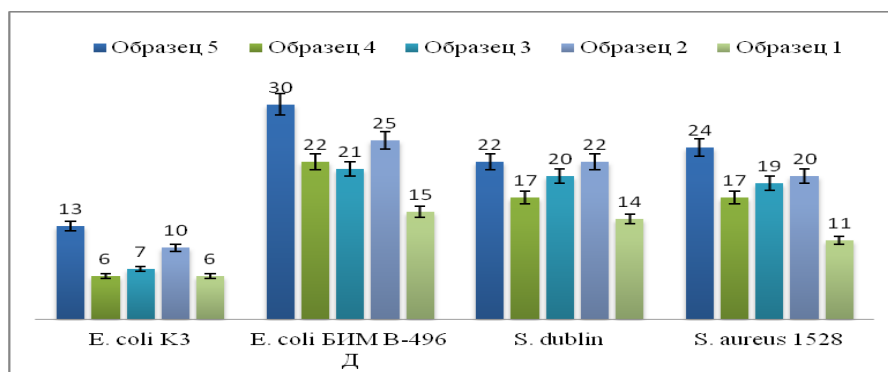
**Рисунок 1 – Сохранность бактерий-антагонистов и бактериофага в растворе кокоил глицената калия**

Для определения антимикробной активности образцов в качестве тест-объектов использовали патогены человека и животных *Escherichia coli* БИМ В-496 Д, *E. coli* К3, *Staphylococcus aureus* 1528 и *Salmonella dublin* 3. Анализ проводили методом цилиндров [4].

Начальная концентрация бактерий-антагонистов в образцах моющего средства составляла 6,4 – 7,9 lg (КОЕ/мл), фаговых частиц – 7,2 –

7,7 lg (БОЕ/мл). В процессе хранения экспериментальных образцов в течение 14 суток содержание бактериальной и фаговой частей в них снижалось не существенно, а наилучшая сохранность практически на одном уровне отмечалась в образцах 2 и 5 –  $2,5 \times 10^7$  и  $3,5 \times 10^7$  КОЕ бактерий-антагонистов/мл, титр бактериофага –  $1 \times 10^7$  БОЕ/мл и  $1,3 \times 10^7$  БОЕ/мл соответственно (рисунок 1).

При исследовании антимикробной активности образцов наибольшие показатели были отмечены у вариантов 2 и 5 в отношении всех тест-объектов (зоны ингибирования роста *E. coli* БИМ В-496 Д составили  $30 \pm 1,5$  и  $25 \pm 1,25$  мм, *E. coli* КЗ –  $13 \pm 0,65$  и  $10 \pm 0,05$  мм, *S. dublin* –  $23 \pm 1,15$  и  $22 \pm 1,1$  мм, *S. aureus* –  $24 \pm 1,2$  и  $20 \pm 1,0$  мм, соответственно) (рисунок 2).



**Рисунок 2 – Результаты исследования антимикробной активности образцов моющего средства (зоны ингибирования тест-объектов, мм ± δ )**

В связи с тем, что на производство образца 2 требуется меньший расход бактериально-фагового консорциума (по 3% культуральной жидкости бактерий-антагонистов и фаголизата бактериофагов) в сравнении с образцом 5 (по 5% соответствующих компонентов), рациональнее использовать состав варианта 2.

Полученные данные по подбору нормы внесения компонентов бактериально-фагового консорциума могут быть использованы при разработке композиционных составов моющих средств с пробиотическим и дезинфицирующим действием.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kümmerer K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review // *Chemosphere*. – 2001. – Vol. 45, No. 6-7. – P. 957–969.
2. Vandini A. et al. Hard surface biocontrol in hospitals using microbial-based cleaning products // *PLoS One*. – 2014. – Vol. 9, No. 9. – URL:

<https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0108598>  
(дата обращения 15.01.2024).

3. Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке-2023», 20–22 сентября 2023 г. : материалы конф. / Нац. акад. наук Беларуси, Совет молодых ученых ; редкол.: В. Г. Гусаков [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2023. – С. 178-180.

4. Сизенцов, А.Н. Методы определения антибиотикопродуктивности и антибиотикорезистентности: методические указания к лабораторному практикуму : метод. указания / А. Н. Сизенцов. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. – С. 50.

УДК 579.62

Д. С. Ковальская, мл. науч. сотр.;  
Н. А. Ванькевич, науч. сотр.;  
И. А. Проскурнина зав. лабораторией;  
Н. В. Сверчкова канд. биол. наук, доц.,  
зам. ген. дир. по науч. работе, гл. науч. сотр.;  
Э. И. Коломиец д-р биол. наук, проф., академик, ген. дир. гл. науч. сотр.  
(ГНПО «Химический синтез и биотехнологии», г. Минск);  
Е. А. Раевская студ. (БГУ, г. Минск)

### **ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗОЛЯТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ МИКРОБИОМА РУБЦА ОВЕЦ**

Рубец мелкого рогатого скота (МРС), в частности овец, играет важную роль в вопросе поддержания иммунитета животных. Микроорганизмы, находящиеся в рубцовой биомассе, способны продуцировать летучие жирные кислоты, витамины, ряд ферментов, необходимых для нормального переваривания комбикормов, а также антимикробные пептиды, защищающие организм от патогенной микробиоты [1]. Увеличение в рубце количества болезнетворных бактерий провоцирует развитие различных инфекций у животных, лечение которых, как правило, связано с применением антибиотиков.

Помимо проблемы с употреблением в пищу мяса вылеченных таким образом животных существует еще одна – приобретение антибиотикорезистентности патогенами и, следовательно, отсутствие впоследствии лечебного эффекта.



