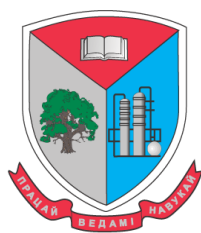


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Материалы докладов
86-ой научно-технической конференции
профессорско-преподавательского состава,
научных сотрудников и аспирантов**

31 января – 12 февраля 2022 года

Минск 2022

УДК 661.7:005.745(06)

ББК 35.50/78я43

Т 38

Технология органических веществ : материалы 86-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. [Электронный ресурс] / БГТУ. – отв. за издание И.В. Войтов; Минск : 2022. – 321 с. ISBN 978-985-530-979-7.

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., кканд. хим. наук, доцент

Шпак С.И., канд. техн. наук

Леонтьев В.Н., заведующий кафедрой биотехнологии, канд. хим. наук

Радченко Ю.С., декан факультета технологии органических веществ, канд. техн. наук

Главный редактор

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

ISBN 78-985-530-979-7

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2022

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Безбородов В.С., Михалёнок С.Г., Кузьменок Н.М., Дормешкин О.Б., Жарский И.М.</i> Направления развития материаловедения в БГТУ.....	10
<i>Флейшер В.Л., Черная Н.В.</i> Создание научно обоснованных технологий получения амидов канифоли и применения их в бумажных массах.....	14
<i>Шишаков Е.П., Куземкин Д.В., Юсевич А.И.</i> Перспективные связующие для производства древесных композиционных материалов.....	18
<i>Чернышева Т.В., Черная Н.В., Герман Н.А., Мисюров О.А., Дашкевич С.А.</i> Разработка способа повышения агрегативной устойчивости канифольных эмульсий.....	23
<i>Зильберглейт М.А., Фадеева А.М., Грибовский Д.А.</i> Цветометрический анализ рН-метрических шкал	29
<i>Зильберглейт М.А., Бохан Д.В., Жуковская А.О., Габалов Е.В.</i> Оценка комплексобразующих свойств технических лигносульфонатов.....	31
<i>Андрюхова М.В.</i> Показатели эффективности ингибиторов окисления льняного масла.....	33
<i>Чернышева Т.В., Черная Н.В., Герман Н.А., Мисюров О.А., Дашкевич С.А.</i> Влияние структуры смоляных кислот на стабильность канифольных эмульсий.....	36
<i>Черная Н.В., Герман Н.А., Чернышева Т.В., Дашкевич С.А.</i> Особенности диспергирования растительных и синтетических волокон в водной среде.....	46
<i>Чернышева Т.В., Черная Н.В., Герман Н.А.</i> Влияние стабилизирующего вещества на агрегативную устойчивость канифольных эмульсий и их гидрофобизирующие свойства.....	56
<i>Чернышева Т.В., Черная Н.В., Герман Н.А., Дашкевич С.А.</i> Изучение стабилизирующего действия модифицированных крахмалов на свойства дисперсных систем.....	62
<i>Боркина Я.В., Флейшер В.Л.</i> Взаимодействие полиаминоамидов с канифольно-малеиновыми аддуктами.....	68
<i>Шпак С.И., Шишаков Е.П.</i> Оценка эффективности модификации карбамидоформальдегидных смол дифенилолпропаном.....	71
<i>Сидоренко А.Ю., Курбан Ю.М., Агабеков В.Е., Ильина И.В., Ли-Жуланов Н.С., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Мурзин Д.Ю.</i> Синтез биоактивных тетрациклических соединений на основе 3-карена в присутствии мезопористых алюмосиликатов.....	74
<i>Босак В.М., Сачыўка Т.У., Дамнянкова А.У.</i> Забяспячэнне бяспекі жыццядзейнасці ў аграпрамысловым комплексе.....	76

<i>Сачивко Т.В., Босак В.Н., Домненкова А.В.</i> Новые рекомендации по ведению сельского хозяйства на территории радиоактивного загрязнения.....	78
<i>Чернушевич Г.А., Киселев С.В., Домненкова А.В., Азовская Н.О.</i> Проблемы организации питания населения в условиях повышенного радиационного риска.....	80
<i>Домненкова А.В., Чернушевич Г.А., Киселев С.В., Босак В.Н.</i> Поставка древесного топлива с соблюдением норм и правил обеспечения радиационной безопасности.....	83
<i>Домненкова А.В., Чернушевич Г.А., Азовская Н.О., Босак В.Н., Сачивко Т.В.</i> Использование радиационных технологий в сельском хозяйстве.....	86
<i>Домненкова А.В., Киселев С.В.</i> Тенденции развития электроэнергетики в мире и Республике Беларусь.....	90
<i>Прокопчук Н.Р., Клюев А.Ю., Лантик И.О.</i> Повышение теплостойкости модельного состава для точного литья наноалмазными частицами.....	94
<i>Боброва В.В., Касперович А.В., Долинская Р.М., Тихомиров С.Г.</i> Исследование влияния радиационного воздействия на пространственную структуру эластомера.....	97
<i>Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Касперович А.В., Фарафонов В.Н., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В.</i> Структура и химический состав углерод-кремнистого композиата на основе растительного сырья.....	99
<i>Потапчик А.Н., Егорова А.Л., Дзибук А.В.</i> Влияние диглицидилового эфира диэтиленгликоля на свойства непигментированных эпоксидных покрытий.....	102
<i>Потапчик А.Н., Егорова А.Л., Алейник Д.Д.</i> Влияние состава электролита на срок службы лакокрасочных покрытий.....	104
<i>Грушова Е.И., В.И. Жолнеркевич, Ю.А. Горащук</i> Способ облагораживания ароматического технологического масла.....	108
<i>Прокопчук Н.Р., Ленартович Л.А., Леонович О.К., Вишневецкая Т.А., Можейко Ю.М.</i> Замедление горения ПЭТФ, наномодифицированного диоксидом титана.....	111
<i>Крутько Э.Т., Коваленко Н.А., Якимцова Л.Б.</i> Использование метода ГЖХ для изучения кинетических закономерностей циклодегидратации ароматических олигоаминоамидокислот.....	114
<i>Крутько Э.Т., Глоба А.И.</i> Синтез диангирида циклогексантиетракарбоновой кислоты с целью модификации сложных насыщенных олигоэфиров.....	116
<i>Хапти Вако Б.Ж., Венско А.А., Шрубок А.О.</i> Исследование дисперсности битумов, модифицированных вторичным полиэтилентерефталатом.....	119

<i>Усс Е.П., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С., Вишневский К.В., Клюев А.Ю.</i> Исследование конфекционных свойств эластомерных композиций с канифолесодержащими добавками.....	122
<i>Усс Е.П., Шашок Ж.С., Кротова О.А., Шадыро О.И., Ксендзова Г.А.</i> Влияние производных пирокатехина на стойкость резин к термическому старению.....	125
<i>Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р., Усс Е.П.</i> Особенности структуры вулканизационной сетки резин на основе бутадиен-нитрильного каучука с углеродными наноструктурными материалами.....	127
<i>Шашок Ж.С., Усс Е.П., Кротова О.А., Лешкевич А.В., Люштык А.Ю., Каюшников С.Н.</i> Некоторые особенности технологических свойств эластомерных композиций с кремнекислотными наполнителями.....	129
<i>Любимов А.Г., Касперович О.М., Петрушеня А.Ф., Ленартович Л.А., Любецкий Н.В., Быченко Д.С., Kuzhir P.P.</i> Комбинированные композиционные материалы в качестве поглотителей электромагнитного излучения.....	132
<i>Сабадаха Е.Н., Божелко И.К., Гончарова И.А.</i> Разработка огне- и биозащитной водно-дисперсионной непигментированной композиции.....	136
<i>Кузьменок Н.М., Безбородов В.С., Михалёнок С.Г., Толкач О.Я., Орёл А.С.</i> Изучение реакции солей Манниха с ацетилацетоном.....	140
<i>Кузьменок Н.М., Михалёнок С.Г., Безбородов В.С., Макуценья Д.И., Кузьмина М.М.</i> Разработка метода синтеза 3-арил-6-ацетилциклогексен-2-онов.....	143
<i>Савельев А.И., Михалёнок С.Г., Безбородов В.С.</i> Синтез макроциклических кетоамидов на основе тетрагидрокарбазолов.....	146
<i>Толкач О.Я., Кузьменок Н.М., Михалёнок С.Г., Безбородов В.С.</i> Трансформация солей Манниха с диметилацеталем ацетоуксусного альдегида в присутствии оснований.....	148
<i>Степанович Ю.А., Шрубок А.О.</i> Особенности модификации нефтяного битума вторичным полиэтиленом.....	151
<i>Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипенок Е.М., Куземкин Д.В.</i> Гидрирование тяжелой смолы пиролиза на молибденсульфидном катализаторе.....	154
<i>Юсевич А.И., Трусов К.И., Осипенок Е.М.</i> Гидрокаталитическая переработка асфальта в присутствии ультрадисперсного дисульфида молибдена.....	157
<i>Дернович А.В., Вишневский К.В.</i> Инжиниринговые услуги по проектированию очистных сооружений нефтесодержащих и химически загрязненных стоков нефтеперерабатывающих (НПЗ) и нефтехимических заводов (НХЗ). Современные тенденции и подходы.....	160

<i>Касперович О.М., Ленартович Л.А., Казусик Я.П.</i> Микро- и наноразмерные добавки в композициях вторичного термопластичного полиуретана.....	164
<i>Шодиев А.Ф., Мухиддинов Б.Ф., Вапоев Х.М., Юсупов Б.Е., Оликулов Ф.Ж.</i> Устройство для переработки отходов полиуретана.....	167
<i>Криховец А.В., Слободяник В.Г.</i> Исследование поверхностных свойств композитов на основе поливинилового спирта.....	169
<i>Ибатуллин А.Н., Хузаханов Р.М.</i> Диспергирование термодинамически несовместимых полимеров методом сверхкритического флюидного антирастворителя.....	172
<i>Иглина Е.А., Гараев Н.И., Антипов Р.А.</i> Исследование влияния графита на упругопрочностные свойства резин.....	174
<i>Сиразетдинов А.В., Садыков Ш.А., Никифоров А.А., Вольфсон С.И.</i> Исследование физико-механических и термических свойств композиционных материалов на основе поликапролактона и сополимера этилена с винилацетатом.....	177
<i>Кодиров С.М., Вапоев Х.М.</i> Получение пиридиновых производных гетерогенно-каталитическим методом.....	178
<i>Ходер В.Б., Козловский В.И., Боровский Д.Н.</i> Анализ эффективности переработки термореактивных отходов SLA-печати механическим измельчением.....	180
<i>Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р.</i> Использование эластомерных отходов для изготовления изделий технического назначения.....	183
<i>Ленартович Л.А., Прокопчук Н.Р., Касперович О.М., Петрушеня А.Ф., Любимов А.Г.</i> Влияние соединений металлов на свойства полимерных материалов.....	186
<i>Батурина Е.В., Рудыка Е.А.</i> Повышение экологической и техносферной безопасности при производстве спирта.....	188
<i>Боголепова О.В., Седых В.А., Гринфельд Е.А.</i> Выбор методов оценки свойств латексов при изготовлении медицинских перчаток.....	191
<i>Болотов В.М., Саввин П.Н., Комарова Е.В.</i> Технология получения «сульфитно-аммиачного» сахарного колера с повышенным содержанием меланоидинов.....	194
<i>Комарова Е.В., Болотов В.М.</i> Исследование свойств органических БАС лекарственных трав.....	196
<i>Карманова О.В., Москалев А.С., Шутилин Ю.Ф.</i> Исследование свойств водонабухающих эластомеров на основе модифицированного бентонита.....	199
<i>Никулина Н.С., Власова Л.А., Вережников В.Н., Никулин С.С.</i> Применение солей ароматических аминов в качестве коагулянтов в производстве эмульсионных каучуков.....	202

<i>Саввин П.Н., Болотов В.М., Комарова Е.В.</i> Оценка качества сахарных колеров.....	205
<i>Санникова Н.Ю., Батурина Е.В., Власова Л.А., Никулин С.С.</i> Изучение влияния азотсодержащих отходов пищевого производства на процесс выделения эмульсионных каучуков из латекса.....	208
<i>Чурилина Е.В., Никулин С.С., Шаталов Г.В.</i> Повышение экологической безопасности процесса выделения каучука из латекса с применением полимеров на основе акриламида.....	212
<i>Карманова О.В., Голякевич А.А., Казакова А.С., Щербаков В.Н., Лешкевич А.В.</i> Влияние дисперсности оксида цинка на свойства резиновых смесей и вулканизаторов.....	214
<i>Бердников В.В., Карманова О.В., Харитонов А.Г., Фирсова А.В., Полухин Е.Л.</i> Синтез статистических бутадиен-стирольных сополимеров на основе смешанных алкоколятов щелочных и щелочноземельных металлов.....	217
<i>Вишневский К.В., Головахин В.В., Лазаренко Н.С.</i> Применение корундовых микросфер в эластомерных композициях.....	220
<i>Кузёмкин Д.В., Юсевич А.И., Дубоделова Е.В., Шишаков Е.П., Акимов А.В., Гончар А.Н.</i> Модифицирование поликарбонатным лигнином используемых в деревообработке синтетических смол.....	222
<i>Крутько Э.Т., Мартинкевич А.А.</i> Термохимическое изучение кинетики реакции ацилирования олигоаминофенилена стереоизомерными диангидами циклогексантакетракарбонной кислоты.....	224
<i>Петрушеня А.Ф., Касперович О.М., Ленартович Л.А., Любимов А.Г.</i> Наноструктурные функциональные материалы на основе оксидов кремния.....	226
<i>Мороз Н.И., Валько Н.Г.</i> Влияние отжига на структуру электротехнической стали.....	230
<i>Валько Н.Г., Богдевич Д.И., Касперович А.В.</i> Влияние ультрафиолетового излучения на коррозионную стойкость покрытий на основе алкидных лакокрасочных материалов.....	233
<i>Любимов А.Г., Наркевич А.Л., Ленартович Л.А., Петрушеня А.Ф., Касперович О.М., Гордиевич В.А.</i> Исследование поведения ауксетиков, полученных аддитивными технологиями, при сжатии.....	235
<i>Нестер О.В., Флюрик Е.А.</i> Исследование медицинского шовного материала с антибактериальным покрытием.....	240
<i>Климович А.А., Игнатовец О.С.</i> Влияние параметров экстракции на выход флавоноидов из цветков пупавки благородной (<i>Chamaemelum Nobile L.</i>).....	242

Леонтьев В.Н., Адамцевич Н.Ю., Игнатовец О.С., Феськова Е.В., Чернецкая Ю.Г. Оценка потенциала лекарственных растений для разработки ранозаживляющего средства.....	245
Нестер О.В., Маркевич Р.М., Бразовский Э.Г., Михнюк С.А. Особенности состава биоценоза и состояния активного ила очистных сооружений малой канализации.....	248
Сергиевич Д.С., Леонтьев В.Н. Термический анализ в оценке биодеградации синтетических полиэфиров.....	252
Коваленко Н.А., Супиченко Г.Н., Ахрамович Т.И., Шутова А.Г. Антимикробная активность эфирного масла <i>Pinus peuce</i>	256
Игнатенко А.В. Анализ активности протопластов бактерий в иммобилизованном состоянии.....	259
Чернявская Е.Ф., Салук Н.С. Модификация метода оценки пектолитической активности потенциально фитопатогенных бактерий.....	262
Биричевская Л.Л., Зинченко А.И., Квасюк Е.И., Ханчевский М.А., Дорошевич А.К. Синтез фосфатидильного производного β -D-N4-гидроксицитидина с использованием микробной фосфолипазы D.....	265
Леонтьев В.Н., Игнатовец О.С., Феськова Е.В., Страх Я.Л., Мирзарахметова Д.Т. Сравнительный анализ состава флавоноидов лекарственных растений, произрастающих в различных геоклиматических зонах.....	268
Сергиевич Д.С. Поиск и характеристика почвенных бактерий-деструкторов синтетических полиэфиров.....	271
Мальчёнкова С.С., Голяк Н.С. Пероральные лекарственные формы аптечного изготовления для детей.....	273
Семашко Т.В., Зубарь В.А., Жуковская Л.А. Билирубиноксидазы мицелиальных грибов: подбор методов скрининга микроорганизмов - продуцентов фермента.....	277
Иванов Н.С., Пирог Т.П. Влияние биологических индукторов на антимикробную активность поверхностно-активных веществ <i>Acinetobacter calcoaceticus</i> ИМВ В-7241.....	280
Подорожняя И.В., Ветохин С.С. Сравнение некоторых физико-химических показателей пастеризованного и стерилизованного безлактозного молока.....	282
Старовойтова С.А. Современные технологии доставки пробиотических микроорганизмов.....	284
Черепанский В.В., Грегирчак Н.Н. Исследование одноэтапного биосинтеза полилактида микроорганизмами	287
Жуковская Л.А., Мунтянова М.В., Семашко Т.В. Влияние рН питательной среды на рост и образование внеклеточной холестеролоксидазы грибами рода <i>Penicillium</i>	290

<i>Чиндарева М.А., Казловский И.С., Зинченко А.И.</i> Создание рекомбинантного штамма-продуцента белка-антигена респираторно-синцитиального вируса крупного рогатого скота.....	293
<i>Сушинская О.А., Голяк Н.С.</i> Определение показателей качества жидкого экстракта полыни 1:1.....	295
<i>Сечко О.Г., Царенков В.М.</i> Сравнение химической структуры гибридного производного бензамида на основе изофталевой кислоты и [2(3)-фторбензоил]-пиперазина с химическими структурами противотуберкулезных препаратов.....	298
<i>Никитенко А.Н.</i> Инструмент оценки систем контроля пищевых продуктов	301
<i>Бойназаров Б.Р., Хужаева С.М., Мирзарахметова Д.Т., Джуманиязова Г.И.</i> Влияние тяжелых металлов на ростовую активность ризобактерий пшеницы рода <i>Bacillus</i>	304
<i>Шукурхонова М.Г., Эркинов К., Мирзарахметова Д.Т., Мирзаулукова М.У.</i> Повышение эффективности возделывания сои.....	307
<i>Батурина Е.В., Рудыка Е.А.</i> Повышение экологической и техноферной безопасности при производстве спирта.....	309
<i>Вольфсон С.И., Файзуллин И.З., Горбачев А.В.</i> Разработка метода биохимической модификации древесной муки для полимерных композитов.....	312
<i>Файзуллин А.З., Вольфсон С.И., Файзуллин И.З.</i> Влияние электронно-лучевого облучения на физико-механические свойства одноосноориентированных полиэтиленовых пленок при производстве гибкой упаковки.....	314
<i>Ламоткин С.А., Отунишева А.Е.</i> Изучение жирнокислотного состава купажей растительных масел.....	317
<i>Ветохин С.С., Болегенова С.А., Отунишева А.Е.</i> О системе НАССР в производстве пищевой продукции.....	318
<i>Отунишева А.Е., Болегенова С.А., Ветохин С.С.</i> Статистическое управление процессами производства растительных масел.....	320

В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.,
С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф. орг. химии,
Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.,
О.Б. Дормешкин, д-р техн. наук, проф.,
И.М. Жарский, канд. хим. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск)

НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В БГТУ

Разработка принципов и подходов создания новых материалов является одной из актуальнейших фундаментальных проблем. Известно, что для получения новых материалов используются два подхода, основанные на варьировании составов систем, используемых в качестве прекурсоров (исходного сырья) или варьировании процессов, включая синтез и условия последующей обработки полученных продуктов.

Первый метод является традиционным и широко используется для получения продуктов различного целевого назначения. Второй подход, связанный с самоорганизацией и упорядочением процессов, является более совершенным, активно развивается в последние годы, поскольку позволяет создавать материалы с уникальными свойствами. В той связи, несомненно, что управление процессами является важнейшей задачей на пути к созданию новых функциональных материалов с заданными физико-химическими свойствами и разработке разнообразных устройств на их основе

Сложные системы при определенных условиях способны реализовать согласованное поведение и конкретный путь развития. Спонтанное формирование новых типов систем и структур, переходы от хаотических (беспорядочных) режимов функционирования к порядку и организованной структуре в неравновесных системах, возникновение новых динамических состояний материи были детально изучены И. Пригожиным – лауреатом Нобелевской премии по химии (1977 г.) «за работы по термодинамике необратимых процессов, особенно за теорию диссипативных структур» [1]. Было показано, что неравновесные термодинамические системы (диссипативные структуры) при определённых условиях, поглощая вещество и энергию из окружающего пространства, могут совершать качественный скачок к упорядочению и самоорганизации.

Очевидным подходом к контролю структуры самоорганизующихся систем является управление градиентными полями, определяющими силы притяжения и отталкивания ее элементов, а

также, по нашему мнению, использование анизотропных материалов, которые будут способствовать созданию наведенной анизотропии, самоорганизации и упорядочиванию системы.

По нашему мнению, фундаментальный фактор анизотропии является определяющим в развитии современного материаловедения и создании новых поколений материалов с заданными физико-химическими свойствами.

Имея более чем 45 летний опыт исследований различных типов жидкокристаллических материалов, мы разработали оригинальную **методологию** создания не только ЖК материалов для всех типов электрооптических устройств отображения информации, но новых анизотропных материалов и устройств с более широким спектром практического использования.

Предлагаемые подходы получения новых материалов и анизотропных веществ, моделирования различных процессов базируются на закономерностях эволюционного развития природных органических соединений; многочисленных данных, полученных в последние десятилетия при изучении жидких кристаллов и упорядоченных сред; на использовании анизотропии молекул полифункциональных соединений для дизайна новых молекулярных структур (инженерия молекул), пленок, жидких кристаллов [2], мембран, мицелл и т. д.; для создания анизотропных ансамблей молекул и биологических систем.

Мы полагаем, что для синтеза как известных, так и новых анизотропных карбоциклических и гетероциклических соединений, имеющих стержнеобразную форму молекул и характеризующихся их ориентационной упорядоченностью, целесообразно использовать полифункциональные анизотропные соединения [3].

Доступность и многообразие исходных реагентов, высокие выходы продуктов реакций, возможность модификации фрагментов молекул различными реагентами позволяют целенаправленно проводить синтез соединений с желаемой комбинацией алкильных, циклических, мостиковых фрагментов; необходимым количеством и положением атомов галогенов, гидроксид-, других функциональных или полярных групп в центральной и терминальных частях молекул. Это позволяет получать анизотропные мономеры, красители, эффективные добавки к смазочным материалам и нанокомпозитам, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и т.д., характеризующиеся высокой упорядоченностью молекул друг относительно друга, что является несомненным отличительным достоинством указанных соединений и позволяет широко использовать их в различных областях науки и техники.

Результаты наших исследований также показали, что анизотропные свойства и хорошее упорядочение молекул синтетических и природных полимеров дают возможность получения оригинальных высокоупорядоченных композитов путем включения биополимеров в синтетическую полимерную матрицу. Использование пептидных и углеводных строительных блоков в структуре полимеров позволяет не только улучшать мезоморфное поведение и свойства композитов, но и контролировать упорядоченность структуры и их биологическую функциональность [4].

Анизотропные полимеры были успешно использованы для замены различных элементов конструкций, связующих и активных материалов (электролитов) источников тока, устройств накопления и сохранения энергии: конденсаторов, литий-ионных батарей, солнечных панелей и т. д. Ожидается, что использование синтетических и природных полимеров в качестве функциональных составляющих и компонентов современных энергетических устройств и систем, дисплеев и устройств отображения информации приведет к новой парадигме развития инновационных материалов. Данное предположение и перспектива широкого использования анизотропных полимеров в различных областях науки и техники основаны

- на новых подходах к их функционализации, модификации, упорядочению и самоорганизации;
- синтезе разнообразных функциональных производных, представляющих практический интерес

В качестве перспективных вариантов создания и формирования структурированных поверхностей и пленок был изучен метод электрохимического анодирования неорганических материалов в присутствии анизотропных ПАВ. В процессе исследований был разработан способ создания упорядоченных структурированных поверхностей: наносетчатых пленок алюминия, оксидов In_2O_3 и SnO_2 (ITO), поры которых могут иметь различные диаметр, глубину и поверхностный рельеф [5]. Было установлено, что формирование структурированных пленок на указанных поверхностях с диаметром пор 150–200 нм позволяет получать однородную ориентацию молекул анизотропных соединений. Используя данные плёнки в качестве ориентирующих поверхностей, можно достичь улучшения качества ориентации молекул нематических жидких кристаллов, временных и электрооптических параметров жидкокристаллических устройств отображения информации. При этом по сравнению с традиционными методами создания ориентирующих покрытий, электрохимическое анодирование, позво-

ляющее получать различные плёнки с регулярной рельефной поверхностью, является более простым и экономичным методом.

Несомненно, комбинация анизотропных материалов, плёнок и поверхностей, характеризующихся упорядоченной рельефной структурой, открывает новый подход к разработке и созданию различных высококачественных устройств отображения информации с улучшенными параметрами.

Таким образом, управление процессами самоорганизации и упорядочения систем является важнейшей задачей на пути к созданию новых поколений материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, к формированию функциональных наноматериалов и разработке устройств на их основе. Очевидным подходом к контролю структуры самоорганизующихся систем является не только управление градиентными полями, определяющими силы притяжения и отталкивания ее элементов, но и, по нашему мнению, использование анизотропных соединений, которые будут способствовать созданию наведенной анизотропии и организации систем.

Предлагаемая нами методология является креативной, имеет целый ряд отличительных достоинств, в сравнении с известными методами получения аналогичных структур и с успехом может быть использована для создания новых поколений материалов и устройств с широким спектром практического использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николис, Г. Самоорганизация в неравновесных системах: От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации / Г. Николис, И. Пригожин. – М.: Мир, 1979. 512 с.
2. Безбородов, В. С. Химия жидкокристаллических материалов / В. С. Безбородов. – Минск : БГТУ, 2017. – 277 с.
3. Polyfunctional intermediates for the preparation of liquid-crystalline and anisotropic materials / V. Bezborodov [et al.] // *Liq. Cryst.* – 2015. – Vol. 42, № 8. – P.1124–1138.
4. Chemistry and Applications of Nanocrystalline Cellulose and Its Derivatives: A Nanotechnology Perspective / B.L. Peng [et al.] // *Can. J. Chem. Eng.* – 2011. – Vol. 89, № 5. – P. 1191–1206.
5. Design of Structured Surfaces and Anisotropic Materials for Display and Photonic Applications / V. Bezborodov [et al.] // *International Symposium. Digest of technical papers. Special Issue: Proceedings: EuroDisplay.* – 2015. – Vol. 46, № S1. – P. 93.