Для того, чтобы предотвратить развитие инфекционных заболеваний у МРС, а также улучшить перевариваемость комбикормов, предлагается дополнять их кормовую базу пробиотическим компонентом. На сегодняшний день основой пробиотических кормовых добавок могут быть бактерии рода *Vacillus*, так как они соответствуют основным свойствам пробиотиков: сохранение жизнеспособности и функциональных свойств при прохождении через пищеварительный тракт, продукция ферментов и биологически активных веществ, оказание ингибирующего действия на различные патогенные микроорганизмы [2, 3].

В связи с указанным целью работы являлось выделение штаммов бактерий с высокой ферментативной и антимикробной активностью из микробиоты рубца овец и определение их физиолого-биохимических свойств. Объектом исследования служили изоляты микроорганизмов, выделенные из образцов рубца мелкого рогатого скота. В качестве тест-объектов для определения антагонистической активности исследуемых культур использовали условно-патогенные бактерии *Escherichia coli* 39А, *Staphylococcus aureus* 1528 и *Salmonella dublin* 3.

Продукцию изолятами ферментов оценивали по способности утилизировать специфические субстраты в составе следующих сред: голодный агар с казеинатом натрия, минимальная среда с добавлением натрий карбоксиметилцеллюлозы, минимальная среда с добавлением крахмала. Морфологию клеток и грампринадлежность оценивали с помощью микроскопии фиксированных препаратов, окрашенных по методу Грама с иммерсионной системой.

Физиолого-биохимические свойства изолятов исследовали общепринятыми методами [4]. Антимикробную активность изолятов в отношении представителей условно-патогенной микробиоты определяли методом лунок [5]. Чашки инкубировали при 28–30°C, результаты оценивали на 2-е сутки по диаметру зон ингибирования патогенов.

В ходе работы из рубцов мелкого рогатого скота выделили 32 изолята бактерий, которые были исследованы на способность продуцировать ряд ферментов (амилаза, протеаза, целлюлаза), а также подавлять рост условно-патогенной микробиоты.

В таблице 1 представлены изоляты, обладающие наиболее высокими показателями антимикробной и ферментативной активности, на рисунке 1 продемонстрированы зоны гидролиза субстратов, а также антимикробная активность некоторых культур бактерий.

**Таблица 1 – Характеристика отобранных изолятов с наиболее высокой ферментативной и антагонистической активностью**

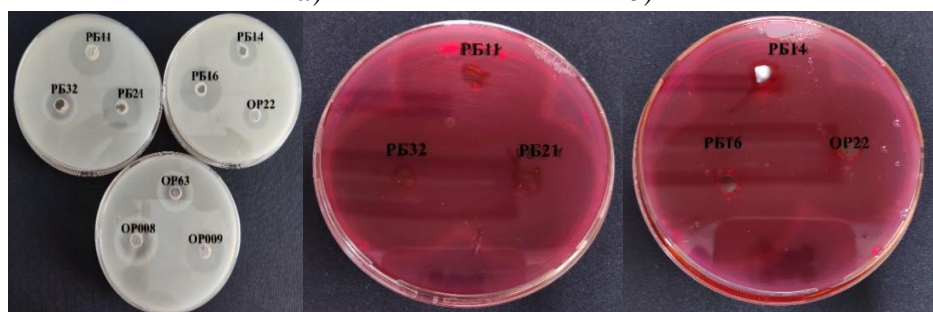
Изолят	Ферментативная активность			Антимикробная активность (мм) в отношении тест-объекта		
	Амилолитическая	Протеолитическая	Целлюлолитическая	<i>E. coli</i> 39A	<i>S. aureus</i> 1528	<i>S. dublin</i> 3
РБ11	3,2	4,0	6,0	13,0±0,2	22,3±0,3	14,2±0,2
РБ14	4,3	5,0	3,0	28,1±0,2	20,4±0,2	22,4±0,2
РБ16	5,0	5,4	4,4	18,3±0,4	27,3±0,2	16,1±0,3
РБ21	4,7	5,0	6,0	20,2±0,2	22,2±0,2	21,3±0,2
РБ24	3,5	8,7	5	26,2±0,3	27,4±0,3	17,0±0,2
РБ32	3,7	5,5	1,1	26,1±0,3	20,0±0,3	23,6±0,4
ОР22	3,2	4,3	4,5	27,2±0,2	31,3±0,3	23,4±0,4
ОР008	5,0	2,8	1,5	20,4±0,3	18,0±0,2	–
ОР009	3,0	4,7	6,0	21,3±0,2	28,1±0,3	17,2±0,3
ОР41С	4,4	6,0	5	18,3±0,2	23,5±0,2	21,3±0,4

*Примечание.* Оценка ферментативных активностей проводилась по величине отношения диаметра зоны гидролиза субстрата (D) к диаметру колонии (d), продуцирующей фермент.



а)

б)



в)

г)

д)

**Рисунок 1 – Проявление антимикробной (А, Б) и ферментативной (протеолитической (В), целлюлолитической (Г, Д) активностей наиболее активными изолятами**

Установлено, что изучаемые культуры являются аэробами или факультативными анаэробами с оптимумом роста в диапазоне температур 28–37°C и значений pH среды 6–8.

Штаммы утилизируют широкий спектр сахаров с образованием кислоты (D-глюкозу, D-маннозу, мальтозу, галактозу, D-фруктозу, сорбит, лактозу, D-ксилозу), не потребляют D-арабинозу и L-ксилозу, гидролизуют казеин и желатину.

По морфологии клетки представляют собой грамположительные палочки, расположенные одиночно или в цепочках, споры. Согласно данным MALDI-TOF масс-спектрометрии 5 изолятов относятся к виду *Bacillus amyloliquefaciens*, 2 – *Bacillus subtilis*, 2 – *Bacillus licheniformis*, 1 – *Bacillus pumilus*.

Из исследованных изолятов, проявляющих комплексную ферментативную и антагонистическую активность, отобрано две культуры с самыми высокими и стабильными показателями, что позволит использовать их в дальнейшей работе в качестве основы для пробиотической кормовой добавки для МРС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лаптев Г.Ю. Микробиом сельскохозяйственных животных: связь со здоровьем и продуктивностью / Г.Ю. Лаптев [и др.]. – Санкт-Петербург : Проспект Науки, 2020. – 336 с.

2. Солдатова В.В. Влияние кормовой добавки Профорт® на микрофлору рубца и продуктивность дойных коз / В.В. Солдатова [и др.] // Молочное и мясное скотоводство. – 2018. – № 5. – С. 24-28.

3. Лаптев Г.Ю. Геномный и фенотипический потенциал антимикробной активности штамма бактерии *Bacillus megaterium* В-4801 / Г.Ю. Лаптев [и др.] // Сельскохозяйственная биология. – 2020. – Т. 55. – № 4. – С. 816-829.

4. Лысак В.В., Желдакова Р.А. Микробиология: методические рекомендации к лабораторным занятиям и контроль самостоятельной работы студентов. – Минск: БГУ, 2002. – 100 с.

5. Нетрусов А.И. Практикум по микробиологии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. Заведений / А.И. Нетрусов [и др.]. Москва : Издательский центр “Академия”, 2005. – 608 с.

УДК 579.63 + 579.66

Н.А. Ванькевич, науч. сотр.; И.А. Проскурнина, зав. лаб.;

Н.В. Сверчкова, канд. биол. наук, доц.,  
зам. ген. дир. по науч. работе, гл. науч. сотр.;

Д.В. Шмыга, инж. 2 кат.;

Э.И. Коломиец, проф., академик, ген. дир. гл. науч. сотр., д-р биол. наук

(ГНПО «Химический синтез и биотехнологии», г. Минск);

Н.А. Кирик (ЗАО «Беласептика»)

## **ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СУХОЙ ФОРМЫ МИКРОБНОЙ ДОБАВКИ «БИОКЛИН» В КАЧЕСТВЕ ПРОБИОТИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА МОЮЩЕГО СРЕДСТВА «БИОКЛИНСЭФ» И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ЕГО ДЕЗИНФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ**

В настоящее время одним из востребованных направлений применения бактерий рода *Bacillus* является их использование в качестве пробиотического компонента моющих средств. Это обусловлено ужесточением требований к охране окружающей среды, а также современным запросом на создание эффективных средств, обеспечивающих очистку, дезинфекцию и защиту поверхностей в течение длительного времени [1, 2].

Пробиотическая микробная добавки «Биоклин» на основе бактерий рода *Bacillus* обеспечивает пролонгированный защитный эффект после обработки поверхностей средством «БиоклинСэф», являющимся совместной разработкой ГНПО «Химический синтез и биотехнологии» и ЗАО «Беласептика». Сухая товарная форма биопрепаратов имеет существенные преимущества по сравнению с жидкой, такие как длительный срок и нетребовательность к условиям хранения, повышенное содержание действующего компонента в единице продукта, удобство транспортирования и применения. Существуют различные способы сушки микробных препаратов: лиофильная (сублимационная), контактная, конвекционная, распылительная и сушка в псевдооживленном слое. Одним из наиболее эффективных способов получения сухой формы является распылительная сушка, позволяющая за небольшой промежуток времени получить продукт без существенной потери его свойств, что особенно важно для микробных препаратов [3, 4].

Целью проведенных исследований являлась оптимизация условий опытно-промышленного получения сухой формы микробной добавки «Биоклин», входящей в состав моющего средства «БиоклинСэф» в качестве пробиотического компонента, и оценка эффективности его дезин-

фицирующего действия. Для получения сухой формы микробной добавки были наработаны культуральные жидкости штаммов бактерий *B. amyloquiefaciens* В-1828 Г и *B. amyloquiefaciens* В-1829 Г, входящих в ее состав. Раздельное глубинное культивирование бактерий проводили в ранее оптимизированных условиях в опытно-промышленных ферментерах с рабочим объемом 70-80 литров. Полученные культуральные жидкости бактерий смешивали в соотношении 1:1 и подвергали концентрированию в 8 раз в вакуум-выпарной установке при температуре  $50\pm 5^\circ\text{C}$  и разряжении  $-60\pm 10$  кПа до конечного титра  $1\times 10^{10}$  КОЕ/мл.

Для эффективного высушивания жидкого концентрата добавляли смесь мела и сахарозы в соотношении 2:1 в качестве наполнителя, что позволило достигнуть необходимого уровня сухих веществ в смеси –  $25\pm 2\%$ . Полученную суспензию высушивали в распылительной сушилке при различных температурных режимах:  $160-180\pm 5^\circ\text{C}$  на входе в сушильную камеру,  $70-90\pm 5^\circ\text{C}$  – на выходе. Использование потока воздуха температурой  $180\pm 5^\circ\text{C}$  на входе и  $90\pm 5^\circ\text{C}$  на выходе приводило к образованию конгломератов продукта и его налипанию на стенках сушильной камеры. Снижение температуры сушильного агента до  $170\pm 5^\circ\text{C}$  на входе и  $80\pm 5^\circ\text{C}$  на выходе уменьшало комкование продукта. Оптимальным режимом высушивания, позволяющим получить микробную добавку в виде мелкодисперсного порошка, определена температура  $160\pm 5^\circ\text{C}$  на входе и  $70\pm 5^\circ\text{C}$  – на выходе.