В.Л. Флейшер, канд. техн. наук, зав. кафедрой ХПД,
Н.В. Черная, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

СОЗДАНИЕ НАУЧНО ОБОСНОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ АМИДОВ КАНИФОЛИ И ПРИМЕНЕНИЯ ИХ В БУМАЖНЫХ МАССАХ

Технология получения высококачественных видов бумаги и картона является сложным многостадийным процессом и зависит не только от вида применяемых волокнистых полуфабрикатов, стадий их подготовки, проклейки и сушки, но и от свойств и строения используемых гидрофобизирующих и упрочняющих веществ.

Канифоль и продукты на ее основе являются основными лесохимическими продуктами, которые нашли широкое применение в целлюлозно-бумажной промышленности. Благодаря наличию гидрофобного радикала и карбоксильной группы смоляные кислоты легко нейтрализуются гидроксидом натрия и в присутствии солей алюминия осаждаются на целлюлозных и макулатурных волокнах в виде проклеивающих комплексов, которые на стадии сушки при температуре 110°C образуют на их поверхности гидрофобную пленку. Однако применение полностью нейтрализованных смоляных кислот («бурых клеев») является малоэффективным. Это обусловлено высоким расходом соединений алюминия, повышающим содержание сульфат ионов в оборотных и сточных водах предприятия, наличием кислой среды, вызывающей коррозию оборудования, и смоляными отложениями.

Перспективным направлением проклейки бумажных масс является перевод процесса гидрофобизации из кислой среды в нейтральную за счет замены полностью нейтрализованных смоляных кислот на высокосмоляные. Этому способствуют разработанные новые виды проклеивающих веществ на канифольной основе, содержащие в своем составе амиды смоляных кислот.

Современные канифольные проклеивающие вещества отличаются от применяемых нейтральных клеев наличием свободных смоляных кислот (40–45% и более), а также характеризуются присутствием в своем составе стабилизаторов, в качестве которых применяют азотсодержащие соединения (казеинат аммония, катионированный крахмал и др.). Они способствуют улучшению сформированных структур проклеивающих комплексов, предотвращению их агрегирования [1] и проведению процесса проклейки в режиме гетероадагуляции [2].

Эффективность использования амидов канифоли в высокосмоляных канифольных продуктах объясняется двумя основными факторами. Во-первых, амиды смоляных кислот обладают высокой удерживающей способностью на волокнах за счет образования дополнительных

водородных связей между положительно заряженными протонами амидогрупп и реакционноспособными отрицательно заряженными активными центрами (гидроксильными группами) целлюлозных и макулатурных волокон. Во-вторых, применение стабилизированных высокосмоляных проклеивающих веществ способствует переводу проклейки из режима гомокоагуляции, характеризующегося наличием крупнодисперсных разновеликих проклеивающих комплексов, в режим гетероадагуляции, обусловленный присутствием однородных, мелкодисперсных частиц, равномерно распределенных на поверхности волокон.

Разработанная научно обоснованная технология получения амидов смоляных кислот заключается в модифицировании талловой канифоли моноэтаноламином при мольном их соотношении 1 : 1 и температуре 170°C до кислотного числа 100±10 мг КОН/г. Проведенные нами исследования показали эффективность применения клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н. Она представляет собой частично нейтрализованную гидроксидом натрия смесь монозамещенных амидов смоляных кислот канифоли и малеинизированной канифоли; частицы дисперсной фазы стабилизированы казеинатом аммония. Клеевая канифольная композиция ТМАС-3Н по сравнению с традиционно используемыми канифольными клеями характеризуется повышенным содержанием свободных смоляных кислот (не менее 40 мас. %), а водные ее эмульсии обладают высокой агрегативной устойчивостью и пониженной чувствительностью к жесткости воды.

Традиционный способ введения канифольной эмульсии в основной технологический поток при выпуске высококачественных видов бумаги и картона заключается в том, что сначала частицы дисперсной фазы проклеивающего вещества равномерно распределяют в межволоконном пространстве волокнистой суспензии, а затем в такую массу добавляют электролит [3], после чего ее направляют на сеточный стол бумагоделательной или картоноделательной машины [4]. Несмотря на то, что на предприятиях используется различное оборудование, данный способ сохраняется независимо от получаемых видов бумаги и картона. Оптимальное массовое соотношение клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н и электролита составляет 1,0 : 1,5. При этом значение рН бумажной массы должно находиться в пределах 6,5–7,2, что способствует снижению расходов проклеивающего вещества и электролита [5].

Преимуществом применения высокосмоляной клеевой канифольной композиции ТМАС-3Н по сравнению с традиционно используемым нейтральным клеем марки ТМ является снижение удельных расходных норм электролита в 2 раза при производстве бумаги и в 3,5–3,9 раза при производстве картона, а также повышение степени удержания проклеивающих комплексов в структуре бумаги от 50–53

до 76–86% и в структуре картона от 28–33 до 68–78%

Перспективным направлением повышения эффективности применения аминокрилов смоляных кислот канифоли является созданный на их основе принципиально новый продукт (полиамидная смола), оказывающий на бумажные массы одновременно упрочняющее и гидрофобизирующее действия. Инновационность разработанных технологий получения и применения полиамидной смолы с бифункциональным действием на бумажные массы обусловлена тем, что процессы упрочнения и гидрофобизации носят конкурирующий характер и традиционно для этих целей применяют два функциональных химических вещества: первое – упрочняющее, второе – гидрофобизирующее.

Особенность технологии получения полиамидной смолы на основе аминокрилов смоляных кислот канифоли с бифункциональным действием на бумажные массы базируется на создании водорастворимого полимерного соединения линейного строения, которое имеет в своей структуре аминокриловые группы, способные образовывать водородные связи с гидроксильными группами целлюлозы, и гидрофобные фенантроновые радикалы смоляных кислот, обеспечивающие формирование гидрофобных участков на поверхности волокон. Варьирование соотношения гидрофильных и гидрофобных функциональных групп в структуре полимера позволяет усиливать упрочняющее либо гидрофобизирующее действие на бумажные массы. В соответствии с предложенной концепцией разработана и внедрена технология получения полиамидной смолы «ПроХим DUO». Она представляет собой продукт поликонденсации в расплаве аминокрилов смоляных кислот канифоли, адипиновой кислоты и диэтилентриамина. Повышенная смешиваемость с водой расширяет возможность ее применения в технологии бумаги и картона.

Практическая значимость и экономическая целесообразность получения и применения полиамидной смолы с бифункциональным действием на бумажные массы подтверждена внедрением технологий ее производства в ООО «ПромХимТехнологии» и использования на ведущих бумажных и картонных предприятиях концерна «Беллесбумпром» (филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда» ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои», филиал «Бумажная фабрика «Красная Звезда» ОАО «Светлогорский ЦКК) и других

профильных предприятиях. Установлено, что полиамидная смола «ПроХим DUO» полностью заменяет импортный традиционно применяемый комплекс, включающий упрочняющее вещество (Hi-Cat, Neitrobond WS 13, Floures DS 150, Floures 130, Fennostrenght PA 13) и проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетена (Fennosize KD 225 YP, AKD-KV-150HP, Flousize-200). Выпускаемые

виды бумаги и картона характеризуются улучшенными показателями сопротивления плоскостному сжатию на 9,0–12,6% и разрушающего усилия при сжатии кольца в поперечном направлении на 9% [6], а также отсутствием эффекта «расклейки» при хранении готовой продукции, которая выражается в снижении гидрофобных свойств бумаги и картона при использовании эмульсии АКД и катионного крахмала.

Таким образом, разработанные научно обоснованные технологии получения амидов смоляных кислот канифоли и эффективного применения их в бумажных массах способствуют не только импортозамещению и ресурсосбережению, но и позволяют, во-первых, получать

высококачественные виды бумаги и картона и, во-вторых, повысить их конкурентоспособность и экспортоориентированность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lauzon R. V. New cationic dispersed rosin size – field trials and successes. Proc. TAPPI Engineering and Papermakers Conference. TAPPI Press, Atlanta, 1997, pp. 819–836.

2. Chernaya, N. V. The creation and implementation of the resource-conserving technology of paper and paperboard sizing with hydro-dispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles / N. V. Chernaya, V. L. Fleisher, N. V. Zholnerovich // Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Applied ecology. Urbanistics, 2017, vol. 2, no 2, pp. 87–101.

3. Черная, Н. В. Технология производства бумаги и картона: учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология переработки древесины» / Н. В. Черная, В. Л. Колесников, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2013. – 435 с.

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

5. Черная, Н. В. Промышленные испытания разработанной технологии проклейки бумаги и картона в нейтральной среде / Н. В. Черная [и др.] // Материалы, технологии, инструменты. – 2005. – Т. 10, № 4. – С. 63–66.

6. Флейшер, В. Л. Импортзамещающая технология получения и применения полиамидной смолы с гидрофобизирующим и упрочняющим действием на бумагу и картон / В. Л. Флейшер [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 72–83.

Е.П. Шишаков, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.;
Д.В. Куземкин, канд. техн. наук, доц.;
А.И. Юсевич, канд. техн. наук, зав. кафедрой ХПД
(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВИДЫ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

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). В 2020 году в Республике Беларусь было произведено 1300 тыс. м³ ДСП и 300 тыс. м³ фанеры. При их производстве использовано 125 тыс. тонн клеящих смол, в том числе около 100 тыс. тонн карбамидоформальдегидных и 10 тыс. тонн меламиноформальдегидных смол.

При использовании карбамидо- и меламиноформальдегидных смол произведенная продукция всегда содержит определенное количество свободного формальдегида – высокотоксичного соединения 1 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. Кроме того, использование новых видов клеящих смол с пониженным содержанием формальдегида привело к резкому (в 3–5 раз) снижению прочности плитных материалов, что было отражено в новом ГОСТ Р 53208 на древесностружечные плиты и пластики. Если раньше мебель, изготовленная из ДСП с классом эмиссии формальдегида Е2 (до 30 мг на 100г изделия), служила 30–50 лет, то сейчас уже через 3–5 лет начинается её деформация и разрушение. Таким образом, затрачиваются значительные сырьевые и материальные ресурсы на производство недолговечной продукции и её последующую утилизацию.

В основе синтеза карбамидо- и меламинформальдегидных 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. Схема образования метилольных производных карбамида приведена на рисунке 1.

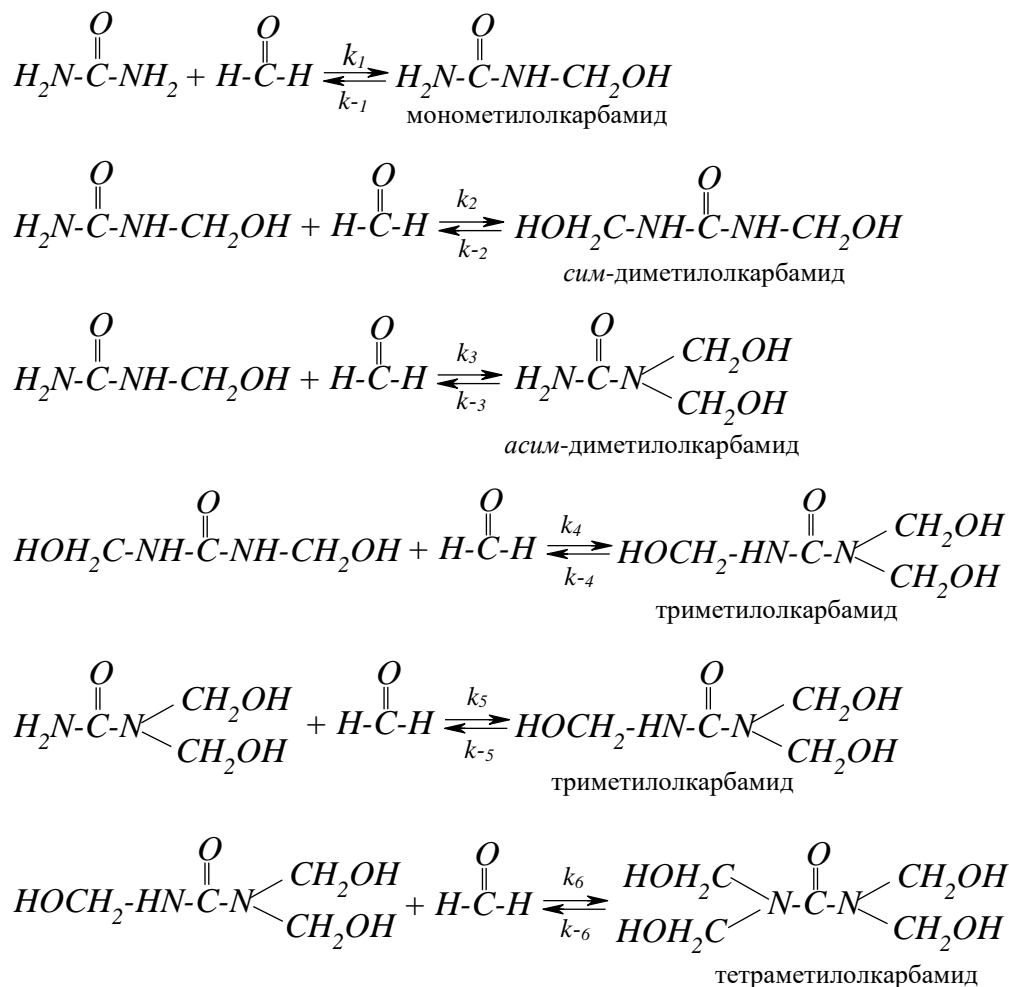


Рисунок 1 – Схема образования метилольных производных карбамида

Все приведенные реакции являются обратимыми и имеют константы реакций от 20 до 1000 с⁻¹. 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 меламинаформальдегидных 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 меламинаформальдегидных 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.

В определенной степени указанная проблема может быть решена при использовании полиуретановых связующих. Однако эти связующие дороги и дефицитны. Кроме того, при производстве этих связующих используются изоцианаты – дурнопахнущие и высокотоксичные вещества 1 класса опасности.

Аналогичные проблемы наблюдаются в технологии бумаги и картона, где также используются упрочняющие добавки на основе карбамидо- и меламинаформальдегидных смол.

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 малолетучим, 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.

Второй основной компонент для получения карбамидоглиоксальных связующих – карбамид производится в Республике Беларусь (ОАО «Азот» г. Гродно) в больших объемах. Получение новых продуктов на основе карбамидоглиоксальных олигомеров представляет научный и практический интерес в области развития лесохимии и деревообработки. Образование карбамидоглиоксальных олигомеров и полимеров происходит по следующей схеме.

На начальном этапе происходит конденсация глиоксаля с карбамидом с образованием моно и диглиоксалевого производного (рисунк 2).

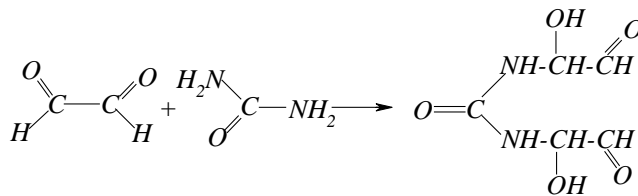


Рисунок 2 – Реакция конденсации глиоксаля с карбамидом

При последующем подщелачивании реакционного раствора и доведении рН раствора до 8–10 происходит поликонденсация первичного продукта конденсации. Подщелачивание способствует активации продуктов конденсации глиоксаля с карбамидом, при этом образуются линейные олигомеры, предположительно следующего строения (рисунок 3).

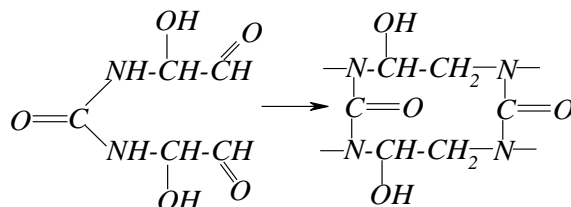


Рисунок 3 – Образование линейных олигомеров

При последующем подкислении реакционной смеси минеральными или органическими кислотами, а также латентными катализаторами сетчатые полимеры претерпевают пространственную сшивку.

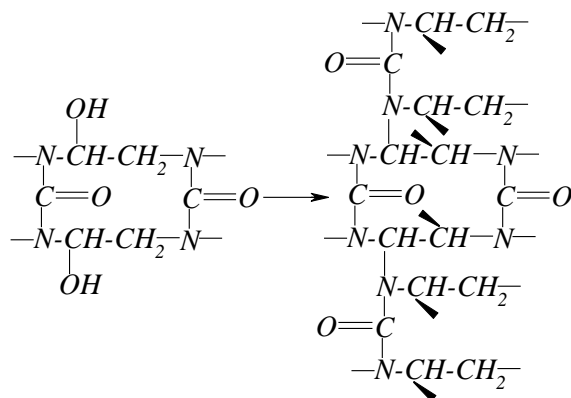


Рисунок 4 – Образование пространственной сшивки олигомеров

Одновременно с образованием сетчатых полимеров возможно образование линейных олигомеров (рисунок 5).

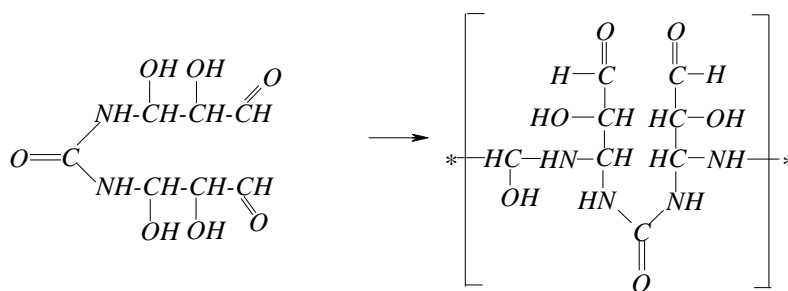


Рисунок 5 – Поликонденсация продуктов конденсации с образованием линейных олигомеров

Приведенные схемы синтеза являются общими схемами, составленными на основании химических свойств веществ и предполагаемых условий синтеза. В настоящее время проводятся совместные работы на кафедрах химической переработки древесины и нефтегазопереработки и нефтехимии по разработке технологических режимов синтеза и использования новых видов экологически безопасных связующих. Получены предварительные положительные результаты. Эти исследования продолжаются и их результаты будут сообщены позже.

Наряду с карбамидоглиоксальевыми олигомерами несомненный интерес представляют диановые олигомеры – продукты конденсации диана (дифенилолпропана) и формальдегида или глиоксаля. В отличие от карбамидоформальдегидных олигомеров реакция конденсации диана, как представителя фенола, является необратимой. По этой причине продукты конденсации не подвергаются гидролизу, то есть не выделяют формальдегид и другие мономеры в процессе эксплуатации изделий. Диановые олигомеры можно модифицировать путем проведения совместной конденсации диана с меламином, карбамидом, диэтаноламином, диэтанолтриамином, этаноламином, фурфуроловым спиртом и другими мономерами. В результате синтеза образуется широкая гамма веществ с разнообразными свойствами: неограниченной растворимостью в воде, низкой вязкостью, влагопрочностью в холодной и горячей воде, высокой когезионной прочностью и весьма высокой адгезией к стеклу, древесине, бумаге, резине и другим материалам. На основе указанных олигомеров можно производить влагостойкую фанеру, древесные плиты, влагопрочную бумагу, различные виды упаковочных материалов. Низкое содержание азота в смоле, высокая адгезия к кварцевому песку, а также способность отверждаться при комнатной температуре делает пригодным диановые и дианфурановые смолы в качестве связующих в литейном производстве.

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

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОВЫШЕНИЯ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

В технологии клееных видов бумаги и картона широко применяются канифольные эмульсии, представляющие собой дисперсные системы и предназначенные для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных). Канифольные эмульсии содержат 2–5% сухих веществ. Дисперсной фазой являются частицы смоляных кислот (немодифицированных и модифицированных), а дисперсионной средой – вода. Основным недостатком используемых канифольных эмульсий является ограниченный срок их хранения (не более 10 ч). Это связано с их невысокой агрегативной устойчивостью из-за укрупнения частиц дисперсной фазы. По этой причине приготовленные канифольные эмульсии целесообразно использовать при минимальном сроке их хранения, что создает определенные технологические трудности.

На бумажных и картонных предприятиях канифольные эмульсии получают разбавлением водой пастообразных канифольных продуктов (содержат $70 \pm 3\%$ сухих веществ), производство которых организовано на лесохимических предприятиях. Срок хранения таких продуктов является ограниченным и, как правило, не превышает 6 мес.

Особенностью физико-химических свойств канифольных эмульсий является то, что частицы дисперсной фазы содержат немодифицированные или модифицированные смоляные кислоты. Их качественный и количественный состав зависит не только от вида используемой канифоли (талловой, живичной или экстракционной), но и от технологических режимов получения пастообразных канифольных продуктов. К основным компонентам канифоли относятся смоляные кислоты (10–12 видов в зависимости от вида канифоли); они имеют общую структурную формулу $C_{19}H_{29}COOH$ и отличающиеся расположением сопряженных двойных связей. Для большинства потребителей, включая целлюлозно-бумажную промышленность, неприемлемыми являются такие свойства канифоли, как низкая температура размягчения ($55–70^{\circ}C$), высокое кислотное число (160–174 мг КОН/г), недостаточные влагоустойчивость и мягкость, а также склонность к кристаллизации. Особое значение имеет склонность смоляных кислот к окислению в присут-

ствии кислорода воздуха. Степень их окисления существенно влияет на агрегативную устойчивость канифольных эмульсий.

Технология получения пастообразных канифольных продуктов основана на осуществлении процессов, последовательно протекающих с частицами дисперсной фазы и позволяющих придать целевому продукту необходимые физико-химические и проклеивающие свойства. Все эти процессы протекают в реакторах (одном или нескольких) в зависимости от технологии получения целевого продукта. Реакторы изготавливают из легированной стали, содержащей катионы металлов переменной валентности (железа, кобальта, марганца, хрома и никеля). Особое значение имеют катионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} . Продолжительность каждой стадии находится в диапазоне от 1 до 3 ч, что в совокупности, когда последовательно проводят несколько процессов (сначала плавление канифоли, а затем модифицирование, нейтрализация и стабилизация частиц дисперсной фазы), приводит к тому, что общая продолжительность получения целевого продукта может достигать 5–8 ч и более. Следует отметить, что продолжительность каждой стадии, как правило, регламентируется. Однако на практике часто продолжительность нахождения реакционной смеси в конкретном производственном оборудовании (реакторе) превышает установленные нормы на 0,2–1,0 ч. Следствием этого является увеличение общей продолжительности получения пастообразных канифольных продуктов от 5–8 до 10 ч и более.

Нежелательные окислительные процессы усиливаются, во-первых, при увеличении срока хранения канифоли и, во-вторых, при термическом воздействии на нее в реакторе, когда происходят процессы модифицирования, стабилизации и нейтрализации ее смоляных кислот. Поэтому для снижения отрицательного влияния катионов металлов переменной валентности Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} на физико-химические свойства получаемого продукта необходимо, по нашему мнению, обращать особое внимание на продолжительность каждой стадии.

В настоящее время в научной и технической литературе отсутствует информация о влиянии процесса термоокислительной деструкции смоляных кислот, протекающего в присутствии кислорода воздуха, на физико-химические свойства образующихся продуктов и их групповой состав. Это не позволяет оценить влияние окисленных смоляных кислот на агрегативную устойчивость канифольных эмульсий, используемых для гидрофобизации бумаги и картона.

Поэтому научный и практический интерес представляет информация о влиянии катионов металлов переменной валентности Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} на динамику накопления окисленных смоляных

ксилот при термоокислительном воздействии на канифоль в течение 1–10 ч. Отсутствие этой информации обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – разработка практических рекомендаций по повышению агрегативной устойчивости канифольных эмульсий на основе установления закономерностей влияния условий протекающего процесса термоокислительного воздействия на смоляные кислоты канифоли в присутствии катионов металлов переменной валентности Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} .

Для изучения физико-химических свойств окисленной канифоли использовали соответствующие стандартные методики. Свойства исследуемых образцов канифоли характеризовали такими показателями, как кислотное и йодное числа, цветность и содержание окисленных веществ. Для установления структуры окисленных смоляных кислот использовали ИК-спектроскопию. ИК-спектры исходных и полученных образцов окисленной канифоли записывали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nexus» в таблетках с KBr в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией в области поглощения от 800 до 3000 см^{-1} . Определение содержания окисленных веществ канифоли основано на их способности не растворяться в петролейном эфире и легких фракциях бензина. Цветность образцов окисленной канифоли определяли по ГОСТ 19113-84. Для определения содержания окисленных веществ канифоли нашли распространение два способа: способ Швальбе и способ, заимствованный из практики определения окисленных веществ в талловом масле и обычно применяемый при групповом анализе канифоли. В настоящей работе при разработке методики выделения окисленных веществ смоляных кислот канифоли был использован первый способ с внесением необходимых дополнений, что связано со специфическими особенностями проводимых соединений и условиями их получения. Исследуемые образцы исходной и окисленной канифоли использовали для получения из них 2%-ных эмульсий по стандартной методике. Разработанная методика проведения глубокой термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли основывалась на том, что сначала в фарфоровый тигель объемом 100 см^3 помещали навеску исследуемой канифоли (10–15 г), после чего его помещали в муфельную печь, нагретую до температуры 300°C, и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. После окончания выдержки тигель с навеской охлаждали и помещали в эксикатор для проведения дальнейших исследований. По этой же методике при заданной температуре 300°C проводили термическое воздействие на образцы канифоли; продолжительность нагрева (τ) увеличивали от 1 до 10 ч. Потеря массы исследуемых образцов канифоли сви-

детельствовала о глубокой деструкции (разложении) ее смоляных кислот. Установлено, что термическое воздействие на канифоль при температуре 300°C в течение 1–5 ч приводит к потере ее массы от 14,06 до 42,60%. Дальнейшее повышение τ от 5 до 10 ч сопровождается дальнейшей потерей массы канифоли. Это связано с тем, что в данных условиях происходит деструкция смоляных кислот канифоли, что приводит к разложению структуры ее молекул под воздействием высокой температуры и кислорода воздуха, сопровождающееся декарбонизацией и дегидратацией смоляных кислот канифоли.

Получено (см. рисунок 1), что йодное число канифоли зависит от продолжительности термоокислительного воздействия (τ , ч) и вида присутствующих катионов Fe^{2+} (кривая 1), Co^{2+} (кривая 2), Mn^{2+} (кривая 3), Cr^{3+} (кривая 4) и Ni^{2+} (кривая 5).