Полученная опытно-промышленная партия сухой микробной добавки «Биоклин» соответствовала ТУ Микробная добавка «Биоклин» и характеризовалась следующими показателями: порошок бежевого цвета, титр жизнеспособных клеток –  $3,1\times 10^9$  КОЕ/г значение рН 10% водной суспензии – 8,5, влажность – 8,1%, отсутствуют бактерии группы кишечной палочки.

Наработанная партия сухой микробной добавки «Биоклин» использована для производства опытно-промышленной партии моющего средства с дезинфицирующим эффектом «БиоклинСэф». В условиях объекта бытового обслуживания испытаны рабочие растворы средства с концентрацией моюще-дезинфицирующего и пробиотического компонента (микробная добавка «Биоклин») 0,5 и 1,0 %. на различных поверхностях:

- стены, покрытые масляной краской;
- стены, покрытые керамической плиткой;
- пол, покрытый линолеумом;

– пол, покрытый керамической плиткой.

При испытании проводили обработку всех вышеперечисленных поверхностей рабочими растворами средства через различные промежутки времени (1 час, 24 часа и 7 дней) и оценивали санитарное состояние обработанных поверхностей путем взятия смывов с поверхностей площадью 100 см<sup>2</sup> и посевом их на селективные питательные среды.

В результате испытаний, проведенных *in vitro*, выявлено, что дезинфицирующий эффект средства в рабочей концентрации его компонентов 1 % наступает через 30 минут, 0,5 % – через 45 минут. Также показано, что в периоде 1 час– 1 сутки на обработанных поверхностях определяются только пробиотические микроорганизмы микробной добавки «Биоклин», внесенные в составе средства. Через 7 дней количество пробиотических микроорганизмов в смывах с поверхности площадью 100 см<sup>2</sup> снижается на 1,0–1,1 lg КОЕ/мл, при этом рост других микроорганизмов детектируется ниже допустимого по санитарно-гигиеническим нормам уровня – до 10<sup>1</sup> КОЕ/см<sup>2</sup>.

Таким образом показано, что выживаемость пробиотических бактерий *B. amyloquiefaciens* В-1828 Г и *B. amyloquiefaciens* В-1829 Г на обработанных 0,5 и 1,0 %-ми рабочими растворами средства «БиоклинСэф» поверхностях является достаточной для осуществления пролонгированного дезинфицирующего эффекта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Caselli E. Hygiene: microbial strategies to reduce pathogens and drug resistance in clinical settings // *Microb Biotechnol.* – 2017. – Vol. 10, No. 5. P. 1079–1083.

2. Тарабукина Н.П. Новое санитарно-гигиеническое средство на основе штаммов *Bacillus subtilis* // *Достижения науки и техники АПК.* – 2020. – Т. 34. – № 1. – С. 52–55.

3. Kakuda, L., Jaramillo, Y., Niño-Arias, F. C., Souza, M. F. d., Conceição, E. C., Alves, V. F., Almeida, O. G. G. d., De Martinis, E. C. P., Oliveira, W. P. Process Development for the Spray-Drying of Probiotic Bacteria and Evaluation of the Product Quality. *J. Vis. Exp.* (194), e65192, doi:10.3791/65192 (2023).

4. Петриков К. В., Власова Е. П., Ветрова А. А., Овчинникова А.А., Понаморёва О. Н., Алфёров В. А., Пунтус И. Ф., Филонов А. Е. Получение сухой формы биопрепарата для очистки от нефтяных загрязнений и изучение его свойств при долговременном хранении // *Известия ТулГУ. Естественные науки.* 2010. №1. – С. 186–195.

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Касперович А.В., Боброва В.В., Кадыко А.А., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В.</i> Перспективные материалы на основе природного сырья для использования в качестве наполнителей в эластомерных композициях.....	3
<i>Ву Мань Хунг, Гайдадин А.Н., Каблов В.Ф., Кондруцкий А.О., Сырцова А.А., Фам Ким Дао.</i> Создание огнезащитных полимерных покрытий с использованием функциональных наполнителей на основе полых микросфер.....	6
<i>Панов Ю.Т., Ермолаева Е.В., Тимаков Е.А.</i> Модификация полимочевинных покрытий эпоксидными олигомерами.....	8
<i>Ходер В.Б., Кордикова Е.И., Дьякова Г.Н.</i> Влияние содержания наполнителя на структуру процесса отверждения композиционной фотополимерной системы для лазерной стереолитографии.....	11
<i>Носков А.В., Панов Ю.Т., Потапочкина А.Ю.</i> Получение сложных полиэфиров на основе вторичного ПЭТФ.....	15
<i>Прокончук Н.Р., Ленартович Л.А., Чепелевич Е.А., Тригубович А.М.</i> Антимикробная активность нанооксидов металлов в ПЭТ-композициях.....	17
<i>Горбачев А.В., Файзуллин И.З., Казаков Ю.М., Вольфсон С.И., Касперович А.В.</i> Физико-механические свойства полимерного композиционного материала на основе полипропилена и модифицированной рисовой шелухи.....	20
<i>Шашок Ж.С., Усс Е.П., Кротова О.А., Лешкевич А.В., Люштык А.Ю., Каюшников С.Н.</i> Упруго-прочностные свойства эластомерных композиций с различными марками кремнекислотных наполнителей.....	22
<i>Лешкевич А.В., Шашок Ж.С., Усс Е.П., Карманова О.В., Голякевич А.А.</i> Исследование влияния новых активаторов на кинетические параметры процесса вулканизации эластомерных композиций.....	25
<i>Кордикова Е.И., Дьякова Г.Н., Шалай Е.Ю.</i> Влияние геометрических параметров филамента на качество печати.....	29
<i>Михаленок С.Г., Кузьменок Н.М., Безбородов В.С., Савельев А.И., Макуценя Д.И., Рыбакова Я.И.</i> Синтез и строение 3-арил-6-ацетилциклогексен-2-онов.....	33

<i>Дуброва М.В., Шрубок А.О.</i> Изучение влияния сырого таллового масла на качественные характеристики битума.....	37
<i>Жолнеркевич В.И., Шрубок А.О.</i> Использование новых реагентов для очистки отработанного масла.....	40
<i>Безбородов В.С., Михаленок С.Г., Кузьменок Н.М., Савельев А.И., Орел А.С.</i> Синтез <i>N</i> -ариланилинов на основе 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов.....	42
<i>Кордикова Е.И., Дьякова Г.Н., Кадач Д.В., Вьяль А.С., Дайняк Е.В.</i> Параметры печати поликарбонатом по технологии послойного наплавления.....	46
<i>Кузьменок Н.М., Безбородов В.С., Михалёнок С.Г., Савельев А.И., Орел А.С., Макуцзя Д.И.</i> Реакции 3-арил-6-ацилзамещенных циклогекс-2-енонов с <i>N</i> -нуклеофилами.....	50
<i>Василевич В.Г., Карпович О.И., Величко Г.А.</i> Вязкоупругие характеристики материалов для 3Д-печати по технологии экструзии материалов.....	54
<i>Егорова А.Л., Ропот В.И.</i> Выбор эффективных соотношений функциональных наполнителей и природы полимерной матрицы для огнезащитных ЛКМ.....	58
<i>Сабанцева Д.Н., Полупанова Т.С., Садуртинова Р.М., Широкова Е.С.</i> Испытание в составе битума дорожного добавки на основе полипропилена и бутилового компаунда регенерированного.....	63
<i>Якимцова Л.Б., Крутько Э.Т.</i> Гелеобразующие композиции на основе сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия.....	65
<i>Якимцова Л.Б., Крутько Э.Т.</i> Синтез карбоксилсодержащего полиэтилентерефталата с ионообменными свойствами.....	69
<i>Шашок Ж.С., Усс Е.П., Каюшников С.Н., Люштык А.Ю., Карманова О.В., Тихомиров С.Г.</i> Некоторые особенности технологических свойств эластомерных композиций с бутиловым регенератом.....	72
<i>Шашок Ж.С., Усс Е.П., Каюшников С.Н., Люштык А.Ю., Перфильева С.А., Грабко Ю.В.</i> Влияние природы галогенированного каучука на технологические свойства эластомерных композиций.....	75
<i>Усс Е.П., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Кротова О.А., Лешкевич А.В., Клюев А.Ю.</i> Особенности свойств эластомерных композиций с новыми заменителями канифоли и наноразмерными добавками.....	78



<i>Богданова А.И., Антипов Р.А., Закирова Л.Ю.</i> Исследование свойств термоэластопластов на основе бутадиенстирольного каучука для гидроизоляции.....	82
<i>Ежов Д.В., Климов В.В., Гайдадин А.Н.</i> Прогнозирование совместимости полимеров для твердых полимерных электролитов квантовохимическими методами.....	85
<i>Иванов И.Д., Климов В.В., Гайдадин А.Н., Бушуев А.Н., Толстобров И.В.</i> Изучение твердых полимерных электролитов на основе смесей полимеров.....	88
<i>Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Адилов Р.И., Худайбердиев А.Т., Тохиров М.</i> Разработка композиций для труб на основе ненасыщенных полиэфиров из ПЭТ-содержащих отходов.....	91
<i>Шарафиев И.А., Хисамиева Д.Р., Галимзянова Р.Ю., Никифоров А.А., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И., Касперович А.В.</i> Полиэтиленгликоль как совместитель в композициях на основе полимочной кислоты и термопластичного крахмала.....	95
<i>Галимзянова Р.Ю., Никифоров А.А., Хисамиева Д.Р., Шарафиев И.А., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И., Касперович А.В.</i> Влияние стеариновой кислоты на миграцию пластификаторов в композициях на основе полимолочной кислоты и термопластичного крахмала.....	98
<i>Касперович А.В., Боброва В.В., Фарафонов В.Н.</i> Применение радиационного модифицирования в технологии производства резин.....	100
<i>Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Солодова А.А., Линцова Е.В., Касперович А.В., Боброва В.В.</i> Радиационная модификация эластомерных композиций, предназначенных для выпуска деталей автомобильных шин.....	103
<i>Казакова А.С., Москалев А.С., Карманова О.В., Шашок Ж.С.</i> Влияние условий механообработки облученных резин на их свойства.....	107
<i>Карманова О.В., Голякевич А.А., Лешкевич А.В., Шашок Ж.С., Каюшников С.Н.</i> Исследование свойств эластомеров, полученных в присутствии комплексного активатора и ускорителей вулканизации разных классов.....	110
<i>Фирсова А.В., Полухин Е.Л., Бердников В.В., Василевская А.Ю., Брызгунова Е.Ю., Карманова О.В.</i> Наполненные композиционные материалы на основе стереорегулярного полиизопрена.....	113