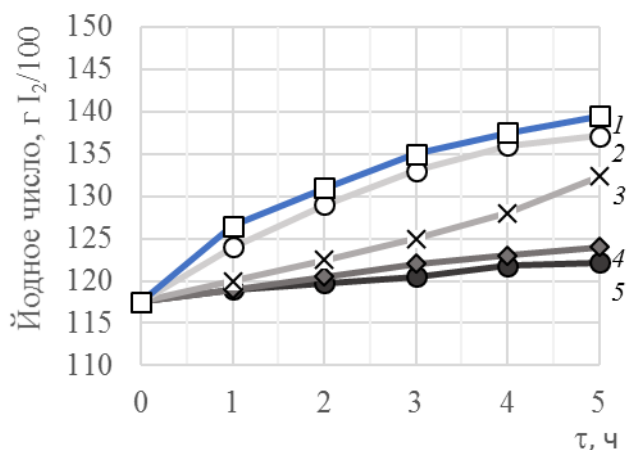


Рисунок 1 – Изменение йодного числа образцов канифоли в зависимости от продолжительности термоокислительного воздействия (τ , ч) на них и присутствия катионов Fe^{2+} (кривая 1), Co^{2+} (кривая 2), Mn^{2+} (кривая 3), Cr^{3+} (кривая 4) и Ni^{2+} (кривая 5)

Установлено, что присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности способствует интенсификации процесса окисления смоляных кислот канифоли. Это можно объяснить следующим образом.

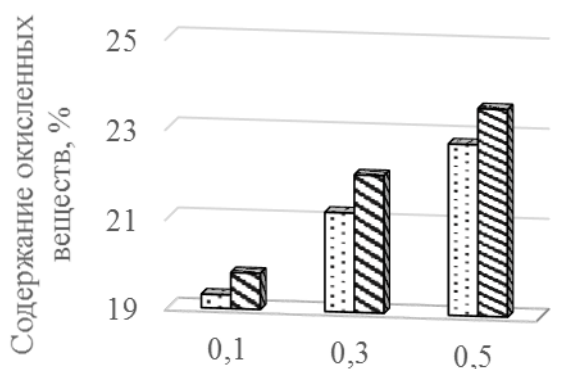
Во-первых, присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , обладающих каталитической активностью, приводит к возрастанию скорости всех протекающих процессов, а

именно процессов окисления, приводящих к образованию оксикислот преимущественно высокой степени окисления.

Во-вторых, по нашим предположениям, присутствие катионов металлов переменной валентности в реакционной смеси процесса окисления смоляных кислот канифоли может несколько изменить механизм образования оксикислот в сторону образования окисленных веществ с большим количеством двойных связей, чем в исходных смоляных кислотах. Об этом свидетельствует возрастание показателей йодного числа полученных продуктов окисления в сравнении с исходным (рисунок 1).

Следует отметить, что увеличение концентрации катионов металлов переменной валентности (на примере катиона Co^{2+}) в реакци-

онной смеси способствует повышению скорости образования окисленных смоляных кислот (рисунок 2).



- ▣ продолжительность нагрева - 5 часов
- ▤ продолжительность нагрева - 10 часов

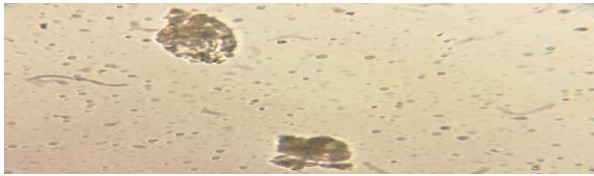
Рисунок 2 – Содержание окисленных веществ в канифоли при увеличении концентрации катиона Co^{2+} от 0,1 до 0,5 мас. % и продолжительности нагрева от 5 до 10 ч

Из рисунка 2 видно, что увеличение продолжительности процесса термоокисления от 5 до 10 ч влияет на содержание окисленных веществ в канифоли. Последние представляют собой оксикислоты. Их содержание дополнительно увеличивается от 19,96 до 23,53% при повышении концентрации катиона Co^{2+} от 0,1 до 0,5%.

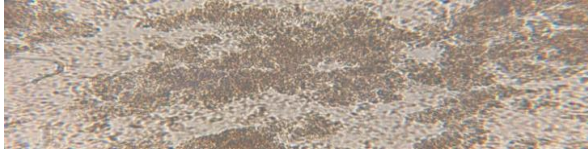
На рисунке 3 представлены микрофотографии дисперсных систем, полученных из пастообразного канифольного про-

дукта, содержащего окисленные смоляные кислоты в количестве 23,53% в зависимости от продолжительности их хранения, ч: 1 (а), 5 (б) и 10 (в). Агрегированию частиц дисперсной фазы способствовал процесс термоокисления (рисунок 2), протекающий в присутствии катиона Co^{2+} (концентрация составляла 0,5% в течение 10 ч. Следует отметить, что исходные частицы дисперсной фазы в свежеприготовленной канифольной эмульсии имеют размер 200–220 мкм. Анализ микрофотографий (рисунок 3) свидетельствует о том, что образовавшиеся оксикислоты существенно влияют на агрегативную устойчивость канифольных эмульсии.

Через 1 ч хранения канифольной эмульсии (рисунок 3, а) начинает происходить процесс агрегирования частиц дисперсной фазы: часть частиц (80–90%) сохраняет исходную дисперсность, а другая часть (10–20%) начинает коагулировать (объединяться в агломераты размером 1500–3000 мкм). Через 5 ч хранения канифольной эмульсии (рисунок 3, б) большая часть (70–80%) частиц дисперсной фазы формируются в более крупные агломераты (их размер достигает превышает 1000 мкм и 2000–4000 мкм) и только незначительная часть частиц (20–30%) сохраняет свои первоначальные размеры. Через 10 ч хранения канифольной эмульсии (рисунок 3, в) процесс агрегирования частиц практически завершается полностью. Об этом свидетельствует присутствие в дисперсной системе укрупненных агломератов,



a



б



в

Рисунок 3 Микрофотографии дисперсных систем (увеличение $\times 40$) в зависимости от продолжительности их хранения, ч: 1 (*a*), 5 (*б*) и 10 (*в*)

размер которых превышает 4000 мкм и возрастает до 6000–10000 мкм). Сопоставительный анализ микрофотографий (рисунок 3), полученных при увеличении времени хранения канифольной эмульсии от 1 до 10 ч, позволяет сделать важный вывод о том, что для повышения стабильности канифольных эмульсий необходимо минимизировать продолжительность нахождения канифольного продукта в реакторе, изготовленном из леги рованной стали, для сокращения

продолжительности контакта реакционной смеси со стенками оборудования.

Установлено, что катионы металлов переменной валентности (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+}), инициирующие процесс окисления смоляных кислот, приводят к дестабилизации канифольных эмульсий и, следовательно, к снижению их агрегативной устойчивости.

Разработанный способ повышения агрегативной устойчивости канифольных эмульсий основан на выполнении двух основных условий:

- 1) снижение содержания окисленных смоляных кислот в исходном пастообразном канифольном продукте;
- 2) сокращение продолжительности нахождения канифольного продукта в реакторе, изготовленном из легированной стали.

Таким образом, катионы металлов переменной валентности (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+}), попадающие в реакционную смесь из легированной стали реактора, обладают каталитической активностью, что приводит к возрастанию скорости процесса окисления, приводящих к нежелательному образованию оксикислот преимущественно высокой степени окисления. Повышению агрегативной устойчивости и стабильности канифольных эмульсий способствует снижение содержания оксикислот в пастообразном продукте, что обеспечивается сокращением (минимизацией) продолжительности нахождения его в реакторе, когда осуществляются сначала процессы плавления и модифицирования канифоли, а затем нейтрализации и стабилизации.

М.А. Зильберглейт, д-р хим. наук, проф.;
А.М. Фадеева, студ.; Д.А. Грибовский, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ рН-МЕТРИЧЕСКИХ ШКАЛ

В настоящее время цветометрический анализ начал применяться в различных областях аналитической химии.

При проведении микроанализа, часто возникает необходимость оперативного определения рН в растворах, которые имеют малые объемы. Как правило, для этой цели используют рН-метрическую индикаторную бумагу. Известны различные варианты исполнения таких бумаг от фирм Jonhson, GuoQi Pneumatic Store, ООО «Энергохимия плюс», Scan.

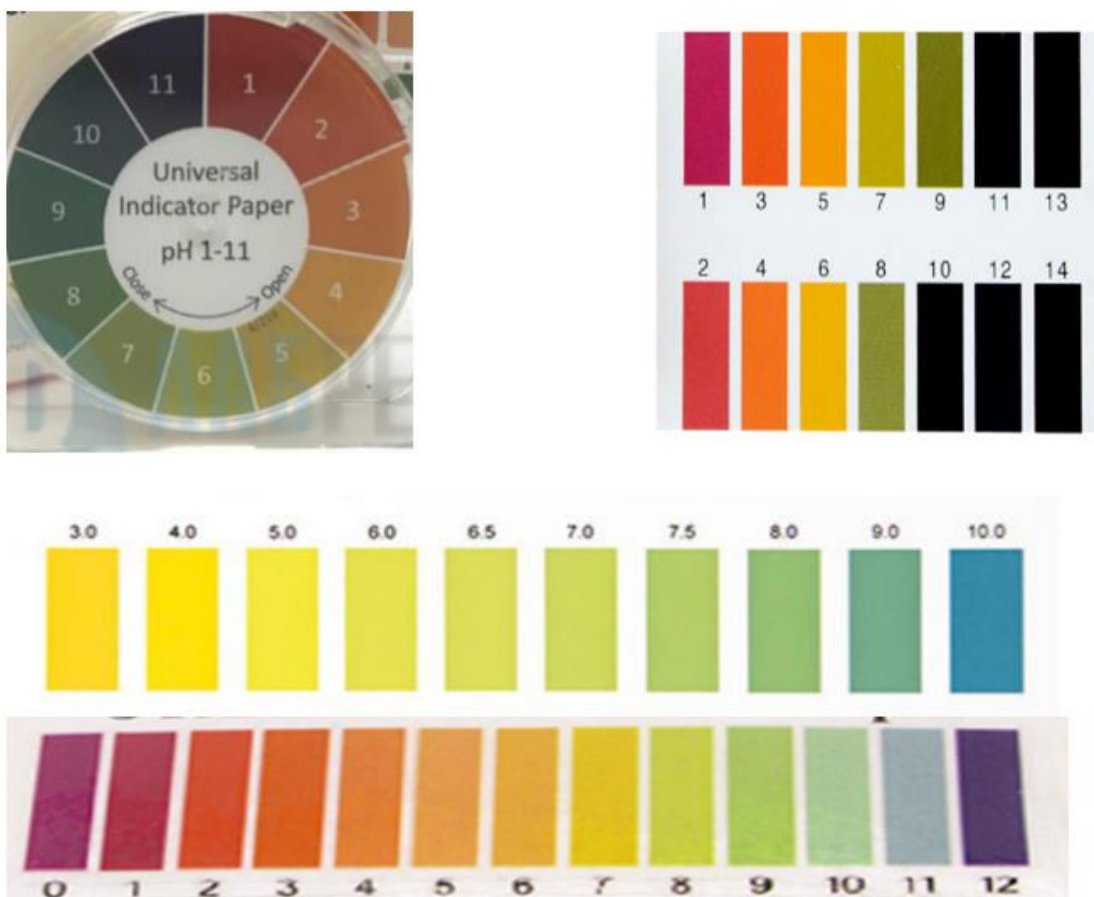


Рисунок 1 – Образцы бумаг фирм Jonhson, GuoQi Pneumatic Store, ООО «Энергохимия плюс», Scan. для определения рН

Однако такой метод анализа характеризуется низкой точностью из-за широкого шага измерения рН, а также характеризуется высокой субъективностью.

Целью настоящей работы является поиск связи между цветометрическими показателями, упомянутых выше индикаторных бумаг и значениями рН, напечатанных на футляре упаковки. В том случае, если будет получена высокая корреляция между этими характеристиками, то возможна разработка точного метода количественной оценки рН по цветному изображению.

В качестве цветометрических систем, используемых для анализа связи между цветом изображения для шкалы рН и величиной рН, была дана соответствующая оценка, выполненная в системах RGB, HSB, LAB, CMYK.

Модели RGB, CMYK и HSB являются аппаратно зависимыми. Они могут быть приведены к аппаратно независимым моделям (XYZ, CIE Lab, CIE Luv), которые наилучшим образом отражают механизмы зрительного восприятия цвета. Однако цветовые пространства в них рассчитываются относительно определенного значения точки белого (эталонная точка белого, по которой осуществляется нормирование яркости в цветовых каналах).

Цветовая модель CMYK представляет собой субтрактивную (вычитающую) схему формирования цвета и используется главным образом в полиграфии при цветной триадной печати. Модель CMYK работает путем полного или частичного вычитания цветов на обычно белом фоне (вычитанием определенных цветовых волн). Фактически, цифры CMYK являются лишь набором аппаратных данных и не определяют цвет однозначно. Модель HSB является нелинейным преобразованием модели RGB. С целью получения кода цвета, не зависящего от устройства, используется модель Lab.

Анализ связи проводился с использованием регрессионных уравнений первого и второго порядка и коэффициента корреляции между опытными и рассчитанными данными.

Как следует из полученных данных, существует высокая корреляционная зависимость между значениями рН и цветометрическими характеристиками, выраженных уравнениями второго порядка. Коэффициент корреляции составляет значение выше 0,99. Выбор цветовой системы, как правило, значения не имеет.

Таким образом, показано, что описанный выше подход имеет высокую эффективность для модели «Цвет шкалы рН-значение рН», что в свою очередь позволяет надеяться на возможность практического использования данного приема в практических целях.

М.А. Зильберглейт д-р хим. наук, проф.;
 Д.В. Бохан, студ.; А.О. Жуковская, студ.;
 Е.В. Габалов, канд. техн. наук, ст. преп.
 (БГТУ, Минск)

ОЦЕНКА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

Лигносультфонаты технические жидкие и порошкообразные – побочный продукт переработки древесины. Технические лигносультфонаты представляют собой смесь солей лигносультфоновых кислот (с примесью редуцирующих и минеральных веществ), получаемых из щелоков сульфитной варки целлюлозы.

Несмотря на то, что доля сульфитной целлюлозы в производстве на повышается прогноз роста выпуска лигносультфонатов положительный (рисунок 1).

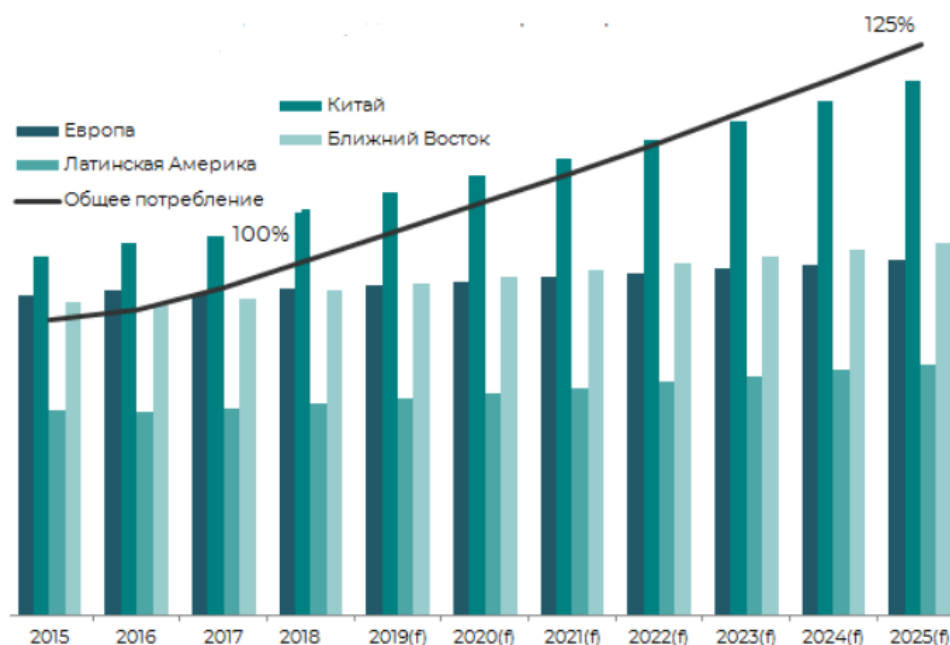


Рисунок 1 - Прогнозная динамика рынка лигносультфонатов по данным Megaresearch

Известны многочисленные применения лигносультфонатов: например, в качестве гидрофилизующих пластификаторов, при производстве бетона и сухих строительных смесей, в производстве теплоизоляционных и отделочных плит (древесно-стружечных, древесноволокнистых и минераловатных) в качестве упрочняющей добавки, в качестве корректирующей добавки в производстве керамзитового

гравия, в нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности при бурении нефтяных и газовых скважин лигносульфонаты используются как реагент для регулирования основных параметров буровых растворов, в горнодобывающей промышленности технические лигносульфонаты применяются в качестве флотореагента, в качестве связующего материала для формовочных и стержневых смесей в литейном производстве. В производстве пестицидов и протравителей семян – как диспергатор и стабилизатор суспензий в производстве химических средств защиты растений.

Способность лигносульфонатов (ЛС) связывать ионы некоторых металлов, чаще всего хрома и железа известны достаточно давно. Механизм образования такого рода соединений не исследован и без всяких объяснений принимается допущение об образовании комплексных соединений между ЛС и ионами металлов. Небольшое число работ, в которых авторы пытаются объяснить включение в состав ЛС ионов металлов, на наш взгляд, являются совершенно неубедительными, т. к. все они основаны на потенциометрических исследованиях, в которых ход кривых потенциометрического титрования интерпретируются произвольным образом. Не в последнюю очередь, это связано с полимерным характером молекулы ЛС, а также наличием в макромолекуле лигносульфоната сульфогрупп, фенольных, спиртовых, карбонильных групп, что вероятно приводит к ступенчатому характеру взаимодействия катион металла-лиганд.

Процесс возможного комплексообразования в системе ЛС-катион металла-микроэлемента имеет практический интерес, т. к. комплексообразующая способность дешевых лигносульфонатов может быть с успехом использована в сельском хозяйстве в качестве носителя биогенных элементов, что обеспечит их пролонгированное действие.

Проведенное нами исследование, основанное на методах осаждения, не вступившего в состав комплекса катиона металла, кондуктометрии, потенциометрии, спектрофотометрии, цветометрии, оптической отражательной денситометрии, рефрактометрии, свидетельствует в пользу того, что водные растворы технических лигносульфонатов производства Сясьского и Выборгского предприятий образуют комплексные соединения с ионами меди, цинка, трехвалентного железа. Показано, что поглощение ионов трехвалентного железа ЛС проявляется в меньшей степени.

М.В. Андрюхова, канд. техн. наук, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ПОКАЗАТЕЛИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ЛЬНЯНОГО МАСЛА

В настоящее время наблюдается рост интереса к пищевому льняному маслу со стороны не только физиологов и диетологов, разрабатывающих концепцию рационального питания, но и всего населения в целом. Повышенный интерес обусловлен, прежде всего, содержанием в льняном масле полиненасыщенных жирных кислот до 80 % от общего содержания жирных кислот, а именно α -линоленовой и линолевой, не синтезируемых в организме человека. Кроме богатого жирнокислотного состава льняное масло содержит токоферолы, каротиноиды, фитостеролы, коэнзимы Q, макро- и микроэлементы, что в совокупности и определяет его функциональность.

В то же время высокое содержание полиненасыщенных жирных кислот в льняном масле способствует его быстрому окислению (полимеризации) в присутствии кислорода воздуха по сравнению с другими растительными маслами, в связи с чем срок хранения пищевого льняного масла составляет 3–6 мес. Окисление масла приводит к накоплению в нем низкомолекулярных соединений (пероксидов, альдегидов, свободных жирных кислот, кетонов и др.), что ведет к резкому ухудшению вкусовых свойств льняного масла и его порче.

Стоит отметить, что ультрафиолетовые лучи ускоряют процесс окисления полиненасыщенных жирных кислот, а повышенная температура, особенно в интервале 40–45 °С, резко увеличивает скорость образования и распада гидроперекисей.

Поэтому проблема увеличения срока годности пищевого льняного масла и, соответственно, сохранения его пищевой ценности является актуальной.

Для повышения стойкости масел к окислению существует ряд технологических решений, а именно:

- защита масел инертными газами от контакта с кислородом в процессе их получения и хранения;
- введение в масла ингибиторов окисления – природных или синтетических антиоксидантов;
- устранение доступа воздуха и металлов переменной валентности при контакте с растительными маслами;
- создание масел-смесей с заданным жирнокислотным составом,

а также масел, обогащенных растительными экстрактами, обладающими антиоксидантными свойствами [1].

Введение в льняное масло ингибиторов окисления – природных или синтетических антиоксидантов – является наиболее эффективным и доступным способом стабилизации масла при хранении, однако при этом необходимо учитывать и собственную защиту масла (токоферолы, каротиноиды (основной – лютеин), коэнзимы Q, фитостеролы, фосфолипиды [2]).

Для оценки эффективности ингибиторов окисления необходимо, во-первых, знать, какие процессы, протекают в масле при его хранении, и, во-вторых, осуществлять контроль качества масла посредством мониторинга соответствующих показателей, значения которых должны соответствовать требованиям технических нормативных правовых актов.

Порча жиров обусловлена гидролитическими или окислительными процессами (окисление, прогоркание, осаливание, высыхание) либо их сочетанием.

Гидролиз жиров ведет к накоплению свободных жирных кислот, что выражается ростом кислотного числа. С накоплением низкомолекулярных кислот (масляной, валериановой, капроновой) и их последующим высвобождением появляются неприятные специфические вкус и запах.

Окисление жиров развивается так, что молекулы кислорода присоединяются к свободным углеводородным радикалам и при этом образуются свободные радикалы, являющиеся источником образования спиртов, кетонов, альдегидов и т. д. [3].

Определение показателей, характеризующих гидролитические и окислительные процессы, – кислотного, перекисного, анизидинового, ТОТОХ (ГОСТ 18848–2019) и тиобарбитурового чисел – позволяет контролировать качество масел и степень их окисления.

Кислотное число – это основной показатель качества масел и жиров, так как характеризует степень гидролиза липидов, поскольку в природных маслах и жирах количество свободных кислот незначительно.

Количество перекисей и гидроперекисей характеризует *перекисное число* и показывает, какое количество активного кислорода вступило в реакцию окисления жирных кислот.

Анизидиновое число – это мера концентрации вторичных продуктов окисления, содержащихся в масле.

Тиобарбитуровое число растительных масел – условная величина, характеризующая содержание в растительном масле диальдеги-

дов, определяемая по цвету продуктов взаимодействия альдегидных групп с 2-тиобарбитуровой кислотой [4]. Именно тиобарбитуровое число считается хорошим индикатором прогорклости растительных масел.

Число TOTOX (TOTal OXidation) – общая окисленность растительного масла, равная сумме значения анизидинового числа и удвоенного значения перекисного числа, выраженная в условных единицах (согласно ГОСТ 18848–2019). Этот показатель характеризует «общее окисление жира» и был введен в целях недопущения присутствия обоих продуктов окисления (первичных и вторичных) в максимальных концентрациях.

Устойчивость масел к окислению характеризует также *индукционный период* – время, необходимое для достижения критической точки окисления, соответствующей резкому ускорению этого процесса.

Таким образом, определение и анализ вышеперечисленных показателей позволит оценить эффективность действия антиоксидантов, используемых для оксидостабилизации льняного масла. Однако кроме физико-химических показателей следует учитывать и органолептические показатели льняного масла (вкус, цвет, запах), при несоответствии которых требуемым нормам, оно не может быть использовано для пищевых целей.

ЛИТЕРАТУРА

1 Повышение стойкости растительных масел к окислению / Бутова С. В. [и др.] // Производство и переработка сельскохозяйственной продукции: менеджмент качества и безопасности: материалы междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 25-летию фак. технологии и товароведения ВГА им. Императора Петра I, Воронеж, 7–9 ноября 2018 г. / Воронежск. гос. аграрн. ун-т имени императора Петра I; редкол.: Н. И. Бухтояров [и др.]. – Воронеж, 2018. – Ч. 1. – С. 175–180.

2 Сосновская, А. А. Биологически активные добавки на основе льняного масла / А. А. Сосновская, И. П. Едимечева, О. И. Шадыро // Материалы XV Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в пищевой промышленности», Минск, 5–6 октября 2016 г. – Минск: ИВЦ Минфина. – 2016. – С. 92–95.

3 Химия жиров: тексты лекций для студентов специальности «Биотехнология» специализации «Технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов» / Р. М. Маркевич, Ж. В. Бондаренко. – Минск: БГТУ, 2011. – 218 с.

4 Sreejayan, N. Curcuminoids as potent inhibitors of lipid peroxidation / Sreejayan, N., Rao, M. N. A. // J. Pharm. Pharmacol. – 1994. – Vol. 46 (12). – P. 1013–1016.

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

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Смоляные кислоты, присутствующие в канифольных эмульсиях, широко применяют в целлюлозно-бумажной промышленности для гидрофобизации бумаги и картона. Смоляные кислоты являются основными компонентами канифоли (талловой, живичной и экстракционной) и отличаются расположением сопряженных двойных связей. Поэтому существующие в разных видах канифоли 10–12 видов смоляных кислот имеют общую структурную формулу $C_{19}H_{29}COOH$. Их вид и содержание соответствуют немодифицированным и модифицированным смоляным кислотам. Отличие состоит в том, что, во-первых, в структуре немодифицированных смоляных кислот присутствует одна карбоксильная группа, а модифицированные – две или три карбоксильные группы благодаря использованию модифицирующего вещества и, во-вторых, их нейтрализация (полная или частичная) позволяет изменять физико-химические свойства канифольных продуктов и полученных на их основе канифольных эмульсий. Полностью нейтрализованные смоляные кислоты участвуют в процессе гидрофобизации бумаги и картона, когда бумажная имеет рН 4,8–5,2, а частично нейтрализованные смоляные кислоты применяют для проклейки бумажной массы при значениях рН 6,5–7,2.

Канифольные эмульсии представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы смоляных кислот (немодифицированных или модифицированных), а дисперсионной средой – вода. Такие эмульсии получают на бумажных и картонных предприятиях непосредственно перед их использованием. Для этого товарные пастообразные канифольные продукты, полученные на лесохимических предприятиях и содержащие сухие вещества (СВ) в количестве $70 \pm 3\%$, смешивают с водой сначала до $СВ = 11 \pm 1\%$ (первая стадия), а затем – до $СВ = 3 \pm 1\%$ (вторая стадия). Необходимость осуществления двухстадийного разведения водой пастообразных продуктов обусловлено невысокой агрегативной устойчивостью получаемых канифольных эмульсий. Срок их хранения в аккумуляирующих емкостях сокращается от 12 до 4 ч (в 3 раза) при снижении СВ от 11 ± 1 до

3±1%, которое происходит после осуществления первой и второй стадий разведения соответственно.

Практический опыт работы бумажных и картонных предприятий свидетельствует о том, что срок хранения канифольных эмульсий существенно зависит от партий товарных продуктов, приобретенных у Поставщиков – лесохимических предприятий. Иногда он сокращается в 1,3–1,5 раза из-за нежелательного ухудшения стабильности канифольных эмульсий. Следствием этого является, во-первых, необходимость повышения периодичности приготовления партий канифольных эмульсий с рабочими концентрациями СВ = 11±1% на первой стадии разведения и СВ = 3±1% на второй стадии разведения и, во-вторых, сокращение времени их хранения.