<i>Боголепова О.В., Седых В.А., Гринфельд Е.А.</i> Особенности кинетики синтеза сополимеров винилиденхлорида.....	116
<i>Хлабыстов Е.Д., Семеняченко А.И., Пичугина Е.С., Антман Е.И., Полухин Е.Л., Седых В.А.</i> Анионная полимеризация стирола в присутствии полифункциональных алкоколятов.....	119
<i>Власова Л.А., Никулин С.С., Ревина В.А.</i> Применение квасцов как коагулянтов в производстве эмульсионных каучуков.....	123
<i>Болотов В.М., Рубцов М.В., Седых В.А., Студеникина Л.Н., Саввин П.Н., Комарова Е.В.</i> Применение модифицированных флавоноидов в качестве антиоксидантов каучуков.....	127
<i>Чурилина Е.В., Никулин С.С., Шаталов Г.В.</i> Сравнительная коагулирующая способность сополимера на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида в процессах выделения каучуков разных марок.....	130
<i>Тихомиров С.Г., Кулигина М.А., Шутилин Ю.Ф., Карманов А.В.</i> Оценка показателей перерабатываемости радиационного бутилрегенерата.....	132
<i>Батурина Е.В., Рудыка Е.А., Санникова Н.Ю.</i> Исследование процесса переработки крупнотоннажных органических отходов с получением пиролизного газа.....	135
<i>Бурков А.А., Земцова К.А.</i> Исследование композиций на основе полилактида и биоуглерода.....	138
<i>Нигматуллина А.И., Вольфсон С.И., Казаков Ю.М.</i> Межмолекулярное взаимодействие в древесно-полимерных композитах.....	141
<i>Krmela J., Krmelová V., Kasperovich A.</i> The problem of 3D printing protective face shields.....	145
<i>Зимица А.С., Миронова Ю.Е., Хакимуллин Ю.Н.</i> Влияние органоглин на свойства силиконовых резин.....	148
<i>Куликов А.А., Хусаинов А.Д., Казаков Ю.М., Вольфсон С.И.</i> Разработка термопластичных вулканизатов на основе смеси полярных каучуков, стойких к агрессивным средам.....	151
<i>Зайцев С.А., Тихомиров С.Г., Кулигина М.А., Холобаев М.Н.</i> Аспекты имитационного моделирования радиолиза эластомеров.....	155
<i>Глоба А.И., Богдан Е.О., Балаш А.Ю.</i> Стабилизация акриловых дисперсий бинарными смесью поверхностно-активных веществ.....	158

<i>Глоба А.И.</i> Синтез и свойства функционализированных биненасыщенными сомономерами стирол-акриловых дисперсий.....	162
<i>Яблонская Е.И., Прокопчук Н.Р.</i> Изучение влияния состава и природы алкидных олигомеров на свойства алкидно-стирольных лаков.....	165
<i>Прокопчук Н.Р., Ключев А.Ю., Лаптик И.О.</i> Влияние наночастиц различной природы на эксплуатационные свойства эпоксидных покрытий по стали.....	168
<i>Прокопчук Н.Р., Ключев А.Ю., Лаптик И.О.</i> Модифицирование модельного состава ЗГВ-101 наночастицами $TiO_2$ и $ZnO$ .....	172
<i>Карпович О.И., Пышняк А.М.</i> Влияние режимов печати изделий из термопластичных эластомеров на их физико-механические характеристики.....	177
<i>Исроилов О.И., Мухиддинов Б.Ф., Ширинов Ш.Д., Джалилов А.Т.</i> Синтез гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы и солей хрома.....	180
<i>Любимогов А.А., Борисов С.В., Ваниев М.А.</i> Модификация эпоксидной смолы фосфатами меди для придания пониженной горючести.....	182
<i>Губайдуллин Р.Ш., Алимухамедов М.Г., Адилов Р.И.</i> Разработка композиций жёстких пенополиуретанов на основе синтезированного фурфуроламинадизэтанола.....	185
<i>Кодиров С.М., Мухиддинов Б.Ф., Ваноев Х.М., Умрзоков А.Т.</i> Синтез пиколинов на основе ацетиленов и аммиака.....	189
<i>Гладких С.Н.</i> Регенерация хлористых электролитов железнения с использованием электроннообменных полимеров.....	192
<i>Егорова А.Л., Потапчик А.Н., Горошко А.О., Бушева Ю.Н.</i> Влияние природы наполнителей на свойства антикоррозионных лакокрасочных покрытий.....	196
<i>Лыщик Е.Г., Егорова А.Л.</i> Системы антикоррозионных промышленных покрытий для защиты металлоконструкций.....	200
<i>Петрушеня А.Ф., Касперович О.М., Любимов А.Г., Ленартович Л.А., Касперович А.В., Семёнова Д.И., Тишко Д.А.</i> Использование углерод-кремнистого наполнителя золы рисовой шелухи в качестве светостабилизатора для полиэтиленовых композиций.....	204

<i>Юсевич А.И., Кузёмкин Д.В., Трусов К.И.</i> Синтез и свойства пеков на основе тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья и асфальта пропановой деасфальтизации гудрона.....	207
<i>Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипёнок Е.М.</i> Гидроочистка жидких продуктов пиролиза шинной резины на никельмолибденовом катализаторе.....	211
<i>Долинская Р.М., Квириг М.Д.</i> Создание эластомерных композиций с использованием отходов производств резиновой промышленности.....	215
<i>Потапчик А.Н., Егорова А.Л., Бегун П.А.</i> Особенности рецептуростроения антикоррозионных лакокрасочных материалов с применением электрохимических методов исследований.....	218
<i>Крутько Э.Т., Прищепенко Д.В.</i> Новый катализатор циклодегидратации бис-малеамидокислот.....	221
<i>Сабадаха Е.Н., Гончарова И.А.</i> Влияние нанооксида цинка на биозащитные свойства водно-дисперсионного лакокрасочного материала.....	224
<i>Трусов К.И., Юсевич А.И., Куземкин Д.В.</i> Гидрокрекинг смеси асфальта и лигнина в присутствии наногетерогенных молибден- и никельсульфидных катализаторов.....	227
<i>Вишневский К.В., Савицкая Т.Ю., Антонов А.С., Баннов А.Г.</i> Динамические испытания и характеристики шинных резин.....	231
<i>Осипёнок Е.М., Прищепенко Д.В., Юсевич А.И., Войтов И.В.</i> Синтез и свойства углеводородных смол на основе скипидара и C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> -фракции тяжелой смолы пиролиза.....	233
<i>Пузырецкий Е.А., Шабалин Л.П.</i> Анализ проблемы формирования валидационного базиса технологических процессов изготовления изделий из композиционных материалов.....	237
<i>Валько Н.Г., Касперович А.В., Боброва В.В., Радченко Ю.С.</i> Радиационное старение BNR эластомеров.....	240
<i>Касперович А.В., Боброва В.В., Масейков С.С., Карманова О.В., Тихомиров С.Г.</i> Функциональные добавки на основе продуктов производства растительного масла для эластомерных композиций.....	242

<i>Валько Н.Г., Обрядова А.А.</i> Влияние УФ-облучения на защитные свойства стирол-акриловых лакокрасочных покрытий.....	247
<i>Музафарова Х.А., Тоштемирова Г.М., Адилов Р.И., Сафаров Т.Т., Касперович А.В., Боброва В.В.</i> Исследование пластичности и реологических свойств эластомерных композиций, содержащих девулканизат.....	249
<i>Егорова З.Е.</i> Особенности перехода от национальных к международным требованиям в сфере менеджмента безопасности пищевых продуктов.....	251
<i>Масехнович А. А., Гребенчикова И.А., Рымовская М.В.</i> Участие нитчатых бактерий в формировании хлопка активного ила при различных условиях аэрации среды.....	255
<i>Нестер О.В., Маркевич Р.М., Боженкова Е.Ю.</i> Свойства микроорганизмов активного ила, способствующих его гранулированию.....	259
<i>Везицкая А.В., Ламоткин С.А.</i> Сравнительная оценка жирнокислотного состава коровьего, козьего и овечьего молока.....	263
<i>Никитенко А.Н., Потоцкая В.Д., Гелахова А.А., Акулич П.В., Слижук Д.С.</i> Изменение физико-химических показателей растительного сырья под действием режимов ИК-конвективной обработки.....	266
<i>Боркина Я.В., Флейшер В.Л.</i> Амфифильные вещества в технологии бумаги и картона.....	270
<i>Крымская Т.П., Ламоткин С.А.</i> Метод определения амброксола гидрохлорида на основе видимой спектрофотометрии для анализа воздуха рабочей зоны.....	275
<i>Дегис Е.В., Михасев Н.С., Урбанович А.Д., Игнатовец О.С.</i> Условия экстракции антоцианов плодов аронии черноплодной ( <i>Aronia Melanocarpa</i> ).....	279
<i>Чернышева Т.В., Черная Н.В., Герман Н.А., Гордейко С.А., Дашкевич С.А., Кривоблоцкая М.Г.</i> Разработка новых видов модифицирующих веществ для улучшения гидрофобизирующего действия смоляных кислот канифоли на бумагу и картон.....	283
<i>Черная Н. В., Чернышева Т. В., Герман Н. А., Гордейко С. А., Дашкевич С. А., Кривоблоцкая М. Г.</i> Влияние разработанных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов на гидрофобность и прочность бумаги и картона.....	287

<i>Шишаков Е.П., Гордейко С.А., Николайчик И.В.</i> Получение и свойства карбамидоглиоксалевых связующих.....	294
<i>Сидоренко А.Ю., Халимонюк Т.В., Агабеков В.Е., Ильина И.В., Ли-Жуланов Н.С., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф.</i> Одностадийный каталитический синтез 4-гидроксиметил-2-карена (вальтерола) из 3-карена.....	299
<i>Климович А.А., Игнатовец О.С.</i> Выделение и идентификация флавоноидов из пупавки благородной ( <i>Chamaemelum Nobile (L.) All</i> ).....	302
<i>Черетица С.В., Сытова С.Н., Коваленко А.Н., Юшкевич Д.В., Заяц Н.И., Ветохин С.С., Заяц М.Ф., Лецев С.М.</i> Валидация модифицированного метода внутреннего стандарта для определения количественного содержания летучих компонентов в алкогольной продукции.....	305
<i>Ермакова О.С., Флюрик Е.А.</i> Гель на основе <i>sedum taxitum</i> , обладающий противовоспалительными свойствами.....	308
<i>Бушкевич Н.В., Усик Ю.А., Флюрик Е.А.</i> Мармелад жележный функционального назначения на основе голубики.....	312
<i>Рогач А.А., Ламоткин С.А.</i> Получение и исследование экстрактов хвои елей.....	315
<i>Ю. С. Козлова, Е. А. Селицкая, Флюрик Е. А.</i> Суппозитории на основе <i>sedum taxitum</i> , обладающие антигеморроидальными свойствами.....	318
<i>Костючик К. А., Зеленкова Е. Н., Федосеева А. А.</i> Исследование активности коммерческих ферментных препаратов, используемых в кормопроизводстве.....	321
<i>Чернявская Е.Ф., Леонтьев В.Н.</i> Модификация методов оценки синергического эффекта применения комплексных биоцидов на основе халконов по отношению к дереворазрушающим грибам.....	325
<i>Чернявская Е.Ф., Витебская А.А., Янучок А.С.</i> Поиск перспективных дрожжевых и бактериальных изолятов для создания заквасок, применяемых в хлебопечении.....	329
<i>Комарова Е.В., Болотов В.М., Саввин П.Н.</i> Применение смесевых БАС для расширения ассортимента фармпрепаратов.....	333