Одной из основных причин ухудшения стабильности канифольных эмульсий является, по нашему мнению, частичное (или полное) изменение структуры смоляных кислот из-за процесса их термоокислительной деструкции, протекающего в реакторах при синтезе пастообразных продуктов (СВ = 70±3%). Этот нежелательный процесс усиливают незначительные отклонения технологических параметров, к числу которых относятся температура протекающего синтеза, соотношение компонентов и продолжительность их химического взаимодействия. Поэтому протекающие процессы плавления и модифицирования смоляных кислот, нейтрализации их карбоксильных групп и стабилизации присутствующих частиц дисперсной фазы оказывают существенное влияние на физико-химические свойства товарных пастообразных канифольных продуктов в целом и получаемых на их основе канифольных эмульсий в частности. Нежелательному изменению структуры смоляных кислот способствуют, по нашему мнению, сопутствующие факторы, когда в реакторе, изготовленном из легированной стали, в присутствии кислорода воздуха получают товарный продукт при различных температурах (150–250°C). Присутствующий в реакционной смеси кислород воздуха и попадающие в нее из корпуса реактора катионы металлов переменной валентности (кобальт Co^{2+} , железо Fe^{2+} , никель Ni^{2+} , марганец Mn^{2+} и хром Cr^{3+}) оказывают, по нашему мнению, влияние на структуру смоляных кислот и, как правило, на стабильность канифольных эмульсий.

В настоящее время в научной и технической литературе отсутствует информация о влиянии процесса термоокислительной деструкции смоляных кислот, протекающего в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и Cr^{3+}), на динамику накопления окисленных смоляных кислот в пастообразном продукте, кислотное число окисленной канифоли и интенсивность ее окраски, а также на стабильность канифольных эмульсий. Это

не позволяет оценить влияние окисленных смоляных кислот на стабильность

канифольных эмульсий и, следовательно, на процесс гидрофобизации бумаги и картона. Отсутствие этой информации обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – изучение стабильности канифольных эмульсий в зависимости от структуры смоляных кислот и характера процесса их термоокислительной деструкции, протекающей в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и Cr^{3+} .

Предварительно проведенное нами исследование позволило установить, что процесс термоокисления усиливается в присутствии катионов металлов переменной валентности, что приводит к ухудшению физико-химических свойств канифоли. Об этом свидетельствуют уменьшение кислотного числа канифоли на 20,7 мг КОН/г, увеличение йодного числа на 20,0 г $\text{J}_2/100$, повышение температуры размягчения на 7,4°C и ухудшение цветности на 7–8 эталонов цветности.

Настоящее исследование проводили с использованием современного оборудования и стандартных методов анализа синтезированных образцов канифоли и полученных на их основе канифольных эмульсий. Исходя из литературных источников и, по нашему мнению, окисленные смоляные кислоты, растворяющиеся в этиловом спирте, относятся к окисленным смоляным кислотам низкой степени окисления, а нерастворяющиеся – к более высокой степени окисления. Содержание этих кислот изменяется и зависит от продолжительности термического воздействия. Все это в конечном итоге сказывается на качественном и количественном составе продуктов термоокисления смоляных кислот канифоли.

Изучение процессов кинетики термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли проводили в зависимости от условий протекания процесса: воздействие температур в интервале 150–250°C, влияние вида и содержания катионов металлов переменной валентности с продувкой кислородом воздуха со скоростью 650 см³/мин. Продолжительность проведения процесса окисления смоляных кислот канифоли составляла 5 и 10 ч. Исследование проводили с такими катионами металлов переменной валентности, как Co^{2+} (концентрация составляла 0,1; 0,3; 0,5 мас. %), а также Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и Cr^{3+} (концентрация была одинаковой и составляла 0,1 мас. %). Исследование проводили при температурах 150, 200 и 250°C. Пробы канифоли отбирали через каждый час и для них определяли компонентный состав и физико-химические свойства. Физико-химические свойства окисленных смоляных кислот канифоли определяли по стандартным методикам.

Установлено (рис. 1), что термическое воздействие на канифоль в течение 5 ч при температуре 150°C (кривая 1) практически не оказывает влияния на физико-химические показатели канифоли; об этом свидетельствует стабильность кислотного числа.

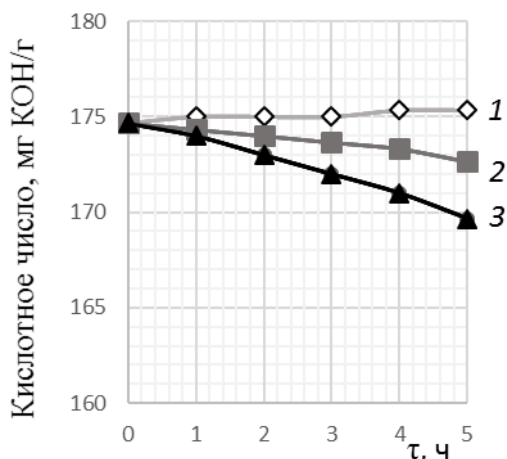


Рисунок 1 - Зависимость кислотного числа образцов окисленной канифоли от продолжительности процесса термического воздействия (τ) при температурах: 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C

Увеличение температуры термического воздействия на канифоль от 150 до 200°C (кривая 2) приводит к снижению величины кислотного числа смоляных кислот на 4,0 мг КОН/г.

Дальнейшее повышение температуры до 250°C (кривая 3) способствует дальнейшему снижению кислотного числа на 6,2 мг КОН/г. Это позволяет сделать важный вывод о том, что увеличение продолжительности термического воздействия на канифоль от 1 до 5 ч способствует ухудшению ее качества из-за появления окисленных смоляных кислот.

Изучение динамики накопления окисленных веществ при увеличении температуры от 150 до 250°C при одновременном увеличении продолжительности процесса термического воздействия от 1 до 5 ч (рисунок 2) и термоокисления в присутствии кислорода воздуха (рисунок 3) позволило впервые обнаружить важную закономерность. Ее сущность заключается в том, что образование окисленных смоляных кислот протекает с бóльшей скоростью при пропускании кислорода воздуха в реакционную смесь, чем в обычных условиях нагревания. Получено, что после первого часа термоокисления кислородом воздуха смоляных кислот канифоли при температуре 150°C содержание окисленных веществ в реакционной смеси больше, чем при температуре 250°C в обычных условиях через тот же промежуток времени. Концентрация окисленных смоляных кислот возрастает в 2 раза в условиях продувки кислородом воздуха при температуре 250°C в сравнении с обычным нагреванием.

Содержание окисленных веществ возрастает в 1,9 раза при термическом воздействии на канифоль в обычных условиях, когда температура составляет, например, 250°C, и в 3,6 раза при ее нагревании и одно-

временном пропускании через нее кислорода воздуха при той же температуре в сравнении с исходной канифолью.

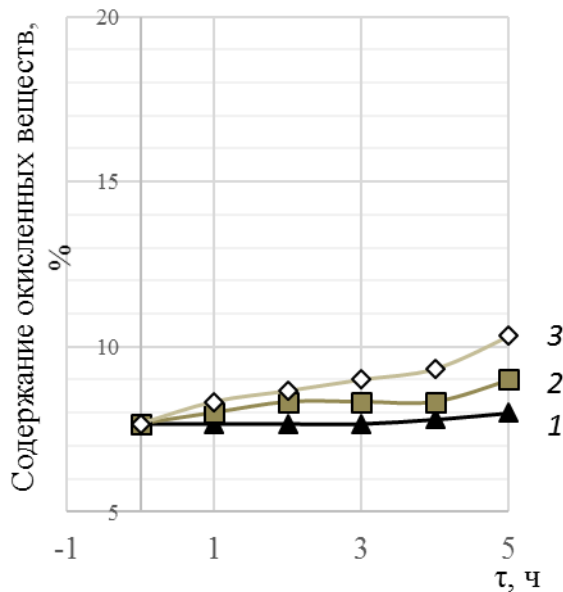


Рисунок 2 - Динамика накопления окисленных веществ при термическом воздействии на канифоль при температурах: 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C

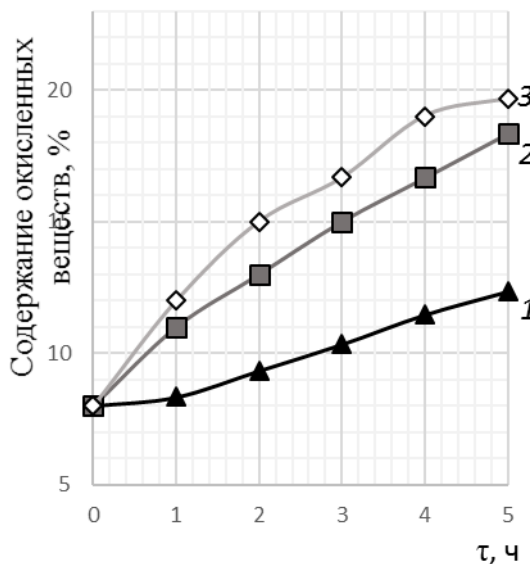


Рисунок 3 - Динамика накопления окисленных веществ в процессе термоокисления канифоли при температурах: 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C

Важным показателем качества канифоли является интенсивность ее окраски. Полученные данные (рисунок 4) свидетельствуют о том, что интенсивность окраски возрастает с увеличением продолжительности термического воздействия на канифоль как в присутствии кислорода воздуха, так и без него. Установлено, что интенсивность окраски канифоли усиливается на 1 эталон цветности даже после первого часа термического воздействия на нее в обычных условиях термовоздействия и на

4 эталона цветности в присутствии кислорода воздуха.

Изменение окраски канифоли при нагревании в присутствии кислорода воздуха происходит очень быстро уже после двух и трех часов термоокисления; по интенсивности окраски она соответствует канифоли второго сорта. К концу нагревания цветность окисленной канифоли дополнительно увеличивается на несколько эталонов, что также соответствует канифоли только II сорта.

Усиление цветности может быть связано с изменением структуры смоляных кислот канифоли. Часть окисленных смоляных кислот представляют собой

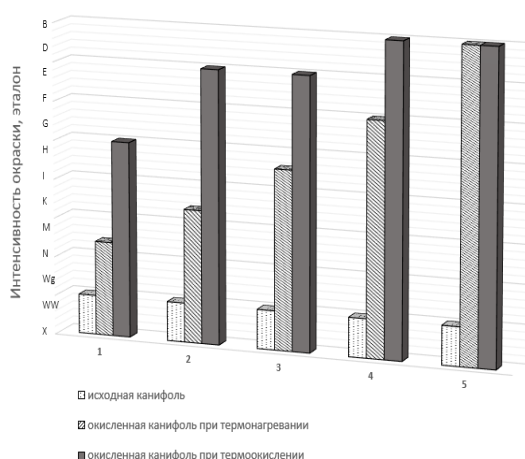


Рисунок 4 - Зависимость интенсивности окраски полученных образцов канифоли от продолжительности и условий окисления

оксикислоты, имеющие в своем составе *n*-хиноидную группу, которая и придает темную окраску окисленной канифоли. В растворах эти оксикислоты имеют темно-вишневый цвет, обусловленный наличием хиноидной группы.

Присутствие катионов металлов переменной валентности Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и Cr^{3+} при окислении смоляных кислот канифоли еще больше интенсифицирует этот процесс. Это можно объяснить,

по нашему мнению, двумя основными причинами.

Во-первых, эти катионы обладают каталитической активностью, что способствует интенсификации скорости всех протекающих процессов, а именно процессов окисления, приводящих к образованию оксикислот преимущественно высокой степени окисления.

Во-вторых, эти катионы способны изменить механизм образования оксикислот в сторону образования оксикислот с большим количеством двойных связей, чем в смоляных кислотах. Об этом свидетельствует возрастание показателей йодного числа полученных продуктов окисления в сравнении с исходным.

Вид присутствующих катионов металлов переменной валентности оказывает влияние на динамику накопления окисленных смоляных кислот (рис. 5). Установлено, что присутствие кислорода воздуха и особенно катионов металлов переменной валентности приводит к возрастанию скорости процессов термоокисления. Следствием этого является увеличение количества образовавшихся окисленных веществ (кривые 1–5). Динамика их накопления существенно зависит от вида присутствующих катионов.

Увеличение времени нахождения в реакционной смеси каждого из исследуемых катионов металлов переменной валентности приводит к увеличению концентрации окисленных смоляных кислот.

После первого часа термоокисления концентрация окисленных веществ, образовавшихся в присутствии Co^{2+} (кривая 1), превышает в 1,8 раза концентрацию окисленных веществ, образовавшихся в присутствии катионов Cr^{3+} (кривая 5).

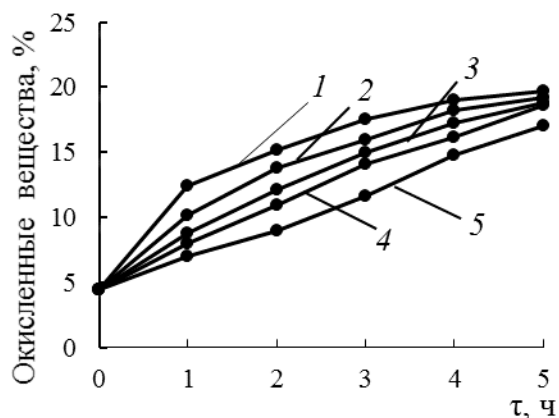


Рис. 5 Динамика накопления окисленных смоляных кислот при термоокислении канифоли (200°C) в присутствии кислорода воздуха и 0,1% мас. исследуемых катионов металлов переменной валентности: 1 – Co²⁺; 2 – Fe²⁺; 3 – Ni²⁺; 4 – Mn²⁺; 5 – Cr³⁺

содержащих небольшое количество (0,1% мас. ч.) катионов металлов переменной валентности.

Дальнейшее увеличение концентрации катионов Co²⁺ от 0,1 до 0,5% мас. и увеличение продолжительности процесса термоокисления от 5 до 10 ч приводит к заметному ухудшению физико-химических свойств полученных продуктов. Это можно объяснить образованием и накоплением окисленных смоляных кислот. Об этом свидетельствуют снижение кислотного числа от 156,7 до 149,7 мг КОН/г и усиление интенсивности окраски канифоли от D до B.

Сопоставительный анализ результатов исследования свидетельствует о том, что присутствие в реакционной смеси кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности интенсифицирует процессы окисления и самоокисления смоляных кислот. Следствием этого являются возрастание содержания оксикислот в 3,8–4,2 раза, снижение кислотного числа на 17,8–22,5 мг КОН/г и усиление интенсивности окраски на 8–9 эталонов цветности.

Следовательно, динамика накопления окисленных веществ зависит от природы катионов металлов переменной валентности. Установлено, что их каталитическая активность уменьшается в ряду Co²⁺ > Fe²⁺ > Ni²⁺ > Mn²⁺ > Cr³⁺. Ухудшение физико-химических свойств окисленной канифоли можно объяснить образованием неустойчивых пероксидных и гидропероксидных соединений; последние разлагаются с образованием вторичных продуктов окисления, представляющих собой оксикислоты с различной степенью окисле-

После трех часов содержание окисленных веществ увеличивается в 1,5 раза, а после пяти часов – в 1,2 раза.

После пяти часов термоокисления смоляных кислот в присутствии катионов Co²⁺ в реакционной смеси присутствует в 4,4 раза больше окисленных веществ, чем в исходном образце, а в присутствии катионов Cr³⁺ – только в 3,8 раза. Установленная закономерность характерна для реакционных смесей,

ния. При окислении ненасыщенных смоляных кислот канифоли образуются ненасыщенные гидропероксиды, которые разлагаются и превращаются во вторичные продукты окисления – оксисоединения. Образовавшиеся гидрокси- и оксосмоляные кислоты содержат спиртовые и (или) кетонные группы.

Механизм окисления смоляных кислот канифоли сводится к внедрению атомов кислорода по одной из двойных связей, а также в α -положении к двойной связи с образованием гидроксильных групп, приводящих к образованию оксикислот, обладающих другими физико-химическими свойствами. Образующиеся оксикислоты отличаются степенью окисления. Их структура и динамика накопления зависят от условий процессов окисления и самоокисления, протекание которых провоцируют кислород воздуха, присутствующие катионы металлов переменной валентности, температура (150–250°C и более), «следы» влаги и продолжительность воздействия на смоляные кислоты.

Установлено, что оксикислоты с пониженной степенью окисления могут иметь в своей структуре пять и меньшее количество атомов кислорода, а также одну или несколько гидроксильных групп. Эти кислоты имеют общие эмпирические формулы $C_{20}H_{32}O_4$, $C_{20}H_{26}O_4$, $C_{20}H_{26}O_5$ и $C_{20}H_{28}O_5$. Высокая температура, присутствие кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности при окислении смоляных кислот способствуют их переходу в более высокую степень окисления. Образовавшиеся оксикислоты могут иметь общие эмпирические формулы $C_{20}H_{26}O_7$ и $C_{20}H_{30}O_6$.

Образовавшиеся оксикислоты условно можно разделить на две группы: оксикислоты низкой степени окисления и оксикислоты высокой степени окисления. К оксикислотам низкой степени окисления можно отнести оксикислоты смоляных кислот канифоли, имеющие общие эмпирические формулы $C_{20}H_{30}O_4$, $C_{20}H_{32}O_4$, $C_{20}H_{32}O_5$, $C_{20}H_{28}O_5$ и $C_{20}H_{30}O_5$. По нашему мнению и исходя из литературных источников, в условиях термоокисления в присутствии кислорода воздуха и следов влаги при окислении смоляных кислот, образуются преимущественно кислоты низкой степени окисления.

Поскольку окисленные смоляные кислоты хорошо растворяются в петролейном эфире, то его можно использовать для выделения окисленных смоляных кислот. Однако они избирательно растворяются в этиловом спирте и диэтиловом эфире. На их растворимости в этиловом спирте и диэтиловом эфире было основано их разделение. Установлено, что в условиях термоокисления канифоли при температуре 200°C в течение 5 ч в составе окисленных смоляных кислот количество растворимых в этиловом спирте оксикислот составило 65,3%.

Присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности в сочетании с температурным фактором, нали-

чием кислорода воздуха и «следов» влаги могут несколько изменить механизм образования оксикислот в сторону образования оксикислот, содержащих кетонные группы, что способствует переходу оксикислот низкой степени окисления в более высокую степень окисления, содержание которых является преимущественным. Установлено, что в условиях термоокисления при температуре 200°C в течение 5 ч в присутствии 0,1% мас. катионов кобальта содержание растворимых в этиловом спирте окисленных кислот составило 40,5%.

Наличие бóльшего количества двойных связей в образовавшихся оксикислотах является, по нашему мнению, основной причиной увеличения йодного числа в продуктах окисления канифоли, полученных в исследуемых условиях.

Процессы, происходящие при термоокислении смоляных кислот канифоли, можно объяснить наиболее обоснованной и общепринятой в настоящее время перекисной теорией окислительных процессов Баха-Энглера, которая хорошо согласуется с данными цепной теории. Согласно этой теории первичными продуктами окисления являются неустойчивые перекисные соединения различных типов, приводящие к образованию окси- и оксокислот.

Получено, что смоляные кислоты канифоли, подвергшиеся термоокислению при 200°C в течение 10 ч в присутствии 0,1 % мас. катионов Co^{2+} , содержат не более 19,96% окисленных веществ. Они не ухудшают стабильность канифольных эмульсий.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать пять основных выводов.

Во-первых, структура смоляных кислот, присутствующих в товарных пастообразных продуктах (содержание сухих веществ составляет $\text{СВ} = 70 \pm 3\%$), оказывает заметное влияние на стабильность полученных на их основе канифольных эмульсий ($\text{СВ} = 3 \pm 1\%$). Изменение структуры смоляных кислот происходит на стадиях получения товарных пастообразных продуктов, когда происходит плавление канифоли, модифицирование ее смоляных кислот, их нейтрализация и стабилизация. Одной из основных причин изменения структуры смоляных кислот является процессы их деструкции и окисления, протекающие в присутствии кислорода воздуха и катионов кобальта Co^{2+} , железа Fe^{2+} , никеля Ni^{2+} , марганца Mn^{2+} и хрома Cr^{3+} .

Во-вторых, оксикислоты с пониженной степенью окисления могут иметь в своей структуре пять и меньшее количество атомов кислорода, а также одну или несколько гидроксильных групп. Эти кислоты имеют общие эмпирические формулы $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ и $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$. Высокая температура, присутствие кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности при окислении смоляных кислот способствуют их переходу в более высокую степень окисле-

ния. Образовавшиеся оксикислоты могут иметь общие эмпирические формулы $C_{20}H_{26}O_7$ и $C_{20}H_{30}O_6$.

В-третьих, присутствие в реакционной смеси исследуемых катионов металлов переменной валентности (например, катионов кобальта) приводит к уменьшению кислотного числа канифоли на 19,8 мг КОН/г, повышению йодного числа на 18,6 г $I_2/100$ и увеличению содержания окисленных веществ в 3,5 раза. Интенсивность окраски образцов усиливается на 8–9 единиц (эталонных), что в соответствии с эталонной шкалой позволяет отнести их к канифоли только II сорта. Присутствие катионов металлов переменной валентности оказывает заметное влияние на кинетику протекающих процессов термоокисления и интенсифицирует динамику накопления окисленных смоляных кислот. Каталитическая активность катионов уменьшается в ряду $Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{3+}$.

В-четвертых, термоокисление смоляных кислот канифоли в присутствии катионов металлов переменной валентности и кислорода воздуха приводит к образованию оксикислот, среди которых преобладают оксикислоты более высокой степени окисления, имеющих более ненасыщенный характер.

В-пятых, повышению стабильности канифольных эмульсий способствует снижение содержания в товарных пастообразных продуктах окисленных смоляных кислот от 28,63 до 19,96 %. Дальнейшее снижение содержания окисленных смоляных кислот (менее 19,96 %) способствует стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных эмульсиях. Для предотвращения процесса образования окисленных смоляных кислот необходимо оптимизировать технологические параметры получения товарных пастообразных продуктов и подобрать такие условия, при которых минимизируется продолжительность термического воздействия на канифоль

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

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Растительные и синтетические волокна широко применяют в технологии бумаги и картона. Их используют для получения широкого ассортимента бумажной и картонной продукции [1–3], отличающейся свойствами и областью применения. Технология их применения традиционно начинается с процесса диспергирования, который происходит в гидроразбивателях различной конструкции в присутствии воды. Получаемая волокнистая суспензия должна быть однородной, а условия ее приготовления – приемлемыми для каждого конкретного производства и оправданными с технико-экономической и экологической точек зрения.

Растительные волокна являются основными компонентами первичных (целлюлозных) и вторичных (макулатурных) полуфабрикатов. Во всех случаях технология их переработки в технологии бумаги и картона начинается с процесса диспергирования, который традиционно осуществляется на стадии роспуска в гидроразбивателях, отличающихся конструктивными особенностями.

К первичным волокнистым полуфабрикатам относятся 40 видов целлюлозы, полученных по различным способам варки (сульфитному, бисульфитному, моносулфитному, натронному, сульфатному, комбинированным и ступенчатым) хвойных и лиственных пород древесины или их смеси. Последующее применение разнообразных способов многоступенчатой отбелики небеленых видов целлюлозы и облагораживания полученных беленых видов целлюлозы позволяют расширить ассортимент первичных волокнистых полуфабрикатов и, следовательно, расширить область их применения.

Ко вторичным волокнистым полуфабрикатам относятся 13 марок макулатуры (белой и сборной). Макулатура является альтернативным заменителем дорогостоящих и дефицитных разнообразных видов первичных волокнистых полуфабрикатов. Применение макулатуры в технологии бумаги и картона имеет характерные особенности, которые необходимо учитывать при ее переработке.

Синтетические волокна придают бумаге и картону специальные свойства, к числу которых относятся долговечность, пластичность, эластичность, повышенные прочность и влагопрочность, улучшенная упругость, высокая устойчивость к агрессивным средам и др. Разнообразие синтетических волокон и область применения постоянно

расширяются. Их применение в технологии бумаги и картона также начинается с процесса диспергирования.

Основными факторами процесса диспергирования являются:

- концентрация волокнистой суспензии;
- скорость вращения диспергирующего устройства (ротора);
- продолжительность механического воздействия на волокнистое сырье в присутствии воды.

Поэтому важную роль в технологии бумаги и картона играет процесс диспергирования. Его сущность заключается в механическом воздействии в водной среде на «сухое» волокнистое сырье, влажность которого не превышает 15%. Получаемые волокнистые суспензии представляют собой однородные дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются волокна, а дисперсионной средой – вода.

Отсутствие в научной и технической литературе комплексных данных о диспергирующей способности растительного и синтетического сырья обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – изучение особенностей процесса диспергирования растительных и синтетических волокон в водной среде в унифицированном оборудовании (при одинаковых условиях стадии роспуска), моделирующем традиционные условия стадии роспуска в гидроразбивателях, распускающих волокнистые полуфабрикаты до однородных волокнистых суспензий.

Для исследования выбраны шесть видов волокнистого сырья:

- целлюлоза сульфатная небеленая хвойная (ГОСТ 11208-82);
- целлюлоза сульфатная беленая хвойная (ГОСТ 9571-89);
- целлюлоза сульфатная небеленая из лиственных пород древесины (ГОСТ 28172-89);
- целлюлоза сульфатная беленая из лиственных пород древесины (ГОСТ 14940-96);
- макулатура (ГОСТ 10700-89);
- синтетические волокна (лавсан – полиэтилентерефталат) (ГОСТ 32085-2013).

Диспергирование волокнистого сырья осуществляли по стандартным методикам. Волокнистые суспензии получали на моделирующем оборудовании: в дезинтеграторе марки БМ-3 и лабораторном комплексе ЛКР-1 в соответствии с прилагаемыми к ним инструкциями. Рабочие концентрации волокнистых суспензии составляли 1 и 6%. Частота вращения ротора составляла 1500 мин⁻¹ для БМ-3 и 4500 мин⁻¹ для ЛКР-1. Продолжительность процесса диспергирования увеличивали от 0,5 до 20,0 мин. Используемое оборудование моделирует работу промышленного оборудования – гидроразбивателей марки ГРВ-03 и ГРВ-05. Они отличаются объемами ванны, на дне которых располагается ротор. Объем ванны со-

ставляет 3 м³ для ГРВ-03 и 5 м³ для ГРВ-05. Частота вращения ротора изменяется от 1500 до 4500 мин⁻¹. Стадию роспуска волокнистого сырья проводят при концентрации волокнистой суспензии в широком диапазоне (1–6%).

Для шести видов волокнистого сырья изучали влияние концентрации волокнистых суспензий (составляла С = 1% и С = 6%), частоты вращения ротора диспергирующего оборудования (составляла 1500 и 4500 мин⁻¹) и продолжительности стадии роспуска (увеличивали от 0,5 до 20,0 мин) на скорость процесса диспергирования (СПД). Результаты исследования представлены в таблице.

Таблица - Влияние вида волокнистого сырья на процесс диспергирования

Вид волокнистого сырья	Условия процесса полного (100%-ного) диспергирования			Скорость процесса диспергирования (СПД), г/мин (в расчете на 15 / 25 г)
	Концентрация волокнистой суспензии (С), %	Частота вращения ротора, мин ⁻¹	Продолжи- тельность (τ), мин	
Целлюлоза сульфатная небеленая хвойная	1	1500	14,0	1,07 / 1,79
	6		8,0	1,88 / 3,13
	1	4500	9,0	1,67 / 2,78
	6		5,0	3,00 / 5,00
Целлюлоза сульфатная беленая хвойная	1	1500	10,0	1,50 / 2,50
	6		7,5	2,00 / 3,33
	1	4500	7,0	2,15 / 3,57
	6		4,5	3,33 / 5,56
Целлюлоза сульфатная небеленая из лиственных пород древесины	1	1500	8,5	1,76 / 2,94
	6		7,0	2,14 / 3,57
	1	4500	6,5	2,31 / 3,85
	6		4,0	3,75 / 6,25
Целлюлоза сульфатная беленая из лиственных пород древесины	1	1500	7,0	2,14 / 3,57
	6		6,5	2,31 / 3,85
	1	4500	6,0	2,50 / 4,17
	6		3,5	4,29 / 7,14
Макулатура марки МС-5	1	1500	7,0	2,14 / 3,57
	6		4,0	3,75 / 6,25
	1	4500	5,0	3,00 / 5,00
	6		3,0	5,00 / 8,33
Синтетические волокна (лавсан – поли- этилентерефталат)	1	1500	4,0	3,75 / 6,25
	6		2,0	7,50 / 12,50
	1	4500	3,0	5,00 / 8,33
	6		1,5	10,00 / 16,67

По способности к диспергированию и скорости протекающего процесса (СПД) исследуемые виды волокнистого сырья располагают-

ся в следующей возрастающей последовательности: целлюлоза небеленая хвойная > целлюлоза беленая хвойная > целлюлоза небеленая из лиственных пород древесины > целлюлоза беленая из лиственных пород древесины > макулатура > синтетические волокна.

Установлено, что минимальные значения СПД имеет целлюлоза небеленая хвойная, а максимальные значения – синтетические волокна.

Сопоставительный анализ результатов комплексного исследования (таблица) позволил установить следующие особенности диспергирования исследуемых видов волокнистого сырья.

Целлюлоза сульфатная небеленая хвойная. Установлено, что повышение концентрации волокнистой суспензии (С) от 1 до 6% при одинаковой частоте вращения ротора (1500 мин^{-1}) способствует сокращению стадии роспуска от 14 до 8 мин (в 1,75 раза), а при 4500 мин^{-1} – от 9 до 5 мин (в 1,6 раза).

Целлюлоза сульфатная беленая хвойная. Установлено, что повышение концентрации волокнистой суспензии (С) от 1 до 6% при одинаковой частоте вращения ротора (1500 мин^{-1}) способствует сокращению стадии роспуска от 14 до 8 мин (в 1,75 раза), а при 4500 мин^{-1} – от 9 до 5 мин (в 1,6 раза).

Получено, что увеличение частоты вращения ротора от 1500 до 4500 мин^{-1} приводит к сокращению продолжительности процесса диспергирования (τ) следующим образом:

при $C = 1\%$ значения τ уменьшаются от 14 до 9 мин (в 1,56 раза);

при $C = 6\%$ значения τ уменьшаются от 8 до 5 мин (в 1,60 раза).

Полученные данные свидетельствуют о практической возможности управления процессом диспергирования целлюлозы небеленой сульфатной хвойной. Одной из основных причин является необходимость его ускорения на действующих производствах с целью снижения энергетических затрат на стадии роспуска волокнистого сырья, что позволит решить существующую актуальную проблему – энергосбережения.

Следовательно, одновременное повышение концентрации волокнистой суспензии от 1 до 6% и частоты вращения ротора от 1500 до 4500 мин^{-1} позволяет сократить продолжительность процесса диспергирования в 1,56–1,75 раза.

Целлюлоза сульфатная беленая хвойная. Этот вид волокнистого сырья подвергается диспергированию (таблица), когда частота вращения ротора составляет 1500 мин^{-1} – при $\tau = 10$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 7,5$ мин при $C = 6\%$, а при увеличении частоты вращения ротора до 4500 мин^{-1} – при $\tau = 7$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 4,5$ мин при $C = 6\%$.

Установлено, что при повышении С от 1 до 6% процесс диспергирования ускоряется в $10,0 : 7,5 = 1,33$ раза при частоте вращения ро-

тора 1500 мин^{-1} и $7,0 : 4,5 = 1,56$ раза при частоте вращения ротора 4500 мин^{-1} . Этот положительный эффект можно объяснить увеличением числа контактов волокон с вращающимся ротором, интенсивность механического воздействия которого на диспергируемое волокнистое сырье возрастает с повышением частоты его вращения.

Получено, что повышение частоты вращения ротора от 1500 до 4500 мин^{-1} способствует снижению продолжительности процесса диспергирования (τ) целлюлозы следующим образом: от 10 до 7 мин (в 1,43 раза) при $C = 1\%$ и от 7,5 до 4,5 мин (в 1,67 раза) при $C = 6\%$.

Сравнение способности к диспергированию небеленой целлюлозы с белой свидетельствует о том, что в одних и тех же условиях небеленая целлюлоза диспергируется медленнее, чем белая. Вероятно, это связано с присутствием в ней остаточного лигнина, который оказывает связующее действие на волокна. Окисленный лигнин, содержащийся в белой целлюлозе, частично теряет свое связующее действие на волокна, что способствует ускорению процесса диспергирования.

Следовательно, процесс диспергирования целлюлозы белой хвойной ускоряется в 1,33 и 1,56 раза при повышении концентрации волокнистой суспензии C от 1 до 6% соответственно или в 1,43 и 1,67 раза при увеличении частоты вращения ротора от 1500 до 4500 мин^{-1} соответственно. Одновременное повышение концентрации волокнистой суспензии и частоты вращения ротора способствует сокращению процесса диспергирования в 1,56–1,67 раза, что имеет важное практическое значение с точки зрения получения волокнистой суспензии по энергосберегающей технологии.

Целлюлоза сульфатная небеленая из лиственных пород древесины. Диспергирование этого вида сырья обеспечивает однородность волокнистых суспензий в тех случаях, когда продолжительность механического воздействия ротора (1500 мин^{-1}) составляет $\tau = 8,5$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 7,0$ мин при $C = 6\%$, а при 4500 мин^{-1} – $\tau = 6,5$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 4,0$ мин при $C = 6\%$. При этих условиях степень диспергирования этого вида волокнистого сырья достигает 100%. Полученные суспензии являются однородными, что имеет важное практическое значение для последующего осуществления «качественного» процесса фибриллирования на стадии размола.

Установлено, что увеличение C от 1 до 6% способствует сокращению продолжительности процесса диспергирования в 1,21 раза при 1500 мин^{-1} и в 1,63 раза при 4500 мин^{-1} . Увеличение частоты вращения ротора от 1500 до 4500 мин^{-1} происходит к ускорению процесса диспергирования в 1,31 раза при $C = 1\%$ и 1,75 раза при $C = 6\%$.

Сравнение эффективности процесса диспергирования двух видов целлюлозы небеленой, полученных из хвойных и лиственных по-

род древесины, свидетельствует о том, что для получения однородной волокнистой суспензии во втором случае требуется меньше времени. Это можно объяснить тем, что размеры волокон и формирующиеся из них фибриллы у лиственных пород древесины меньше, чем у хвойных пород. Поэтому количество образовавшихся межфибриллярных связей

у лиственных пород древесины меньше, чем у хвойных.

Следовательно, процесс диспергирования целлюлозы сульфатной небеленой лиственной ускоряется в 1,63–1,75 раза при одновременном увеличении концентрации волокнистой суспензии от 1 до 6% и частоты вращения ротора от 1500 до 4500 мин⁻¹. Установлено, что целлюлоза небеленая лиственных пород древесины диспергируется легче, чем целлюлоза хвойная; это можно объяснить отличием волокон по морфологическому строению и размерам, а также способностью к межфибриллярным взаимодействиям.

Целлюлоза беленая из лиственных пород древесины. Этот вид волокнистого сырья диспергируется, как видно из таблицы, при следующих условиях:

1) при частоте вращения ротора 1500 мин⁻¹ – $\tau = 7,0$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 6,5$ мин при $C = 6\%$;

2) при частоте вращения ротора 4500 мин⁻¹ – $\tau = 6,5$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 3,5$ мин при $C = 6\%$.

Получено, что увеличение концентрации волокнистой суспензии от 1 до 6% позволяет ускорить процесс диспергирования на 7% при 1500 мин⁻¹ и в 1,86 раза при 4500 мин⁻¹. Повышение частоты вращения ротора от 1500 до 4500 мин⁻¹ способствует сокращению продолжительности процесса диспергирования на 7% при $C = 1\%$ и в 1,86 раза при $C = 6\%$.

Сравнение эффективности процессов диспергирования, протекающих для целлюлозы беленой и небеленой, полученных из лиственных пород древесины, свидетельствует о влиянии присутствующего лигнина. В первом случае (беленая целлюлоза) лигнин является окисленным благодаря отбелке целлюлозы, а во втором случае (небеленая целлюлоза) – неокисленным, но являющимся сульфонируемым и остаточным после завершения процесса сульфатной варки лиственных пород древесины.

Сопоставительный анализ эффективности процессов диспергирования, протекающих на стадии роспуска беленой целлюлозы из лиственных и хвойных пород древесины, можно сделать важный вывод о значении морфологической структуры и размеров волокон исследуемых пород древесины на межфибриллярные связи и прочность структурированной сетки: в первом случае (целлюлоза из лиственных

пород древесины) эти связи слабее, а во втором случае (целлюлоза хвойных пород) – сильнее. Поэтому в первом случае по сравнению со вторым появляется возможность провести процесс фибриллирования за более короткий промежуток времени, что является основанием для снижения энергетических затрат на стадию размола и, следовательно, получения волокнистой суспензии по энергосберегающей технологии.

Установлено, что диспергирование белой целлюлозы, полученной из лиственных пород древесины при частоте вращения ротора 1500 мин^{-1} , как видно из табл. 3.4, осуществляется в течение 7,0 мин при $C = 1\%$ и 6,5 мин при $C = 6\%$.

По сравнению с небеленой целлюлозой этот процесс ускоряется на 5–7%. Этот положительный эффект можно объяснить тем, что остаточный лигнин в небеленой целлюлозе оказывает, как правило, связующее действие на волокна, а после его окисления при отбелке целлюлозы – окисленный лигнин ослабляет свое связующее действие на волокна. По этой причине процесс диспергирования происходит «легче», что отражается на сокращении его продолжительности.

Следовательно, целлюлоза белая из лиственных пород древесины диспергируется достаточно быстро (3–7 мин), в то время как для целлюлозы белой хвойной требуется почти в 2 раза больше время (5–14 мин). В обоих случаях полученные волокнистые суспензии имеют степень диспергирования 100% и являются однородными, что гарантируется эффективность протекающего процесса размола.

Макулатура. Установлено, что макулатура диспергируется достаточно быстро (в течение 3–6 мин). При этом 100%-ная степень диспергирования и однородность волокнистой суспензии достигаются при следующих условиях:

- 1) при частоте вращения ротора 1500 мин^{-1} – $\tau = 6$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 4$ мин при $C = 6\%$;
- 2) при частоте вращения ротора 4500 мин^{-1} – $\tau = 5$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 3$ мин при $C = 6\%$.

Получено, что увеличение концентрации волокнистой суспензии от 1 до 6% позволяет ускорить процесс диспергирования в 1,5 раза при 1500 мин^{-1} и в 1,67 раза при 4500 мин^{-1} .

Установлено, что повышение частоты вращения ротора от 1500 до 4500 мин^{-1} способствует сокращению продолжительности процесса диспергирования в 1,20 раза при $C = 1\%$ и в 1,33 раза при $C = 6\%$.

Сравнение результатов исследования, полученных для макулатуры и целлюлозы сульфатной белой из лиственных пород древесины, свидетельствуют о незначительном ускорении процесса диспергирования, протекающего в макулатурной суспензии. Это можно объяс-

нить снижением длины волокон в макулатуре по сравнению с данной целлюлозой.

Следовательно, макулатурное сырье диспергируется достаточно быстро (3–6 мин). Этот положительный эффект можно объяснить пониженным содержанием волокон длинной фракции и присутствием волокон средней и мелкой фракций. Неоднородный фракционный состав по волокну ослабляет межволоконные связи, что способствует ускорению процесса диспергирования.

Синтетические волокна. Этот вид волокнистого сырья не имеет реакционно способных гидроксильных групп. Синтетические волокна диспергируются в водной среде при следующих условиях:

1) при частоте вращения ротора 1500 мин^{-1} – $\tau = 4$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 2$ мин при $C = 6\%$;

2) при частоте вращения ротора 4500 мин^{-1} – $\tau = 3$ мин при $C = 1\%$ и $\tau = 1,5$ мин при $C = 6\%$.

Получено, что увеличение концентрации волокнистой суспензии от 1 до 6% позволяет ускорить процесс диспергирования в 2,0 раза при 1500 мин^{-1} и в 4,0 раза при 4500 мин^{-1} . Повышение частоты вращения ротора от 1500 до 4500 мин^{-1} способствует сокращению продолжительности процесса диспергирования в 1,33 раза при $C = 1\%$ и $C = 6\%$.

Следует отметить, что повышенная частота вращения ротора, равная 4500 мин^{-1} , провоцирует процесс флокуляции, в результате чего волокна «скручиваются» между собой, образуя флокулы разного размера. Поэтому полученная волокнистая суспензия содержит 60–70% индивидуальных волокон, 5–15% крупных флокул, 10–20% флокул средних размеров и 10–15% мелких флокул.

Присутствие в волокнистой суспензии флокул различного фракционного состава является нежелательным, поскольку они способны нарушать однородность не только волокнистой суспензии, но и структуры сформированного из него листового материала.

Поэтому при выборе технологического режима получения из синтетических волокон волокнистых суспензий необходимо обеспечить следующие параметры процесса диспергирования:

– частоту вращения ротора диспергирующего оборудования (не должна превышать 4500 мин^{-1});

– продолжительность механического воздействия ротора в водной среде на этот вид сырья (не должна превышать 4 мин);

– концентрацию волокнистой суспензии (желательно не превышать 1%).

Следовательно, синтетические волокна диспергируются в водной среде достаточно быстро ($1,5 \leq \tau \leq 4,0$ мин). Однако при дальней-

шем повышении τ до 15–20 мин они способны к флокуляции, что является нежелательным процессом.

Результаты комплексного исследования позволили установить, что:

– управляемыми технологическими факторами являются концентрация волокнистой суспензии (C), частота вращения ротора (ЧВР) в диспергирующем оборудовании и продолжительность (τ) его механического воздействия на волокнистое сырье в водной среде; при определенных условиях получали волокнистые суспензии, в которых присутствовали волокна со 100%-ной степенью диспергирования (СДВ = 100%);

– размеры волокон (один из управляемых факторов) влияют на скорость процесса диспергирования (СПД); установлена следующая упорядоченная убывающая последовательность по размерам волокон для исследуемых видов волокнистого сырья: целлюлоза небеленая хвойная > целлюлоза беленая хвойная > синтетические волокна > целлюлоза небеленая из лиственных пород древесины > целлюлоза беленая из лиственных пород древесины > макулатура;

– каждый вид волокнистого сырья диспергируется в водной среде до получения однородной волокнистой суспензии, при которой степень диспергирования волокон составляет СДВ = 100%; однако в каждом конкретном случае необходимо обеспечить требуемые технологические параметры на стадии роспуска (C , ЧВР и τ). Определено, что СПД изменяется от 1,78 до 12,50 г/мин при ЧВР = 1500 мин⁻¹ и $1 \leq C \leq 6\%$, а при ЧВР = 4500 мин⁻¹ – от 2,78 до 16,67 г/мин;

– по способности к диспергированию и скорости протекающего процесса (СПД) исследуемые виды волокнистого сырья располагаются в следующей возрастающей последовательности: целлюлоза небеленая хвойная < целлюлоза беленая хвойная < целлюлоза небеленая из лиственных пород древесины < целлюлоза беленая из лиственных пород древесины < макулатура < синтетические волокна;

– на скорость процесса диспергирования (СПД) и, следовательно, его эффективность влияют следующие свойства волокнистого сырья:

- содержание остаточного сульфонированного лигнина (4–7%) в небеленой целлюлозе; он оказывает достаточно сильное связующее действие на волокна и замедляет процесс диспергирования;

- содержание окисленного лигнина (4–7%) в беленой целлюлозе; он оказывает меньшее связующее действие на волокна, чем остаточный сульфонированный лигнин; поэтому беленая целлюлоза диспергируется легче, чем небеленая;

- размеры волокон; длинные волокна (имеют длину 2700–4200 мкм), присутствующие в растительном и синтетическом сырье,

диспергируются труднее, чем короткие (имеют длину 2200–2500 мкм), присутствующие в макулатуре.

– разработаны практические рекомендации по повышению эффективности процесса диспергирования волокнистого сырья в водной среде и получению однородных волокнистых суспензий по энерго-сберегающим технологиям за счет сокращения продолжительности этого процесса:

- для исследуемых шести видов волокнистого сырья рекомендованы предпочтительны диапазоны изменения C , ЧВР и τ , при соблюдении которых обеспечивается получение однородных волокнистых суспензий, для которых СДВ = 100%;

- разработанные технологические режимы получения волокнистых суспензиях в гидроразбивателях ГРВ-03 и ГРВ-05 по сравнению с существующими, когда $15 \leq \tau \leq 40$ мин, свидетельствуют о практической возможности значительного уменьшения τ до следующих значений: для целлюлозы хвойной небеленой до $5 \leq \tau \leq 14$ мин и беленой до $4,5 \leq \tau \leq 10$ мин.

Таким образом, результаты проведенного комплексного исследования позволили, во-первых, сравнить скорости процесса диспергирования исследуемых видов волокнистого сырья в зависимости от условий стадии роспуска в водной среде и, во-вторых, изучить их особенности к диспергированию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: справ. материалы. В 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 1. Современное состояние производства волокнистых полуфабрикатов, бумаги и картона / ВНИИБ; гл. ред. П. С. Осипов. – Санкт-Петербург: Политехника, 2002. – 420 с.

2. Технология целлюлозно-бумажного производства: справ. материалы. В 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов / ВНИИБ; гл. ред. П. С. Осипов. – Санкт-Петербург: Политехника, 2003. – 633 с.

3. Технология целлюлозно-бумажного производства: справ. материалы. В 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3. Производство полуфабрикатов / ВНИИБ; гл. ред. П. С. Осипов. – Санкт-Петербург: Политехника, 2004. – 316 с.

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

ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ И ИХ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА

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

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

стадия 2 – модифицирование смоляных кислот канифоли полученным моноэфиром с увеличением числа карбоксильных групп от одной до двух-трех при одновременном введении в их структуру дополнительных функциональных эфирных групп;

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

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

В отличие от известных аналогов разработанное нами новое гидрофобизирующее вещество содержит моноэфир высшего жирного спирта фракций C_{10} – C_{18} или C_{12} – C_{14} и малеинового ангидрида.

Канифольные эмульсии получают разбавлением водой пастообразных канифольных продуктов, содержащих сухие вещества в количестве $70 \pm 3\%$. Они имеют концентрацию 2–5%. Их гидрофобизирующие свойства существенно зависят от дисперсности присутствующих частиц смоляных кислот и, следовательно, от характера распределения и прочности фиксации на поверхности волокон (целлюлозных и макулатурных). Снижение размеров частиц способствует смещению процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Канифольные эмульсии представляют собой дисперсные системы, дисперсной фазой которых являются частицы смоляных кислот (модифицированных или немодифицированных), а дисперсионной средой – вода.

Характерной особенностью канифольных эмульсий (дисперсных систем) является то, что они подвергаются коагуляции под воздействием многих факторов (температура, свет, механическое воздей-

стве, повышение концентрации частиц дисперсной фазы, дополнительное присутствие вспомогательных химических веществ (в особенности электролитов) и др.). Коагуляция – это агрегирование (объединение) частиц дисперсной фазы и разрушение дисперсной системы, при которой происходит разделение ее на две фазы – агрегированные частицы дисперсной фазы, образующие, как правило, осадок, и дисперсная среда.

Способность дисперсной системы противостоять объединению частиц дисперсной фазы называется агрегативной устойчивостью.

Повышение агрегативной устойчивости дисперсных систем основано на стабилизации частиц дисперсной фазы. Для этого используют специальные вещества (стабилизаторы). В качестве стабилизаторов широко используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), высокомолекулярные соединения (неионные – белки, углеводы и пектин; ионные – полиэлектролиты, казеин, желатин и др.). К перспективным соединениям относится, по нашему мнению, крахмал (картофельный, кукурузный и др.) и продукты его модифицирования. Особый научный и практический интерес представляют отечественные продукты, применения которых позволяет решить актуальную проблему – импортозамещение.

При использовании стабилизаторов необходимо учитывать их физико-химические свойства, среди которых наиболее значимыми являются их природа (природные или синтетические) и структура, а также условия стабилизации.

Отсутствие в научной и технической литературе информации об агрегативной устойчивости и гидрофобизирующих свойствах канифольных эмульсий, отличающихся от известных аналогов присутствием в структуре смоляных кислот нового модифицирующего вещества (моноэфира высшего жирного спирта фракций C_{10} – C_{18} или C_{12} – C_{14} и малеинового ангидрида), с использованием крахмалосодержащих продуктов не позволяет оценить эффективность их применения в технологии бумаги и картона.

Цель исследования – изучение влияния катионных модифицированных крахмалов на агрегативную устойчивость канифольных эмульсий и их гидрофобизирующие свойства.

В качестве стабилизирующих веществ выбран отечественный модифицированный крахмал (производитель – ООО «Ютанол») марки МК-1 (ТУ ВУ 812000247.007 – 2013), представленный двумя промышленными образцами (№ 07-21 и № 10-21). Они отличались физико-химическими свойствами (таблица 1). Образцом сравнения являлся катионный модифицированный крахмал импортного производства Hi-Cat 323A («Roguette», Франция), широко применяемый в Республике Беларусь, странах СНГ и за рубежом.

Таблица 1 – Физико-химические свойства модифицированных крахмалов отечественного (№ 07-21 и № 10-2) и импортного (Hi-Cat 323A) производства

Наименование показателя	Значение показателя для крахмалов		
	№ 07-21	№ 10-21	Hi-Cat 323A
Внешний вид	Порошок белого цвета		
Массовая доля влаги, %, не более	13,55	12,89	13,70
Массовая доля связанного азота, %, не менее	0,36	0,40	0,35
Степень замещения моль/ моль, не менее	0,042	0,049	–
Показатель концентрации ионов водорода в эмульсии с массовой долей продукта 10%, ед. рН, не более	8,00	5,89	6,0

Агрегативную устойчивость канифольных эмульсий оценивали визуальным путем изучения их стабильности в цилиндрах объемом 100 см³. Наблюдение осуществляли в течение 3 и 5 сут до появления границы раздела фаз или появления осадка.

Канифольные эмульсии (КЭ) получали разбавлением водой пастообразных синтезированных продуктов, полученных после стадий модифицирования и нейтрализации. Их концентрация была постоянной и составляла $C = 1\%$. Выбор этой концентрации обусловлен возможной повышенной степенью разбавления пастообразных канифольных клеев в производственных условиях.

Стабилизирующие вещества имели одинаковую концентрацию, которая составляла 1%. Содержание их в дисперсной системе составляло 7,5 и 15,0 мас. ч. на 100 мас. ч. канифольной эмульсии, что соответствовало расходу 6 и 12 кг стабилизатора на изготовление 1 тонны бумаги (картона).

В качестве образца сравнения использовали КЭ ($C = 1\%$), содержащую нестабилизированные частицы дисперсной фазы. Результаты исследования представлены на рисунке.

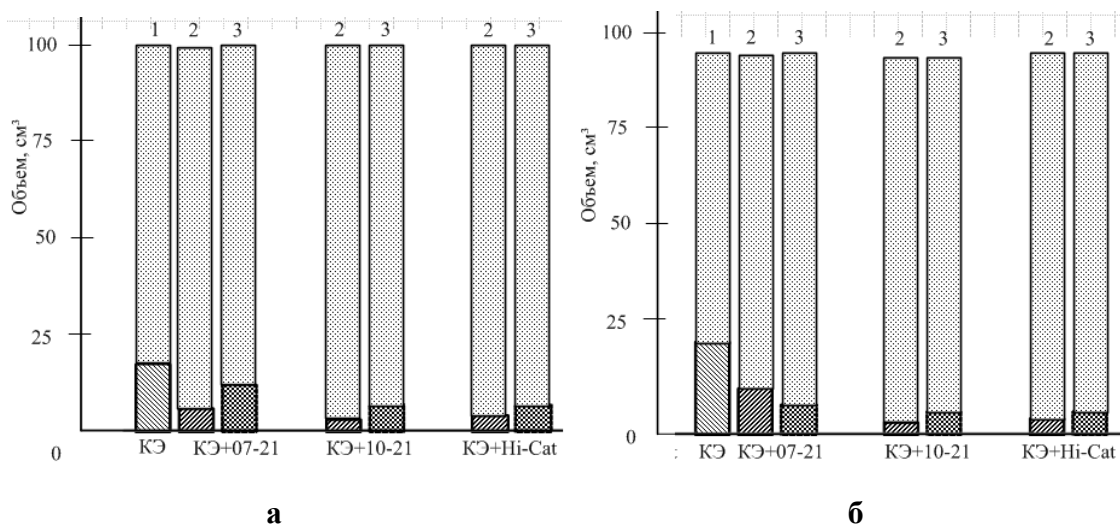
Из рисунка видно, что введенные стабилизаторы повышают агрегативную устойчивость КЭ, но не стабилизируют ее полностью. Появление границы раздела фаз свидетельствует о снижении агрегативной устойчивости системы, приводящей к образованию осадка.

Получено, что объем осадка в образце сравнения (КЭ без стабилизатора) достигал 20% от общего объема исследуемой КЭ.

Результаты исследования свидетельствуют о необходимости применения стабилизатора для повышения агрегативной устойчивости КЭ.