<i>Санникова Н.Ю., Суханов П.Т., Никулин С.С.</i> Применение метода симплекс-решетчатого планирования при определении анестетиков в экстрактах.....	335
<i>Саввин П.Н., Болотов В.М., Комарова Е.В.</i> Разработка натуральной косметики на основе растительных экстрактов.....	338
<i>Воронцов И.Н., В.М. Болотов</i> Оценка влияния сульфитных соединений при производстве сахарных колеров.....	341
<i>Болотов В.М., Рубцов М.В., Комарова Е.В., Саввин П.Н.</i> Влияние растворителей на цветометрические характеристики природных и модифицированных флавоноидных соединений.....	344
<i>Егорова З.Е., Литвина С.М., Белко Д.А.</i> Верификация методик определения сухих обезжиренных веществ в сливочном масле.....	347
<i>Ветохин С.С., Вин Аунг Тхант</i> Проблемы интегрирования зарядов одноэлектронных импульсов.....	351
<i>Брайкова А.М., Базыльчук Т.А., Яковенко Ю.А.</i> Мониторинг катионно-анионного состава жидких комплексных удобрений.....	355
<i>Семиков Д.О., Шигаров Г.И., Новокупцев Н.В., Ревин В.В.</i> Способы получения модифицированных форм левана и его использование для создания биоконпозиционных материалов из отходов растительного сырья.....	360
<i>Шутова В.В., Кондратьев В.А., Ревин В.В.</i> Бактериальные альгинаты и леваны как основа для получения биоконпозиционных материалов.....	363
<i>Парчайкина М.В., Заварыкина А.В., Попков Е.В., Петров А.А., Ревина Э.С., Аржанов Н.Е., Готина Д.С., Молчанов И.Д., Ревин В.В.</i> Перспективы использования кондуитов на основе биоконпозиционных материалов для регенерации нервных проводников.....	366
<i>Левщанова О.В., Мокин Е.В., Ревин В.В., Грошев И.М., Игнатовец О.С.</i> <i>In Situ</i> формируемые гидрогели как биоинженерные клеточные микросреды.....	369
<i>Назарова Н.Б., Лясыкина Е.В., Чурина Н.В., Тишкин А.А., Смолянова Д.С., Ревин В.В.</i> Получение материалов с антибактериальными свойствами на основе гидрогеля бактериальной целлюлозы.....	372

<i>Богатырева А.О., Лияськина Е.В., Чернова В.С., Кравченко Д.С., Ревин В.В.</i> Получение бактериальной целлюлозы на средах с отходами биотехнологических производств.....	374
<i>Урядникова М.Н., Урядников А.А., Байшева У.В., Айдемирова Ф.А.</i> Разработка способа повышения антикоррозионных свойств ЛКМ на основе стирол-акриловых дисперсий.....	377
<i>Флюрик Е.А., Лосева К.Ю.</i> Изменение содержания беталаинов при хранении свеклы.....	380
<i>Chen C., Li L., Zhong Sh., Liang H., Leontiev V.N., Ignatovets O.S.</i> Development of an indirect elisa method for detection of brucella total antibody.....	382
<i>Рымовская М.В., Гребенчикова И.А., Жинь Т.А., Шуберт А.Ю., Лапян Е.В.</i> Оценка влияния основных технологических параметров на эффективность коагуляции взвешенных веществ при подготовке воды, забираемой из поверхностного водоисточника.....	389
<i>Зильберглейт М.А., Чепрасова В.И., Камлюк Т.В., Габалов Е.В.</i> Модификация гидролизного лигнина в реакциях термолиза, нуклеофильного и электрофильного замещения, окисления.....	393
<i>Масехнович А.А., Гребенчикова И.А., Рымовская М.В., Радаман А.А.</i> Динамика утилизации загрязнений сточных вод нитчатými бактериями, выделенными из биоценозов активного ила очистных сооружений.....	396
<i>Фисюк А.Ю., Малашкова Е.В., Мушкина О.В., Голяк Н.С., Ёришик О.А.</i> Числовые показатели валерианы лекарственной листьев.....	400
<i>Талых А.А., Гаврилова А.Д., Шишигин Д.А.</i> О выборе защитно-декоративных покрытий для отделки корпусов и дек струнных музыкальных инструментов из древесины.....	403
<i>Тогаймуродова Д.М., Максумова А.С.</i> Анализ полимеров, полученных на основе ацетата целлюлозы и модификации пиперидина.....	407
<i>Харитонов И.Б.</i> Исследование химического состава и определение биологически активных веществ в некоторых овощных культурах.....	411



<i>Пищ С.И., Заяц Н.И., Чепрасова В.И.</i> Определение размеров жировой фазы молока методом лазерной дифракции.....	414
<i>Дубоделова Е.В., Герман Н.А., Парасевич И.А., Потис П.М.</i> Использование углеродных волокон в древесных композиционных материалах специального назначения.....	417
<i>Лосев О.А., Коломиец Э.И., Сверчкова Н.В., Проскурнина И.А.</i> Оптимизация состава и нормы внесения бактериально-фагового консорциума, устойчивого к синтетическим ингредиентам моющих средств .....	421
<i>Ковальская Д. С., Ванькевич Н.А., Проскурнина И.А., Сверчкова Н.В., Коломиец Э.И., Раевская Е.А.</i> Изучение физиолого-биохимических свойств изолятов, выделенных из микробиома рубца овец .....	424
<i>Ванькевич Н.А. , Проскурнина И.А., Сверчкова Н.В. Шмыга Д.В. Коломиец Э.И., Кирик Н.А.</i> Оптимизация условий получения сухой формы микробной добавки «Биоклин» в качестве пробиотического компонента моющего средства «БиоклинСэф» и оценка эффективности его дезинфицирующего действия.....	428

Научное издание

# **ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

**Материалы докладов 88-й научно-технической  
конференции профессорско-преподавательского  
состава, научных сотрудников и аспирантов  
(с международным участием)**

**Электронный ресурс**

В авторской редакции

Компьютерная верстка:

*Н.А. Герман, А.В. Лешкевич, Е.В. Дубоделова  
С.В. Бушева, Е.О. Черник*

Усл. печ. л. 26,52. Уч.-изд. л. 25,69.

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.