Повышенными стабилизирующими свойствами обладает отечественный крахмал № 10-21. Объем осадка, образовавшегося в течение 3 сут, являлся наименьшим и составлял около 3–4% от общего объема

исследуемой КЭ.



а – продолжительность наблюдения 3 сут; б – продолжительность наблюдения 5 сут

1 – КЭ без стабилизатора; 2 – КЭ со стабилизатором 7,5 мас. ч.;
3 – КЭ со стабилизатором 15,0 мас. ч.

Рисунок – Агрегативная устойчивость канифольных эмульсий в зависимости от дозировки стабилизатора и продолжительности наблюдения

Установлено, что стабилизирующая эффективность отечественного крахмала № 10-21 в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. канифольной эмульсии незначительно превышает эффективность импортного крахмала Hi-Cat.

Стабилизирующее действие одифицированных крахмалов на частицы дисперсной фазы КЭ можно объяснить присутствием в их структуре эфирных и аминных групп. Эфирные группы придают крахмалу гидрофобизирующую способность. Аминные группы сообщают макромолекулам крахмала положительный заряд, что усиливает электростатическое взаимодействие стабилизированных частиц дисперсной фазы КЭ с активными отрицательно заряженными (гидроксильными группами) целлюлозных волокон.

Массовая доля связанного азота (0,40%) и, следовательно, степень замещения (0,049 моль/моль) у крахмала № 10-21 больше, чем у крахмала № 07-10, что придает ему больший положительный заряд. Это, по нашему мнению, усиливает положительный эффект стабилизирующего действия на частицы дисперсной фазы КЭ. Установлено, что влияние конкуренции стабилизатора в 2 раза приводит к снижению агрегативной устойчивости, что свидетельствует о необходимости поиска оптимальной концентрации вводимого стабилизатора.

Увеличение времени наблюдения за исследуемыми дисперсными

ми системами от 3 до 5 сут сопровождается появлением и усилением отрицательного (нежелательного) эффекта – снижением агрегативной устойчивости КЭ.

Для изучения гидрофобизирующих свойств КЭ (стабилизированных и нестабилизированных) их вводили в целлюлозные суспензии в количестве 3% от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Исследуемые КЭ отличались концентрацией стабилизатора, которая составляла 7,5 и 15,0 мас. ч. на 100 мас. ч. КЭ, что соответствовало расходу 6 и 12 кг стабилизатора на изготовление 1 тонны бумаги (картона).

Частицы дисперсной фазы КЭ являлись отрицательно заряженными имели электрокинетический потенциал от – 25 до –28 мВ. Для получения в проклеенной бумажной массе положительно заряженных проклеивающих комплексов осуществляли коллоидно-химическое взаимодействие отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы КЭ с положительно заряженными гидроксосоединениями алюминия, введенными в целлюлозную суспензию с раствором электролита (сульфата алюминия) до получения рН 5,2–5,5.

Из проклеенной бумажной массы изготавливали образцы бумаги (80 г/м²) по стандартной методике на моделирующем оборудовании – листоотливном аппарате «Rapid-Kitten» (изготовитель «Ernst-Haage», Германия). Гидрофобность образцов бумаги характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании (ГОСТ 12605-97).

Результаты испытаний представлены в таблице 2. Исследуемые КЭ отличались видом стабилизатора и его концентрацией.

Таблица 2 – Влияние состава исследуемых образцов КЭ и условий их применения на гидрофобность бумаги

Наименование параметра	Значение параметра						
	вариант сравнения	при использовании стабилизаторов					
		отечественных				импортного	
<i>Состав исследуемых образцов КЭ и условия их применения</i>							
Вид стабилизатора	–	№ 07-21		№ 10-21		Hi-Cat	
Концентрация стабилизатора, мас. ч. на 100 мас. ч. КЭ	–	7,5	15,0	7,5	15,0	7,5	15,0
Расход КЭ, % от а. с. в.		3					
<i>Гидрофобность бумаги</i>							
Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	99,4	97,8	100,2	89,5	91,6	89,3	97,9

Из таблицы 2 видно, что присутствие стабилизирующего вещества в структуре КЭ улучшает ее гидрофобизирующие свойства. Об этом свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании. Эти данные позволяют сделать важный вывод о том, что

разработанная КЭ, содержащая новое модифицирующее вещество (в виде моноэфира высшего жирного спирта фракций $C_{10}-C_{18}$ или $C_{12}-C_{14}$ и малеинового ангидрида), обладает повышенными гидрофобизирующими свойствами. Ее применение в технологии бумаги и картона является оправданным с практической точки зрения, поскольку готовую продукцию можно отнести к категории высококачественных.

Получено, что присутствие в бумажной массе разработанной КЭ способствует повышению гидрофобности образцов бумаги на 9–14%.

Установлено, что отечественный модифицированный крахмал № 10-21 в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. канифольной эмульсии не уступает лучшему импортному аналогу Hi-Cat, а, незначительно превосходит его стабилизирующее действие на частицы дисперсной фазы КЭ, благодаря чему улучшается гидрофобность образцов бумаги на 9–14%.

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

- эффективность стабилизирующего действия на канифольные эмульсии отечественного модифицированного крахмала (№ 10-21) не уступает стабилизирующему действию импортного крахмала Hi-Cat; поэтому применение исследованного отечественного продукта вместо лучшего импортного аналога является, по нашему мнению, оправданным с практической точки зрения, поскольку появляется возможность решения актуальной в настоящее время проблемы импортозамещения.

- использование в технологии бумаги и картона разработанного нами канифольного продукта, отличающегося от лучших импортных аналогов присутствием в структуре смоляных кислот нового модифицирующего вещества (моноэфира высшего жирного спирта фракций $C_{10}-C_{18}$ или $C_{12}-C_{14}$ и малеинового ангидрида), обеспечивает смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции;

- стабилизация частиц дисперсной фазы смоляных кислот с использованием модифицированного крахмала МК-1 (образец № 10-21) отечественного производства в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. канифольной эмульсии способствует повышению агрегативной устойчивости канифольных эмульсий на 30–40% и улучшению их гидрофобизирующих свойств на 9–14%

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

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ НА СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Крахмал является одним из самых распространенных природных высокомолекулярных соединений полисахаридов. Промышленным источником получения являются зерна и клубни некоторых растений (картофель, кукуруза, рис, сорго, пшеница и др.). Природные нативные крахмалы отличаются степенью полимеризации и характером связей α -D-глюкопиранозных единиц. Они делятся на две главные фракции: амилозу – линейный полисахарид со средней молекулярной массой 30–160 тыс. ед., и амилопектин – разветвленный полисахарид со средней молекулярной массой 100 тыс. – 10 млн. ед.

Для улучшения потребительских свойств крахмала проводят его модифицирование различными способами: гидролизом, окислением, химической модификацией.

Наиболее используемой модификацией крахмала в Республике Беларусь являются катионные крахмалы. Потребление катионсодержащих крахмалов в Республике Беларусь приобретает особую актуальность в связи с использованием их в целлюлозно-бумажном производстве, а именно при получении бумаги и картона.

Для катионизации крахмала используют различные реагенты: акриламид, полидиметилдиаллиламмоний хлорид, триметиламмоний хлорид и другие. Наибольшее применение в промышленности находят низкомолекулярные реагенты, содержащие четвертичный атом азота, в частности: 3-хлор-2-гидроксипропилтриметил-аммоний хлорид.

Реакция катионирования протекает в щелочной среде, которая создается оксидом или гидроксидом щелочного или щелочноземельного металла (натрия, калия, кальция).

Элементарные звенья крахмала содержат от 1 (амилопектин) до 3 (амилоза) свободных гидроксильных групп, что определяет его способность вступать в химические реакции и присоединять азотсодержащие соединения.

Реакция катионирования протекает по нижеследующей схеме.

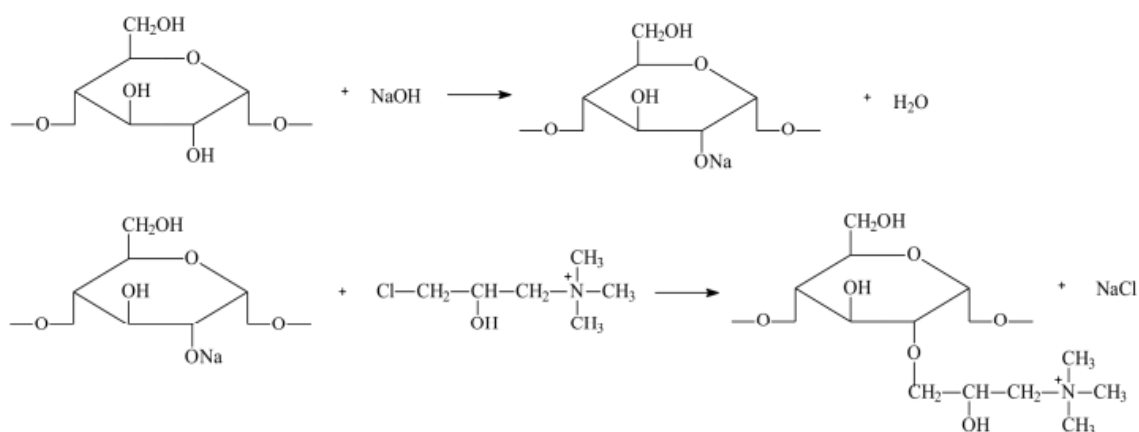


Рисунок – Реакция катионирования крахмала

Максимально возможная степень замещения катионированного крахмала составляет 2,80–3,00. Степень замещения промышленных катионированных крахмалов составляет 0,03–0,07, т.е. на 100 элементарных звеньев приходится 3–7 катионных групп. [1, 2].

Как видно из рисунка, модифицированный крахмал содержит в своем составе следующие функциональные группы: гидроксильные, эфирные, аминные, катионные.

Целью данной работы является изучение влияния стабилизирующего действия модифицированных крахмалов на свойства дисперсных систем.

Для исследования был выбран крахмал катионный модифицированный МК-1 производства ООО «Ютанол» (г. Могилев) по ТУ ВУ812000247.007–2013 в виде 2-х образцов: № 07-21 и № 10-21, отличающихся массовой долей связанного азота, степенью замещения катионных групп и рН водных растворов.

Для сравнения был выбран традиционно используемый катионный крахмал марки Hi-Cat («Roquette», Франция).

В качестве дисперсных систем были выбраны канифольная и латексная эмульсии. Канифольная эмульсия (КЭ) приготовлена на основе модифицированной эфирами высших жирных спиртов и малеинового ангидрида талловой канифоли с последующей частичной или полной нейтрализацией смоляных кислот канифоли [3].

Для приготовления латексной эмульсии (ЛЭ) был использован бутадиен-стирольный латекс Sturonal D 809 («BASF», Германия).

Рабочая концентрация приготовленных канифольной и латексной эмульсий составляла 1%.

Модифицированные крахмалы были приготовлены также в рабочей концентрации 1%, однако учитывалась их дозировка: 7,5 масс. ч. стабилизатора на 100 масс. ч. эмульсии, что соответствует расходу стабилизатора 6 кг на тонну бумаги; 15 масс. ч. на 100 масс. ч. эмульсии, что соответствует расходу стабилизатора 12 кг/т.

Итак, были приготовлены следующие дисперсные системы на основе канифольной эмульсии:

- Образец 1 – КЭ;
- Образец 2 – КЭ + крахмал № 07-21 (6 кг/т);
- Образец 3 – КЭ + крахмал № 07-21 (12 кг/т);
- Образец 4 – КЭ + крахмал № 10-21 (6 кг/т);
- Образец 5 – КЭ + крахмал № 10-21 (12 кг/т);
- Образец 6 – КЭ + крахмал Hi-Cat (6 кг/т);
- Образец 7 – КЭ + крахмал Hi-Cat (12 кг/т).

Дисперсные системы на основе латексной эмульсии:

- Образец 1 – ЛЭ – образец №1;
- Образец 2 – ЛЭ + крахмал № 07-21 (6 кг/т);
- Образец 3 – ЛЭ + крахмал № 07-21 (12 кг/т);
- Образец 4 – ЛЭ + крахмал № 10-21 (6 кг/т);
- Образец 5 – ЛЭ + крахмал № 10-21 (12 кг/т);
- Образец 6 – ЛЭ + крахмал Hi-Cat (6 кг/т);
- Образец 7 – ЛЭ + крахмал Hi-Cat (12 кг/т).

Агрегативную устойчивость приготовленных канифольных и латексных эмульсий изучали визуально путем изучения их стабильности на протяжении 5 суток. Признаком нестабильности дисперсной системы является появление границы раздела фаз или коагуляция дисперсных частиц, приводящая к их слипанию и образованию осадка.

Было установлено, что агрегативная устойчивость исследуемых канифольных эмульсий уменьшается в ряду: образец 6 > образец 4 ≥ образец 2 > образец 7 > образец 5 > образец 3 > образец 1.

Стабильность исследуемых латексных эмульсий можно расположить в следующий ряд: образец 6^a > образец 7^a > образец 4^a > образец 5^a > образец 2^a > образец 3^a > образец 1^a.

Следует отметить, что наибольшее стабилизирующее действие в канифольных и латексных дисперсных системах проявляет модифицированный крахмал Hi-Cat в концентрации 7,5 мас. ч. стабилизатора на 100 мас. ч. эмульсии. Из отечественных стабилизаторов лучшим является образец № 10-21 в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. эмульсии. По нашим наблюдениям наибольшую эффективность, как дисперсная система, проявляет латексная эмульсия. Это может быть связано с большой степенью диспергируемости бутадиен-стирольных латексов (Sturonal D 809) в сравнении с канифольными эмульсиями.

На основе исследуемых эмульсий (образцы № 1–7 и № 1^a–7^a) были приготовлены образцы бумаги, полученные из волокнистых суспензий, проклеенных в нейтральной среде. Образцы бумаги получали по известной методике на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (Германия). Основные показатели качества образцов бумаги определяли на соответствующем оборудовании по стандартным методикам [4]. Результаты эксперимента представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Основные показатели качества образцов бумаги, полученных из стабилизированных модифицированными крахмалами канифольных эмульсий

№ образца	Масса 1 м ² /г	Впитываемость, г/м ²	Р _{сух}		Разрывная длина, м	Р _{вл}		Влагопрочность, %	Удлинение, %	
			кгс	Н		кгс	Н		в сухом состоянии	во влажном состоянии
1	82,1	99,4	4,8	47,3	4010	0,04	0,4	0,70	2,8	2,0
2	85,1	97,8	3,5	34,8	2820	0,02	0,2	0,57	2,0	2,0
3	84,3	100,2	3,5	34,3	3090	0,02	0,2	0,54	2,0	2,0
4	78,7	89,5	4,8	43,7	3660	0,02	0,2	0,46	2,8	2,0
5	77,6	91,6	3,9	38,3	3860	0,02	0,2	0,52	2,5	2,0
6	85,1	89,3	5,3	51,5	4000	0,05	0,5	0,85	2,8	2,8
7	85,2	97,9	5,6	55,2	4320	0,05	0,5	0,94	3,1	2,3

Из полученных данных таблицы 1 видно, что физико-механические свойства бумаги зависят от природы и концентрации стабилизатора. Так, показатели впитываемости при одностороннем смачивании уменьшаются на 1,5, 10,1 % (образцы 7, 6) соответственно и на 5,0 и 7,8% (образцы №№ 4, 5) по отношению к образцу без стабилизатора (образец 1), что свидетельствует о повышении гидрофобности указанных образцов.

Как было отмечено выше, катионные модифицированные крахмалы, несущие положительный катионный заряд, имеют в своей структуре аминные и эфирные группы. Поэтому увеличение количества функциональных эфирных групп, уже имеющих в структуре модифицированных смоляных кислот, дает положительный эффект, приводящий к возрастанию гидрофобных свойств бумаги, так как эфирные группы придают бумаге гидрофобность [2].

Введение модифицированных крахмалов в качестве стабилизирующих веществ сказывается на эксплуатационных свойствах полученных образцов бумаги. Так, разрушающее усилие (КГС) в сухом состоянии (Р_{сух}) возрастает на 16% (образец 7) и 10,4% (образец 6), разрушающее усилие во влажном состоянии (Р_{вл}) возрастает на 20% (образцы 6 и 7) в сравнении с данными, полученными без стабилизирующих добавок.

Стоит отметить, что введение модифицированных крахмалов (образцы 6 и 7) в качестве стабилизирующих добавок в процессе изготовления бумаги приводит к возрастанию показателей разрывной длины на 7,8% (образец 7), влагопрочности в 1,34 раза (образец 7)

и в 1,21 раза (образец 6). Модифицированные крахмалы образцы 2–5 в качестве стабилизирующих добавок не оказывают заметного влияния на физико-механические показатели образцов бумаги.

Введение исследуемых модифицированных крахмалов в латексную эмульсию позволило получить следующие показатели, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические показатели образцов бумаги, полученных при введении модифицированных крахмалов в латексную эмульсию в качестве стабилизирующего вещества

№ образца	Масса 1 м ² /г	Впитываемость, г/м ²	Р _{сух}		Разрывная длина, м	Р _{вл}		Влагопрочность, %	Удлинение, %	
			кгс	Н		кгс	Н		в сухом состоянии	во влажном состоянии
1 ^а	84,6	79,5	5,7	55,6	4300	0,03	0,3	0,55	2,0	2,0
2 ^а	80,6	72,3	5,7	55,4	4790	0,02	0,2	0,36	3,0	2,1
3 ^а	81,8	74,6	6,5	63,5	4815	0,03	0,3	0,45	3,0	2,1
4 ^а	85,4	77,6	6,1	59,6	4560	0,02	0,22	0,38	2,0	2,0
5 ^а	84,9	80,7	6,3	61,6	4590	0,05	0,47	0,76	3,0	1,5
6 ^а	83,9	76,9	7,6	74,6	5685	0,07	0,7	0,9	4,0	1,8
7 ^а	85,5	68,2	8,4	82,4	6225	0,07	0,7	0,9	3,0	2,3

Как видно из полученных данных таблицы 2, введенные модифицированные катионные крахмалы в латексную эмульсию, которая являлась проклеивающим веществом при изготовлении образцов бумаги, влияют на физико-механические характеристики бумаги. Так, гидрофобные свойства повышаются почти у всех исследуемых образцов. Наибольшее повышение гидрофобности отмечается у образцов 7^а (на 14,21%) и 2^а (на 9,0%) в сравнении с исходной латексной эмульсией.

Введение всех исследуемых крахмалов в латексную эмульсию приводит к возрастанию показателей разрывной длины и разрушающего усиления в сухом состоянии. Наилучшие показатели отмечены у образца 7^а: разрушающее усилие в сухом состоянии возрастает в 1,5 раза, разрывная длина в 1,4 раза. Превышение показателей влагопрочности и разрушающего усилия во влажном состоянии в сравнении с исходным образцом наблюдается у образцов 5^а–7^а.

На основании проведенных исследований стоит отметить, что почти все исследуемые модификаторы, введенные в латексную эмульсию, улучшают эксплуатационные свойства бумаги. Лучшую стабилизирующую активность показали крахмалы Hi-Cat (образцы 6^а и 7^а) и крахмал № 10-21 в концентрации 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. латексной эмульсии.

Таким образом, на основании результатов исследований следует отметить, что катионные модифицированные крахмалы проявляют стабилизирующий эффект как в катионных так и в латексных эмульсиях. Лучший эффект стабилизации наблюдается в латексных дисперсных системах. Стабилизирующее действие модифицированных крахмалов приводит к улучшению гидрофобности образцов канифольных эмульсий (образцы 4–7) и всех образцов латексных эмульсий. Введение стабилизирующего вещества избирательно способствует улучшению физико-механических свойств образцов бумаги, полученных как из латексных, так и из канифольных эмульсий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шишаков Е. Б., Коваль В. В., Черная Н. В., Флейшер В.Л. Получение и применение катионированных полимеров в технологии бумаги / Е.П. Шишаков, В.В. Коваль, Н.В. Черная, В.Л. Флейшер // Химия и химическая технология переработки растительного сырья : материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск: БГТУ, 2018. – С. 146–150.

2. Литвяк В. В. Технология получения катионного крахмалов / В.В. Литвяк // Химия и химическая технология переработки растительного сырья: материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск: БГТУ, 2018. – С. 172–177.

3. Ламоткин А. И., Черная Н. В. Получение и внедрение новых клеевых композиций в производстве бумаги и картона / А.И. Ламоткин, Н.В. Черная // Химия и технология органических веществ. Труды БГТУ. – Минск : БГТУ, 2000. – С. 185–192.

4. Черная Н. В., Жолнерович Н. В. Технология бумаги и картона: метод. указания к лабораторным работам/ Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович. – Мн.: БГТУ, 2006. – 56 с.

Я.В. Боркина, асп.;
В.Л. Флейшер, канд. техн. наук, зав. кафедрой ХПД
(БГТУ, г. Минск)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИАМИНОАМИДОВ С КНИФОЛЬНО-МАЛЕИНОВЫМИ АДДУКТАМИ

В структуре полиаминоамидов адипиновой кислоты и диэтилентриамин имеют первичные и вторичные аминогруппы, способные вступать во взаимодействие со смоляными кислотами канифоли [1]. Модифицированием полиаминоамидов канифольно-малеиновыми аддуктами (КМА) можно получить новые химические продукты. Для получения продуктов с заданными свойствами необходимо иметь представление об особенностях протекания процесса взаимодействия полиаминоамидов с КМА.

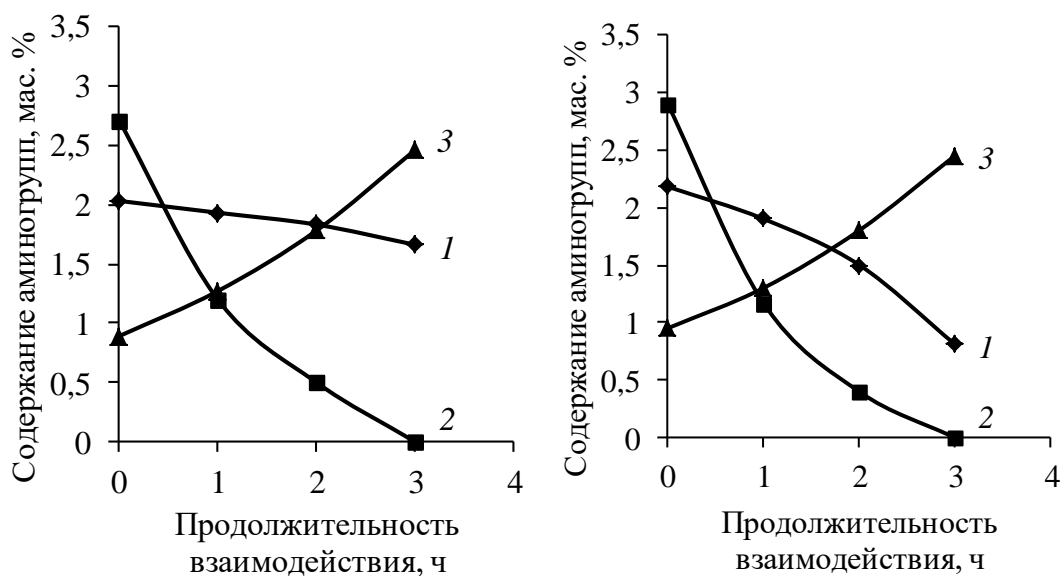
Цель работы – исследовать реакцию между полиаминоамидами на основе адипиновой кислоты и диэтилентриамин и КМА с различным содержанием малеопимаровой кислоты.

Взаимодействие полиаминоамидов линейного строения, полученных поликонденсацией исходных мономеров (адипиновая кислота и диэтилентриамин) в присутствии регулятора молекулярной массы моноэтаноламина при температуре 160–170°C, с КМА осуществляли в расплаве при 160–180°C в течение 3 ч. Количество КМА, взятое для модифицирования полиаминоамидов, соответствовало количеству вторичных аминогрупп в повторяющемся звене полимера [2]. КМА, отличающиеся содержанием малеопимаровой кислоты (8,55; 16,46 и 31,12 мас. %), добавляли в реакционную массу (полиаминоамид) порциями при непрерывном перемешивании.

Протекание процесса взаимодействия полиаминоамидов с КМА контролировали по изменению кислотного и аминного чисел реакционной массы, которые характеризовали изменение количества карбоксильных групп канифоли и аминогрупп полиаминоамидов соответственно. Снижение указанных показателей свидетельствовало о вступлении полиаминоамидов в химическое взаимодействие с КМА.

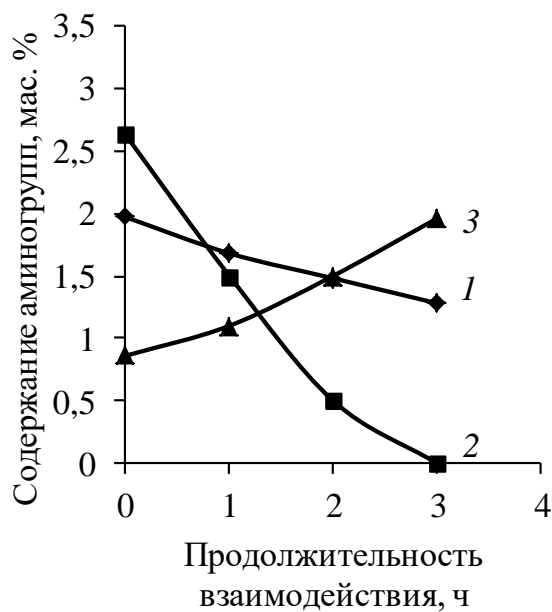
Химические и физические свойства полимеров напрямую зависят от их строения [3], однако продукты, образующиеся в результате протекания реакции между полиаминоамидами и КМА, представляют собой смесь сополимеров, построенных из прореагировавших и непрореагировавших звеньев, и непрореагировавшей канифоли. Поэтому, кроме кислотного и аминного чисел реакционной массы, при исследовании данной реакции определяли содержание первичных,

вторичных и третичных аминогрупп в реакционной массе (рисунок 1), которое отражало изменения в структуре полиаминоамидов.



а

б



в

**Рисунок 1 – Изменение количества первичных (1), вторичных (2) и третичных (3) аминогрупп в реакционной смеси при взаимодействии полиаминоамидов с КМА, отличающихся различным содержанием малеопимаровой кислоты (мас. %):
а – 8,55; б – 16,46; в – 31,12**

Из представленных зависимостей видно, что при взаимодействии полиаминоамидов с КМА участвуют все вторичные аминогруппы, которые, вероятнее всего, вступают в реакцию со смоляными и малеопимаровой кислотами КМА, а также участвуют в протекании побочных реакций, что приводит к значительному увеличению содержания третичных аминогрупп. Отмечено, что при взаимодействии полиаминоамидов с КМА, содержащим 8,55 мас. % малеопимаровой кислоты, (рисунок 1, а) в реакцию вступает 18,23 % первичных аминогрупп исходного полимера. При этом количество третичных аминогрупп увеличивается в 2,76 раза (на 176,40 %).

Взаимодействие КМА, содержащего 16,46 мас. % малеопимаровой кислоты, с полиаминоамидами (рисунок 1, б) в аналогичных условиях приводит к уменьшению количества первичных аминогрупп в их структуре на 62,78 % и увеличению количества третичных аминогрупп на 74,87 %.

При содержании малеопимаровой кислоты 31,12 мас. % в КМА количество первичных аминогрупп в структуре полимеров уменьшается на 35,03 %, количество третичных аминогрупп увеличивается в 2,24 раза (на 124,42 %, рисунок 1, в).

Таким образом, установлено, что полиаминоамиды адипиновой кислоты и диэтилентриамин наиболее активно вступают в реакцию с КМА, содержащим в своем составе 16,46 мас. % малеопимаровой кислоты. Продукты взаимодействия полиаминоамидов и КМА представляли собой твердые, прозрачные вещества темно-желтого цвета, содержащие смесь макромолекул разной длины, смоляные кислоты, жирные кислоты, нейтральные и окисленные вещества, а также малеопимаровую кислоту, не вступившую в реакцию, что в совокупности обуславливает сложность идентификации целевого продукта.

ЛИТЕРАТУРА

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

2 Боркина Я. В., Флейшер В. Л. Изучение направленности процесса поликонденсации адипиновой кислоты с диэтилентриамином // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 48–52.

3 Коршак В. В. Разнозвенность полимеров в связи с механизмом реакций их образования // Высокомолекулярные соединения. 1977. Т. XIX, № 6. С. 11798–1210.

С.И. Шпак, канд. техн. наук, доц.;
Е.П. Шишаков, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.;
В. П. Бухта, маг. (БГТУ, Минск)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИКАЦИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНОМ

В настоящее время в деревообрабатывающей промышленности широкое применение нашли карбамидоформальдегидные смолы (КФС), что обусловлено рядом факторов: относительно простая технология производства, доступные, крупнотоннажные и относительно недорогие исходные реагенты для синтеза. Но наряду с достоинствами КФС имеют ряд существенных недостатков. Во-первых, невысокая водостойкость КФС, во-вторых, карбамидоформальдегидные смолы являются основным источником свободного формальдегида в древесных композиционных материалах. Кроме того, они имеют ограниченную смешиваемость с водой и низкую стабильность при хранении [1]. Поэтому модифицирование карбамидоформальдегидных смол является актуальной задачей для деревообрабатывающей промышленности.

Целью работы является повышение водостойкости и снижение эмиссии свободного формальдегида из древесностружечных плит путем модифицирования карбамидоформальдегидной смолы дифенилолпропаном.

Дифенилолпропан используют в качестве исходного сырья при синтезе диановых смол, которые показали высокую водостойкость сравнимую с фенолформальдегидными смолами в технологии древесных композиционных материалов. При этом свойства полученных смол зависят от его количества по отношению к формальдегиду, что обусловлено образованием моно-, ди-, три- и тетраметилольных производных дифенилолпропана в разном соотношении [2-3].

Одной из основной характеристик КФС является время желатинизации при 100°C. Этот показатель определяет режим горячего пресования композиционных материалов. На рисунке 1 приведены зависимости времени желатинизации при 100°C от расхода дифенилолпропана.

Как видим из рисунка 1, увлечение расхода дифенилолпропана по отношению к массе КФС приводит к увеличению времени желатинизации смолы с 58 до 100 с, что ограничивает количество вводимого модификатора в клеевую систему. В тоже время повышается водостойкость модифицированной смолы.

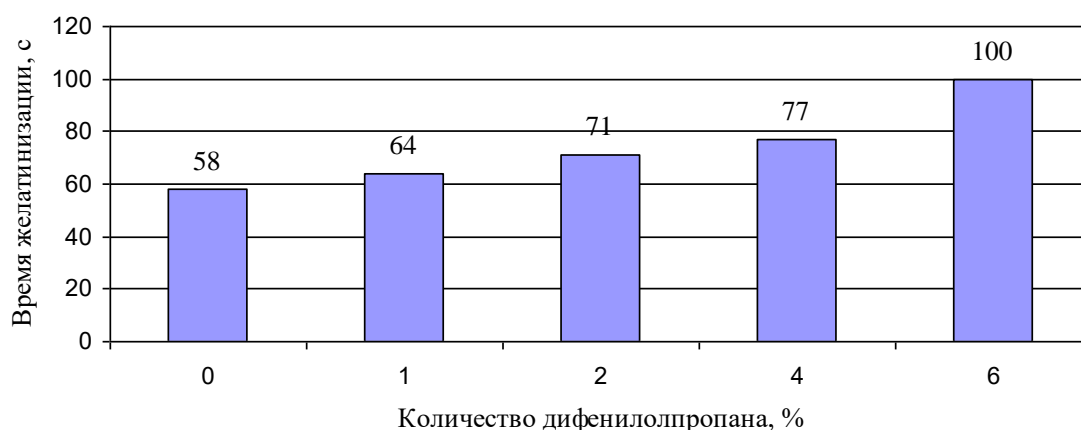


Рисунок 1 - Влияние дифенилолпропана на время желатинизации карамидоформальдегидной смолы при 100 °С

Оценку водостойкости смолы после модифицирования дифенилолпропином проводили по адгезионной прочности клеевого шва, полученного в результате горячего прессования двух полосок шпона при температуре 120°С и последующей гидротермической обработки при температуре 100°С (рисунок 2).

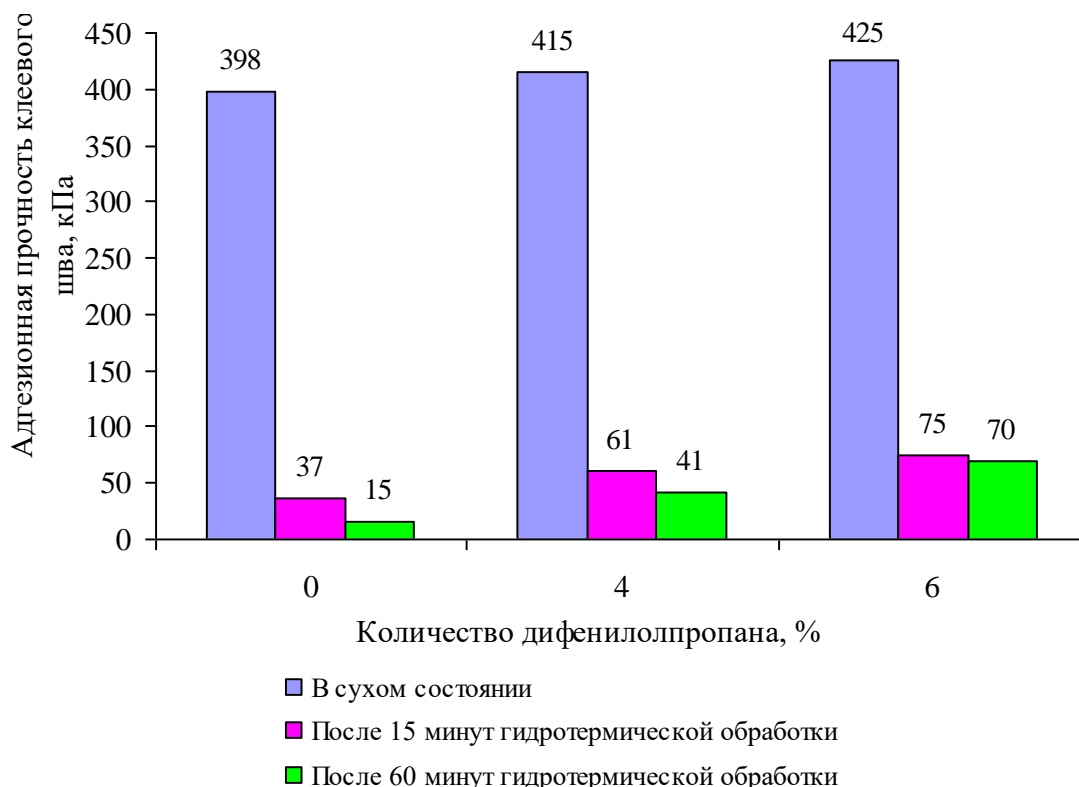


Рисунок 2 - Влияние дифенилолпропана на адгезионную прочность клеевого шва

Как видим из рисунка 2, дифенилолпропан повышает механическую прочность клеевого шва, как в сухом состоянии, так и после гидротермической обработки горячей водой при температуре 100°C. Это можно объяснить образованием химических связей между дифенилолпропаном и КФС, которые отличаются более высокой водостойкостью. Подтверждением этого может быть снижение содержания свободного формальдегида в древесностружечных плитах, полученных на основе КФС, модифицированной дифенилолпропаном (рисунок 3).

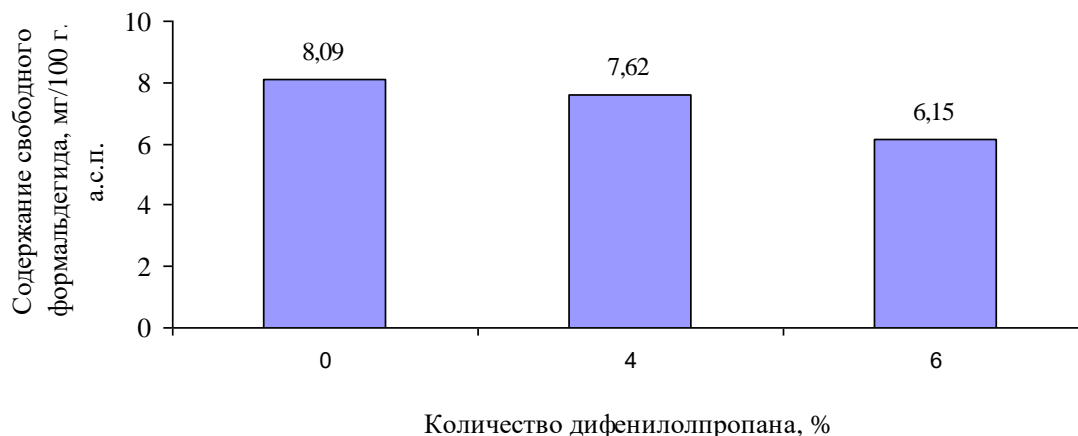


Рисунок 3 – Влияние дифенилолпропана на содержание свободного формальдегида в древесностружечных плитах

Как видно из рисунка 3, происходит снижение количества свободного формальдегида при увеличении количества дифенилолпропана, что повышает химическую безопасность плит.

Таким образом, применение дифенилолпропана для модифицирования карбамидоформальдегидных смол позволяет снизить эмиссию свободного формальдегида и повысить водостойкость, как самих смол, так и композиционных материалов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев, В.П. Синтетические клеи для древесных материалов / В.П. Кондратьев, В. И. Кондратенко. – М.: Научный мир, 2004. – 520 с.
2. Безопасные технологии водостойкой диановой смолы и древесной продукции с ее использованием / В.П. Кондратьев [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2002. – № 3. – С. 2–6.
3. Болтовский, В.С. Термохимическое модифицирование древесины диановой смолой / В.С. Болтовский, О.В. Остроух, Ю.Н. Кардош // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2018. – Т. 54, № 1. – С. 103–108.

А.Ю. Сидоренко, зав. лаб., канд. хим. наук;
 Ю.М. Курбан, мл. науч. сотр.; В.Е. Агабеков, зав. отделом,
 д-р хим. наук, академик НАН Беларуси
 (Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск);
 И.В. Ильина, ст. науч. сотр., канд. хим. наук;
 Н.С. Ли-Жуланов, науч. сотр., канд. хим. наук;
 К.П. Волчо, гл. науч. сотр., д-р хим. наук, проф. РАН;
 Н.Ф. Салахутдинов, зав. отделом, д-р хим. наук, член-корр. РАН
 (НИОХ, г. Новосибирск);
 Д.Ю. Мурзин, зав. лаб., д-р хим. н., проф.
 (Университет «Або Академи», г. Турку, Финляндия)

СИНТЕЗ БИОАКТИВНЫХ ТЕТРАЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3-КАРЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Синтез химических соединений на основе возобновляемого сырья, в частности компонентов древесины, является одним из актуальных направлений современной химии [1]. Одним из продуктов химической переработки древесины является живичный скипидар, основными компонентами которого являются α -пинен и 3-карена [2]. Реакция синтезируемого из 3-карена терпеноида 4-гидроксиметил-2-карена **1** с тризамещенными бензальдегидами по Принсу-Фриделю-Крафтсу приводит к образованию полициклических продуктов **2** (рисунок 1), при этом отдельные соединения с данной структурой обладают высокой цитотоксической активностью [3]. Катализаторами реакций типа Принса-Фриделя-Крафтса являются, как правило, сильные кислоты Льюиса, например, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [2].

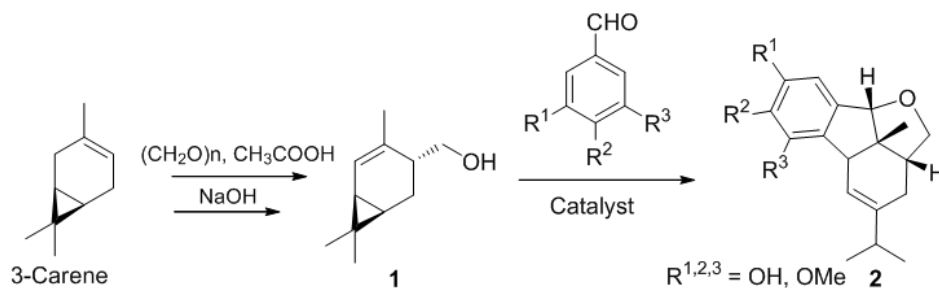


Рисунок 1 - Синтез тетрациклических соединений на основе 3-карена

В настоящей работе исследована реакция 4-гидроксиметил-2-карена с 3,4,5-триметоксибензальдегидом изучена в присутствии ряда мезопористых (размеры пор от 5,1 до 10,1 нм) алюмосиликатных катализаторов, таких как кислотно-обработанные иллит (Россия) и гал-

луазит (США), а также коммерческих монтмориллонитов К-10 и К-30 (Германия). В качестве катализаторов сравнения использовали типичные кислоты Бренстеда (ионо-обменная смола Amberlyst-15) и Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$).

В присутствии исследованных алюмосиликатов селективность по полициклическому продукту **2** составляет 78,3% на катализаторе К-10 с наибольшей кислотностью. Отметим, что с ростом температуры сушки К-10 от 50 до 200°C селективность по соединению **2** увеличивается от 62,0 до 81,0% соответственно. Это четко указывает, на то, что наиболее селективно эта реакция протекает в присутствии относительно сильных кислотных центров Бренстеда и Льюиса. В присутствии более сильных кислот ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и Amberlyst-15) выход продукта **2** не превышает 51,0%, при этом на ионо-обменной смоле Amberlyst-15, наблюдается превращение исходного терпеноида в 3,4-диметилкумол. В присутствии цеолита H-Beta-300 реакция не протекала, что обусловлено тем, что размеры интермедиатов (до 1,35 нм) превышают размеры его пор (0,76 нм). Таким образом, мезопористость исследованных алюмосиликатов являются одним из ключевых факторов, определяющих их каталитическую активность.

Показано, что реакция 4-гидроксиметил-2-карена с рядом замещенных бензальдегидов в присутствии монтмориллонита К-10 приводит к образованию соответствующих продуктов **2** с селективностью до 97,0%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Behr A. et al. Towards resource efficient chemistry: tandem reactions with renewables //Green Chemistry. – 2014. – Т. 16. – №. 3. – С. 982-1006.
2. Sidorenko A. Yu. et al. Catalytic isomerization of α -pinene and 3-carene in the presence of modified layered aluminosilicates // Molecular Catalysis. – 2017. – Т. 443. – С. 193-202.
3. Roy S. Prins-Friedel-Crafts Cyclization: Synthesis of Diversely Functionalized Six-Membered Oxacycles //Current Organic Chemistry. – 2021. – Т. 25. – №. 5. – С. 635-651.
4. Kurbakova S. Y. et al. The short way to chiral compounds with hexahydrofluoreno [9,1-bc] furan framework: Synthesis and cytotoxic activity //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2015. – Т. 23. – №. 7. – С. 1472-1480.

УДК 539.16 (476)

В.М. Босак, д-р с.-г. навук, праф.;
Т.У. Сачыўка, канд. с.-х. навук, дац. (БДСГА, г. Горкі);
А.У. Дамнянкова, канд. с.-х. навук, дац. (БДТУ, г. Мінск)

ЗАБЯСПЯЧЭННЕ БЯСПЕКІ ЖЫЦЦЯДЗЕЙНАСЦІ Ў АГРАПРАМЫСЛОВЫМ КОМПЛЕКСЕ

Сельскагаспадарчая вытворчасць з'яляецца своеасаблівай галіной эканомікі, якая характарызуецца шэрагам спецыфічных асаблівасцей: сезоннасць значнай часткі вытворчых працэсаў, працяглая праца на адкрытым паветры ў палявых умовах, вялікая колькасць тэхналагічных аперацый, праца з рознабаковай тэхнікай і абсталяваннем, выкарыстанне ўгнаенняў і пестыцыдаў і г. д. Усё гэта патрабуе асаблівых мер па забяспячэнню бяспекі жыццядзейнасці і аховы працы, прадухіленню вытворчага траўматызму і прафесійных захворванняў [4, 5, 6, 8].

Патрэбна таксама адзначыць, што акрамя тэхнагеннай бяспекі, работнікамі аграпрамысловага комплексу надаецца шмат высілкаў для забяспячэння харчовай бяспекі, экалагічнай бяспекі, супрацьпажарнай бяспекі, радыяцыйнай бяспекі (у зонах, дзе сельская гаспадарка вядзецца на забруджаных радыёнуклідамі тэрыторыях), што таксама ў поўнай меры адносіцца да забяспячэння бяспекі жыццядзейнасці ў аграпрамысловым комплексе Рэспублікі Беларусь.

У многім вырашэнне праблем бяспекі жыццядзейнасці і аховы працы ў аграпрамысловым комплексе залежыць ад якасці падрыхтоўкі спецыялістаў і іх здольнасці знаходзіць правільныя і своєчасовыя кіраўнічыя і тэхнічныя рашэнні ва ўмовах сучаснай сельскай гаспадаркі [1–3, 7].

Падрыхтоўка па пытаннях бяспекі жыццядзейнасці і аховы працы на Беларусі, прынамсі ў вышэйшых навучальных установах аграрнага накірунку, праводзіцца перш-наперш пры выкладанні дысцыплін “Бяспека жыццядзейнасці чалавека”, “Ахова працы”, “Абарона насельніцтва і аб’ектаў ад надзвычайных сітуацый. Радыяцыйная бяспека” і напісанні раздзела па ахове працы ў дыпломных практах (роботах) [9].

Акрамя таго, вядзецца падрыхтоўка на I і II ступенях вышэйшай адукацыі, падрыхтоўка кадраў вышэйшай навуковай кваліфікацыі ў аспірантуры, перападрыхтоўка на базе вышэйшай адукацыі, а таксама павышэнне кваліфікацыі як непасрэдна па пытаннях бяспекі жыццядзейнасці, так і ў якасці дадатковых заняткаў пры павышэнні кваліфікацыі па профільных спецыяльнасцях [1, 2, 7].

ЛІТАРАТУРА

1. Андруш, В.Г. Особенности подготовки специалистов по охране труда в Республике Беларусь / В.Г. Андруш, В.Н. Босак // Актуальные проблемы формирования кадрового потенциала для инновационного развития АПК. – Минск: БГАТУ, 2016. – С. 69–74.
2. Босак, В.М. Бяспека жыццядзейнасці чалавека: нарматыўнае забяспячэнне і асаблівасці выкладання / В.М. Босак, Т.У. Сачыўка, З.С. Кавалевіч // Перспективы развития высшей школы. – Гродно: ГГАУ, 2015. – С. 120–121.
3. Босак, В.Н. Инновационные тенденции в управлении образовательным процессом в Институте повышения квалификации и переподготовки кадров АПК БГАТУ / В.Н. Босак, И.Е. Жабровсий, С.А. Пуйман // Инновационные подходы в управлении агропромышленным комплексом. – Барнаул, 2013. – С. 419–420.
4. Босак, В.Н. Обеспечение безопасности при работе с пестицидами и удобрениями / В.Н. Босак // Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК. – Минск: БГАТУ, 2014. – С. 396–399.
5. Босак, В.Н. Совершенствование технических приемов обеспечения безопасности при производстве комбикормов / В.Н. Босак, В.Г. Андруш, Т.Г. Натынчик // Инновационные технологии производства, хранения и переработки продукции растениеводства. – Рязань: РГАТУ, 2014. – С. 54–56.
6. Войтова, А.В. Развитие льноводческой отрасли Республики Беларусь: проблемы и перспективы / А.В. Войтова, В.Н. Босак // Научный потенциал молодежи – будущему Беларуси. – Пинск: ПолесГУ, 2010. – С. 114–116.
7. Переподготовка и повышение квалификации по охране труда: опыт БГСХА / В.Н. Босак [и др.] // Перспективы высшей школы. – Гродно: ГГАУ, 2021. – С. 338–341.
8. Требования охраны труда при работе с пестицидами и удобрениями / М.П. Акулич [и др.] // Инновационные решения в технологиях и механизации сельскохозяйственного производства. – Горки: БГСХА, 2022. – Вып. 7. – С. 3–6.
9. Челноков, А.А. Современные требования подготовки специалистов в области безопасности жизнедеятельности на стадии дипломного проектирования / А.А. Челноков, В.Н. Босак, А.К. Гармаза // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация – Минск, 2011. – С. 37–319.

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

НОВЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЕДЕНИЮ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА НА ТЕРРИТОРИИ РАДИОАКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Радиоактивное загрязнение земель после аварии на Чернобыльской АЭС потребовало принятия комплексных мер по обеспечению получения нормативно чистой сельскохозяйственной продукции [1–9].

В отдаленный период после аварии на Чернобыльской АЭС произошли существенные изменения по уровню и площадям радиоактивного загрязнения земель. В связи с этим разработаны новые нормативные материалы по ведению сельскохозяйственного производства на загрязненных радионуклидами землях.

К основным новым нормативным материалам по ведению сельскохозяйственного производства относятся:

– Рекомендации по эффективному использованию почв с высокими параметрами перехода ^{137}Cs и ^{90}Sr в растениеводческую продукцию / Н.Н. Цыбулько [и др.]. – Минск, 2019. – 76 с.;

– Рекомендации по применению органических удобрений на загрязненных радионуклидами пахотных землях в отдаленный период после аварии на Чернобыльской АЭС / И.М. Богдевич [и др.]. – Минск, 2020. – 28 с.;

– Методика крупномасштабного агрохимического и радиационного обследования почв сельскохозяйственных земель Республики Беларусь / И.М. Богдевич [и др.]. – Минск, 2020. – 45 с.;

– Рекомендации по эффективному использованию загрязненных радионуклидами эрозионноопасных земель / Н.Н. Цыбулько [и др.]. – Минск, 2021. – 32 с.;

– Рекомендации по ведению сельскохозяйственного производства на территории радиоактивного загрязнения Республики Беларусь на 2021–2025 годы / Н.Н. Цыбулько [и др.]. – Минск, 2021. – 144 с.

– Рекомендации по оптимизации возделывания сельскохозяйственных культур в почвенно-радиоэкологических условиях Гомельской и Могилевской областей / Н.Н. Цыбулько [и др.]. – Минск, 2021. – 83 с.

Внедрение в производство новых рекомендаций по ведению аграрного производства на загрязненных радионуклидами землях в отдаленный период после аварии на Чернобыльской АЭС обеспечит получение нормативно чистой сельскохозяйственной продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Босак, В.Н. Обеспечение продовольственной безопасности регионов, пострадавших от аварии на Чернобыльской АЭС / В.Н. Босак, Т.В. Сачивко // Развитие агропромышленного производства и сельских территорий. – Новосибирск, 2016. – С. 70–74.

2. Босак, В.Н. Обеспечение радиационной безопасности в АПК Республики Беларусь / В.Н. Босак, Т.В. Сачивко // Дальневосточная весна – 2016. – Комсомольск-на-Амуре: КНАГТУ, 2016. – С. 131–133.

3. Босак, В.Н. Порядок информирования населения о радиационной обстановке в лесах / В.Н. Босак, Т.В. Сачивко, А.В. Домненкова // Технология органических веществ. – Минск, 2021. – С. 67–68.

4. Радиационные технологии в пищевой перерабатывающей промышленности / Г.А. Чернушевич [и др.] // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 72–73.

5. Сачивко, Т.В. Мероприятия по обеспечению радиационной безопасности в сельском хозяйстве / Т.В. Сачивко, В.Н. Босак // Инновационные решения в технологиях и механизации сельскохозяйственного производства. – Горки: БГСХА, 2021. – Вып. 6. – С. 46–49.

6. Сачивко, Т.В. Нормирование содержания радионуклидов / Т.В. Сачивко, В.Н. Босак, А.В. Домненкова // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 69–70.

7. Сачивко, Т.В. Особенности мероприятий по обеспечению радиационной безопасности в АПК Республики Беларусь / Т.В. Сачивко, Ю.В. Азаренко, В.Н. Босак // 30 лет после Чернобыльской катастрофы. Роль союзного государства в преодолении ее последствий. – Горки: БГСХА, 2015. – С. 189–193.

8. Сачивко, Т.В. Применение радиопротекторов для защиты от облучения / Т.В. Сачивко, В.Н. Босак, А.В. Домненкова // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2020. – С. 73–74.

9. Сачивко, Т.В. Усовершенствование мероприятий по обеспечению радиационной безопасности в АПК Республики Беларусь / Т.В. Сачивко, В.Н. Босак // Инновационные решения в технологиях и механизации сельскохозяйственного производства. – Горки: БГСХА, 2022. – Вып. 7. – С. 44–47.

Г.А. Чернушевич, ст. преп.;
С.В. Киселев, канд. техн. наук, ст. преп.;
А.В. Домненкова, канд. с-х. наук, доц.;
Н.О. Азовская, канд. с-х. наук, ст. преп.
(БГТУ, Минск)

ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПИТАНИЯ НАСЕЛЕНИЯ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОГО РАДИАЦИОННОГО РИСКА

Известно, что основной причиной радиоактивного загрязнения территории Республики Беларусь являются последствия катастрофы на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС). Радиоактивное загрязнение лесных угодий Республики Беларусь непосредственно после аварии (1986 г.) составляло 23% и к 2022 г. снизилось до 16%. На сегодняшний день в той или иной степени загрязнены радионуклидами территории 44 лесхозов Беларуси. По прогнозам, к 2046 г ожидается постепенное снижение степени радиоактивного загрязнения территории, а площадь загрязнения с плотностью более 37 кБк/м² (1 Ки/км²) будет составлять около 830 тыс. га [1, 2]. Таким образом, в зоне радиоактивного загрязнения лесхозов еще останется значительная площадь лесных массивов. Задача долгосрочного прогноза радиоактивного загрязнения лесных пищевых продуктов, вносящих вклад в дозу внутреннего облучения населения, проживающего на территориях с высоким уровнем радиоактивного загрязнения территорий Республики Беларусь, является актуальной [1, 3-10].

На сегодняшний день большую часть дозовой нагрузки население получает за счет потребления продуктов питания местного производства и даров природы со значительным содержанием в них радионуклидов. В отличие от внешнего облучения опасность радионуклидов, попавших внутрь организма, обусловлена тем, то их действие продолжается в течение всего промежутка времени, пока радионуклиды не будут выведены из организма в результате физиологических обменных процессов и радиоактивного распада. Основным дозообразующим элементом является цезий-137. Установлено, что пищевые продукты леса, составляющие всего несколько процентов от массы ежедневного рациона сельских жителей Белорусского Полесья, определяют поступление в их организм до 50% общей активности цезия-137, содержащейся в рационе питания [1, 3-6, 8-10].

В свою очередь очищение организма человека от радионуклидов идет через почки, печень, желудочно-кишечный тракт. Без применения специальных средств, время выведения из организма половины всего

цезия-137 у взрослого человека составляет 90–150 дней, у детей – 15–75 дней в зависимости от возраста. Это значит, что в случае проживания на зараженной территории человеческий организм практически постоянно будет подвержен воздействию радиации [8, 9].

При рассмотрении цепочек, по которым радионуклиды попадают в организм человека, легко установить, что для ограничения или устранения поступления радионуклидов достаточно в одних случаях исключить какое-нибудь звено, в других – наоборот, добавить, например, дополнительную обработку продуктов [9, 10].

Обработка продуктов питания приводит к существенному снижению содержания в них радионуклидов. При подготовке к употреблению картофеля, корнеплодов, овощей и фруктов, зерна прежде всего необходимо применять приемы первичной очистки. В первую очередь удаляются части продукта, в которых накапливается больше всего радиоактивных веществ. Перед употреблением и приготовлением продукции растениеводства необходимо соблюдать следующие правила: тщательно промывать в проточной воде ягоды и овощи; у капусты снимать кроющие листья; картофель и корнеплоды очищать от земли и промывать и срезать ботву вместе с венчиком. Квашение, маринование приводит к дополнительному снижению радионуклидов, но при этом следует помнить, что рассолы и маринады употреблять в пищу не рекомендуется [8, 9].

Вторым способом уменьшения внутреннего облучения и разрушающего действия радиации является ускоренное выведение радионуклидов из организма, что достигается применением специальных препаратов – энтеросорбентов. В частности, для радиационной защиты, нужны вещества, которые обладают сорбционными свойствами по отношению к радионуклидам – пищевые волокна, которые являются неусвояемыми углеводами, клетчаткой растительного происхождения [9].

Способностью связывать и ускоренно выводить из организма токсичные вещества (в т. ч. радионуклиды) обладают некоторые пищевые продукты, в частности пектины.

Пектиновые препараты не являются лекарствами, а относятся к пищевым добавкам, так как содержат естественные продукты, главный из которых – пектин, который содержится в овощах и фруктах.

Пектинсодержащие пищевые добавки рекомендуется применять взрослым – по 1–2 чайные ложки 3 раза в день, детям – по 1 чайной ложке 2 раза в день. Продолжительность курса реабилитации – три-четыре недели (ежеквартально). За 3–4 недели выводится до 90% радиоактивных веществ [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиационный контроль [Электронный ресурс] / Государственное учреждение по защите и мониторингу леса «Беллесозащита» – Минск, 2022. – Режим доступа: <https://bellesozaschita.by/radiacionnyj-kontrol>. – Дата доступа: 07.01.2022.
2. Карбанович, Л.Н. Площадь радиоактивного загрязнения лесов уменьшилась / Л.Н. Карбанович / Белорусская лесная газета / вып. № 1 (1387) от 06.01.2022 г.
3. Правила ведения лесного хозяйства на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению в результате катастрофы на Чернобыльской АЭС. Минск, 2016. – 16 с.
4. Критерии оценки радиационного воздействия: ГН 28.12.2012 № 213. Минск: М-во здравоохранения Респ. Беларусь, 2012. – 136 с.
5. Республиканские допустимые уровни содержания радионуклидов цезия-137 и стронция-90 в пищевых продуктах и питьевой воде (РДУ-99): ГН 10-117-99. – Минск, 1999. – 4 с.
6. Домненкова, А.В. Радиационный контроль продукции побочного пользования / А.В. Домненкова, В.А. Домненков // Технология органических веществ: тезисы 79-й НТК. – Минск: БГТУ, 2015. – С. 38.
7. Домненкова, А.В. Особенности миграции цезия-137 по компонентам лесного биогеоценоза / А.В. Домненкова, Л.Н. Карбанович / Сахаровские чтения 2016 года: экологические проблемы XXI века: материалы 16-й междунар. Науч. Конф., 19-20 мая 2016 г., г. Минск, Республика Беларусь / под ред. С.А. Маскевича, С.С. Позняка, Н.А. Лысухо. – Минск: МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ, 2016. – С. 211.
8. Домненкова, А.В. Организация рационального питания в условиях радиационного фактора / А.В. Домненкова / Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2016. – С. 3.
9. Савенко, В.С. Радиоэкология: учебное пособие для студентов высших и средних учебных заведений / В.С. Савенко. – Санкт-Петербург, 2007. – 192 с.
10. Сачивко, Т.В. Нормирование содержания радионуклидов / Т.В. Сачивко, В.Н. Босак, А.В. Домненкова // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 69–70.
11. Босак, В.Н. Порядок информирования населения о радиационной обстановке в лесах / В.Н. Босак, Т.В. Сачивко, А.В. Домненкова // Технология органических веществ. – Минск, 2021. – С. 67–68.

А.В. Домненкова, канд. с.-х. наук, доц.;
Г.А. Чернушевич, ст. преп.;
С.В. Киселев, канд. техн. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск);
В.Н. Босак, д-р с.-х. наук, проф. (БГСХА, г. Горки)

ПОСТАВКА ДРЕВЕСНОГО ТОПЛИВА С СОБЛЮДЕНИЕМ НОРМ И ПРАВИЛ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

В Республике Беларусь территория лесного фонда, отнесенная к зонам радиоактивного загрязнения, составляет на 01.01.2022 г. 1513,14 тыс. га или 15,62% от общей площади. В 43 лесхозах (200 лесничествах) территории лесного фонда отнесены в установленном порядке к зонам радиоактивного загрязнения на определенной площади (в 2021 году – 44 лесхоза и 206 лесничеств). Ведение лесного хозяйства в зонах радиоактивного загрязнения регламентируется с учетом плотности загрязнения почв цезием-137, возможности получения нормативно чистой лесной продукции и осуществляется с обязательным радиационным контролем [1, 2].

В лесхозах с территориями лесного фонда в зонах радиоактивного загрязнения контролируют содержание цезия-137 в древесном топливе (дровах, щепе, топливных гранулах) на соответствие республиканским допустимым уровням. Использование древесного топлива осуществляется с учетом уровня содержания цезия-137 и производительности котельных установок:

- 200 Бк/кг для котельных мощностью более 0,1 МВт;
- 300 Бк/кг для котельных мощностью менее 0,1 МВт и изготовления щепы топливной;
- 740 Бк/кг для котельных мощностью менее 0,1 МВт и бытовых печей [7, 9-11].

При использовании древесного топлива с содержанием цезия-137, не превышающим допустимые уровни, обеспечено соблюдение норм радиационной безопасности (активность зольных отходов не превышает 10 000 Бк/кг – уровень изъятия для цезия-137) [6].

В результате проведения ежегодного радиационного контроля продукции лесного хозяйства, проводимого Государственным учреждением по защите и мониторингу леса «Беллесозащита», превышение допустимых уровней содержания цезия-137 в древесине установлено на территории лесного фонда в 12 лесхозах – Гомельского ГПЛХО (8 лесхозов), Могилевского (4). В 2020 г. в 23 из 44 лесхозов (54,5% от всех «загрязненных») удельная активность цезия-137 в древесине не

превысила 200 Бк/кг, в 26 (59%) – 300 Бк/кг [1].

Объем заготовленной дровяной древесины в 2015 г. в Гомельском и Могилевском ГПЛХО составил 1446,03 тыс. м³, из которых на долю дров с уровнем содержания цезия-137 до 200 Бк/кг пришлось 1211,07 тыс. м³ (83,8%), 200–740 Бк/кг – 198,74 тыс. м³ (13,7%), более 740 Бк/кг – 36,22 тыс. м³ (2,5%) [3, 4].

Содержание цезия-137 в древесном топливе указывается в отписках штампов на сопроводительных документах к отгружаемым партиям или в паспортах радиационной безопасности [5-8].

При поставке на экспорт действуют более строгие ограничения по содержанию радиоактивного цезия. С 1 января 2021 г. в Латвии введено требование к содержанию цезия-137 в партиях древесины, используемой в качестве топлива: удельная активность цезия-137 не должна превышать 10 Бк/кг. Согласно Правилам [12], утвержденным Кабинетом Министров Латвии 15.09.2020 г. № 576, партии поставляемого древесного топлива должны сопровождаться документом (на бумажном носителе), подтверждающим соблюдение этих требований. В качестве такого документа используется паспорт радиационной безопасности. В паспорте содержится информация о том, что в поставляемой партии содержание цезия-137 не превышает значения, установленного в результате проведения радиометрических измерений, указывается номер и дата протокола испытаний, выданного аккредитованным подразделением радиационного контроля [13-17].

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиационный контроль [Электронный ресурс] / Государственное учреждение по защите и мониторингу леса «Беллесозащита» – Минск, 2022. – Режим доступа: <https://bellesozaschita.by/radiacionnyj-kontrol>. – Дата доступа: 07.01.2022.

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

3. Босак, В.Н. Заготовка и использование дровяной древесины в зонах радиоактивного загрязнения / В.Н. Босак, А.В. Домненкова, Е.В. Сермакшева, Л.Н. Карбанович // Труды БГТУ. 2017. № 2: Лесная и деревообработ. пром-ть. – С. 310–315.

4. Домненкова, А.В. Особенности использования древесного топлива с учетом радиационного фактора / А.В. Домненкова, Е.В. Сермакшева, В.Н. Босак / Система управления экологической безопасностью: сборник трудов XI заочной международной научно-практической конференции (Екатеринбург, 30–31 мая 2017 г.). – Екатеринбург: УрФУ, 2017. – С. 208–211.

5. Правила ведения лесного хозяйства на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению в результате катастрофы на Чернобыльской АЭС. Минск, 2016. – 16 с.

6. Критерии оценки радиационного воздействия: ГН 28.12.2012 № 213. Минск: М-во здравоохранения Респ. Беларусь, 2012. – 136 с.

7. Республиканские допустимые уровни содержания цезия-137 в древесине, продукции из древесины и древесных материалов и прочей пищевой продукции лесного хозяйства (РДУ/ЛХ-2001): ГН 2.6.1.10-1-01-2001. Минск: М-во здравоохранения Респ. Беларусь, 2001. – 7 с.

8. Перетрухин, В.В. Радиационный контроль древесного топлива для энергетических установок (на примере ОАО «Ивацевичдрев») / В.В. Перетрухин, Г.А. Чернушевич, В.Н.Босак // Труды БГТУ. 2015. № 2: Лесная и деревообаб. пром-сть. – С. 202–205.

9. Щепа топливная. Технические условия: ТУ ВУ 100145188.003-2009. Минск: М-во лесного хоз-ва Респ. Беларусь, 2009. – 10 с.

10. Дрова. Технические условия: СТБ 1510-2012. Минск: М-во лесного хоз-ва Респ. Беларусь, 2012. – 14 с.

11. Отходы древесные для изготовления топлива. Общие технические условия: СТБ 1867-2009. Минск: М-во лесного хоз-ва Респ. Беларусь, 2009. – 12 с.

12. Prasības aizsardzībai pret jonizējošo starojumu, ko izraisa radionuklīda cēzija 137 saturs koksnē, kas ievesta Latvijā no citas valsts. Ministru kabineta noteikumi Nr. 576, Rīgā 2020. Gada 15. septembrī.

13. Босак, В.Н. Порядок информирования населения о радиационной обстановке в лесах / В.Н. Босак, Т.В. Сачивко, А.В. Домненкова // Технология органических веществ. – Минск, 2021. – С. 67–68.

14. Сачивко, Т.В. Нормирование содержания радионуклидов / Т.В. Сачивко, В.Н. Босак, А.В. Домненкова // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 69–70.

15. Босак, В.Н. Обеспечение радиационной безопасности в лесном хозяйстве Республики Беларусь / В.Н. Босак, Т.В. Сачивко, А.В. Домненкова // Дальневосточная весна – 2018. – Комсомольск-на-Амуре, 2018. – С. 221–224.

16. Босак, В.Н. Радиационная безопасность в лесном хозяйстве / В.Н. Босак, Л.А. Веремейчик. – Минск: РИПО, 2018. – 277 с.

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

А.В. Домненкова, канд. с-х. наук, доц.;
Г. А. Чернушевич, ст. преп.;
Н.О. Азовская, канд. с-х. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск);
В.Н. Босак, д-р с-х. наук, проф.;
Т.В. Сачивко, канд. с-х. наук, доц. (БГСХА, г. Горки)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

По данным ФАО (Продовольственная и сельскохозяйственная организация) ООН 25-30 % сельскохозяйственной продукции пропадает в результате поражения культур насекомыми-вредителями и болезнями, бактериальной порчи продуктов и др. Ежегодно от желудочно-кишечных заболеваний, вызванных некачественной продукцией, умирает около 2 млн. человек. На сегодняшний день безопасность пищевой продукции, ее сохранность (без потери качества в течение длительного периода), является таким же важным вопросом, как и ее производство. Также следует отметить, что сокращение потерь продукции является одним из существенных резервов повышения эффективности производства [1, 3].

Широко используемые технологии, такие как, высушивание, обработка химическими веществами, в настоящее время поставлены под сомнение в плане их биологической безопасности, экономичности и качества получаемой в результате такой обработки продукции.

Актуальным в наши дни является внедрение экологически безопасных технологий, среди которых наиболее перспективными являются технологии с применением ионизирующего и неионизирующего излучений [1-3].

За последние десятилетия проведены исследования в области сохранения пищевых продуктов с помощью лучевой обработки, которые подтвердили, что эта технология позволяет снизить потери урожая и производить продукты, безопасные для употребления [1-18].

На основании анализа данных многолетних исследований ведущими странами мира, объединенным комитетом экспертов ФАО/МАГАТЭ/ВОЗ было принято, что обработка пищевых продуктов ионизирующим излучением дозой до 10 кГр считается безопасным и может быть использовано без ограничений и без дополнительной проверки его безопасности. Облучение продукции дозой до 10 кГр не приводит к изменению пищевых свойств продукта, позволяя при этом инактивировать неспорные микроорганизмы (плесень,

дрожжи и бактерии), предотвращая, таким образом, порчу продукции и отравления [3, 12-15]. Облучение пищевой продукции с поглощенной дозой выше 10 кГр должно быть обосновано и документировано.

Продукция сельского хозяйства должна быть допущена к радиационной обработке только с утвержденными аккредитованной лабораторией минимально требуемыми и максимально допускаемыми значениями поглощенной дозы для каждого вида продукции [3, 13-15].

Таблица – Диапазон доз облучения в зависимости от назначения

Назначение облучения	Доза, кГр
Борьба с вредителями и паразитами	0,15-0,5
Инактивация патогенных микроорганизмов и организмов, вызывающих порчу продукции	1,0-7,0
Обеззараживание специй, зелени	5,0-10,0
Задержка прорастания луковиц и клубней	0,03-0,15
Улучшение, убыстрение вызревания фруктов	0,03-0,15
Увеличение срока хранения (мясо, ягоды, грибы и т.п.)	1,0-3,30
Стерилизация мяса упакованного	25-70
Радиационная стерилизация	25-50

Исследования показали, что эффективность облучения зависит многих факторов, таких вид продукции, доза излучения, как долго и при каких условиях обрабатывалась продукция, условий ее хранения.

На сегодняшний день радиационные технологии используются более чем в 60 странах мира. В мире работает более 130 радиационных центров. Ежегодно в мире обрабатывается 1,5-2,0 млн. тонн сельскохозяйственной продукции. Мировой рынок услуг по обработке сельскохозяйственной, пищевой продукции облучением в 2020 г. составил около 4,5 млрд. долл. США. Согласно экспертным прогнозам к 2030 г. он вырастет до 10,9 млрд. долл. США [3, 16,17].

Радиационные технологии активно развиваются в наших странах-соседках России, Польше, где ведутся исследования, разрабатывается нормативная документация, открываются специализированные центры, готовятся аккредитованные лаборатории по идентификации продукции [3, 10, 11, 18].

Для содействия внедрению использования радиационных технологий в сельском хозяйстве и пищевой промышленности необходима разработка национального законодательства и нормативных процедур, которые укрепят уверенность среди торгующих государств в том, что пищевые продукты, облученные в одной стране и предлагаемые

для продажи в другую страну, отвечают всем необходимым стандартам [3, 18]. Радиационные технологии способны решить мно-

гие вопросы продовольственной безопасности, они конкурентоспособны, экономически эффективны, экологически безопасны и встраиваемы в традиционные технологии производства, хранения и переработки.

Одним из основных требований безопасного использования ионизирующего облучения при обработке пищевых продуктов является их обязательная маркировка в соответствии с установленными международными правилами [14].



РАДУРА (RADURA, англ.) – международный символ, указывающий на то, что пищевой продукт был облучен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ян ван Козэй Лучевая обработка пищевых продуктов / Ян ван Козэй / Бюллетень МАГАТЭ. Т. 23. № 3. – С.37-41.
2. Чернушевич, Г.А. Радиационные технологии в пищевой перерабатывающей промышленности / Г.А. Чернушевич [и др.] // Технология органических веществ. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 72–73.
3. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности: состояние и перспективы / Сборник докладов Международной научно-практической конференции (Обнинск, 26-28 сентября 2018 г.). – Обнинск, 2018. – 358 с.
4. Санжарова, Н.И. Фундаментальные и прикладные аспекты применения радиационных технологий в сельском хозяйстве и пищевой промышленности / Н.И. Санжарова, Г.В. Козьмин, С.А. Гераськин // Применение химических веществ, ионизирующих и неионизирующих излучений в агробιοтехнологиях: сборник докладов круглого стола в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 21 сентября 2016 г. Обнинск: ФГБНУ ВНИИРАЭ, 2016. – С. 109-112.
5. Молин, А.А. Радиационные технологии в агрокомплексе и пищевой промышленности / А.А. Молин, С.В. Будник // Применение химических веществ, ионизирующих и неионизирующих излучений в агробιοтехнологиях: сборник докладов круглого стола в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 21 сентября 2016 г. Обнинск: ФГБНУ ВНИИРАЭ, 2016. – С. 87.
6. Козьмин, Г.В. Радиационные технологии в сельском хозяйстве и пищевой промышленности / Г.В. Козьмин, С.А. Гераськин, Н.И. Санжарова (ред.). – Обнинск: ВНИИРАЭ, 2015. – 400 с.
7. Шатров, Г.Н. О регламентации применения радиационной обработки пищевых продуктов в международном законодательстве /

Г.Н. Шатров, О.В. Багрянцева // Вопросы питания. 2012. Том 81. №1. – С. 49-56.

8. Быстров, П.А. Перспективы применения ионизирующего облучения для обеспечения микробиологической безопасности пищевой продукции / П.А.Быстров [и др.] // IV международная конференция «Лазерные плазменные исследования и технологии» ЛАПЛАЗ-2018: Сборник научных трудов. М.: НИЯУ МИФИ, 2018. – С. 385-386.

9. Кодекс Алиментариус. Облученные продукты питания. Совместная программа ФАО/ВОЗ по стандартам на пищевые продукты. М.: Весь Мир, 2007. – 21 с.

10. Громов, А.А. Обработка пищевых продуктов ионизирующим излучением в Российской Федерации / А.А. Громов [и др.] // Сборник докладов Международной научно-практической конференции (Обнинск, 26-28 сентября 2018 г.). – Обнинск, 2018. – С. 152-154.

11. Лой, Н.Н. Влияние гамма-облучения на хранение и качество свежих овощей и фруктов / Н.Н. Лой [и др.] // Сборник докладов Международной научно-практической конференции (Обнинск, 26-28 сентября 2018 г.). – Обнинск, 2018. – С. 214-217.

12. WHO (1981) Wholesomeness of irradiated food: report of a joint FAO / IAEA / WHO Expert Committee. Geneva, World Health Organization (WHO Technical Report Series, №659).

13. Безопасность и пищевая ценность облученной пищи. ВОЗ. – Женева, 1995. – 209 с.

14. General standard for the labeling of prepackaged foods // Codex Stan. 1-1985. – 7 p.

15. Технические нормы и правила, касающиеся облучения пищевых продуктов. САС/RCP 19-1979, Rev. 2-2003. 8 с.

16. Концепция стратегической программы исследований технологической платформы «Радиационные технологии». Москва-Сколково, 2012.

17. Food Manufacturing Market Trends: Global Food Irradiation Market Outlook (2014-2022). 2015. – P. 79.

18. Тимакова, Р.Т. Современные технологии обработки пищевой продукции [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.usue.ru/novosti/sovremennye-tehnologii-obrabotki-pishevoj-produkcii/> – Дата доступа: 20.12.2021.

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ В МИРЕ И РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

На сегодняшний день в связи с ростом и развитием промышленного производства, цифровых технологий в мире и Беларуси наблюдается рост потребности в энергии при одновременном уменьшении предложений энергоресурсов.

По данным Мирового энергетического агентства (МЭА) выработка электроэнергии в мире за период с 2010 г. по 2020 г. выросла с 20,2 трлн. кВт·ч до 26,8 трлн. кВт·ч, а ее углеродоемкость снизилась на 12 %. Одним из факторов такой динамики стало изменение глобальной структуры выработки электроэнергии, в том числе и наращивание

производства электроэнергии путем использования возобновляемых источников энергии (ВИЭ) [1].

В связи с развитием новых технологий основным направлением развития мировой энергетики в ближайшие десятилетия будет широкое использование ВИЭ и вытеснение ископаемых видов топлива. Однако темпы этих изменений и скорость перехода связаны с высокой неопределенностью.

Увеличению доли ВИЭ и вытеснению ископаемых видов топлива способствуют такие технологические направления как: удешевление ВИЭ; электрификация; повышение эффективности использования энергии; развитие цифровых технологий; удешевление хранения энергии; удешевление водородных технологий и др. [2].

По данным ведущей аналитической компании GlobalData к 2030 г. ожидается, что ВИЭ будут составлять почти 40% мирового энергобаланса. В их последнем отчете «Global Power Mix in Transition» (Глобальное сочетание энергии в переходный период) показано, что инвестиции в солнечные и ветряные электростанции растут, а новые технологии, такие как водород, хранение энергии, улавливание углерода и интеллектуальные сети, стимулируют существенные изменения в энергетическом секторе, поддерживая путь к «умной» декарбонизации [3].

Прогноз конечного потребления топливно-энергетических ресурсов в мире по оптимальному сценарию МЭА до 2040 г. представлен в таблице 1 [1, 4].

Таблица 1 – Прогноз конечного потребления топливно-энергетических ресурсов в мире по оптимальному сценарию МЭА до 2040 года, млн. т н.э.

№ п/п	Показатель	2000	2017	2025	2030	2035	2040
		Факт		Прогноз			
<i>По секторам экономики</i>							
1.	Промышленность	1863	2855	3265	3460	3648	3833
2.	Транспорт	1958	2794	3144	3313	3447	3617
3.	Здания и сооружения	2450	3048	3276	3439	3602	3759
4.	Прочие	765	999	1187	1260	1320	1373
<i>По видам энергоносителей</i>							
5.	Электрическая энергия	1090	1846	2206	2457	2717	2985
6.	Тепловая энергия	248	289	301	302	303	302
7.	Прямое использование ВИЭ	271	456	583	669	755	844
8.	Природный газ	1118	1503	1790	1964	2139	2298
9.	Нефтепродукты	3123	3940	4297	4405	4458	4541
10.	Уголь	542	1004	1029	1027	1021	1020
11.	Твердая биомасса	644	658	666	648	624	592
	Итого	7036	9696	10872	11472	12017	12582

Согласно отчета развития мировой энергетики за 2020 г. ВР (British Petroleum) доля ВИЭ (без учета гидроэнергетики) в мировом энергобалансе достигла 5,7%, потребление первичной энергии в мире снизилось на 4,5%. В структуре мирового энергобаланса, на долю нефти приходится 31,2%, уголь занимает 27,2%, доля природного газа – 24,7%, гидроэнергетики – 6,9%, ВИЭ – 5,7%, атомной энергетики – 4,3% [5].

На сегодня темпы роста ВИЭ достигли максимума за 20 лет. По данным МЭА в 2020 г. в мире были введены в строй рекордные 280 ГВт мощностей возобновляемой энергетики (рост к 2019 г. составил 45%). Объемы строительства новых мощностей в 2021-2022 гг. будут на 50% выше среднего показателя в 2017-2019 гг. Солнечная фотоэлектрическая энергетика – самый быстрорастущий сегмент мировой электроэнергетики, будет расти всё быстрее и быстрее. На 2022 год МЭА прогнозирует 162 ГВт. Также прогнозируется высокий темп роста гидроэнергетики на 35 ГВт в 2022 г. [1].

Прогноз производства электрической энергии по оптимальному прогнозу в мире до 2040 г. представлен в таблице 2 [1, 4].

Установленная мощность генерирующих энергоисточников Республики Беларусь составляет 10 068,68 МВт.

В рамках реализации Государственной программы «Энергосбережение» на 2016-2020 гг. в Беларуси введено в эксплуатацию 280,5 МВт установок ВИЭ. На 01.07.2020 г. суммарная установленная электрическая мощность установок ВИЭ в Беларуси составила 418 МВт

(01.01.2014 г. – 88 МВт). Наибольшую долю в структуре ВИЭ по установленной мощности занимают: солнечные электростанции суммарной мощностью 159 МВт (38%), ветроэлектростанции – 109,1 МВт (26%), гидроэлектростанции (ГЭС) – 96,1 МВт (23%), биогазовые установки – 9,2% (38,6 МВт), мини-ТЭЦ на биомассе – 3,7% (15,5 МВт).

Таблица 2 – Прогноз производства электрической энергии по оптимальному прогнозу в мире до 2040 г., млрд. кВт·ч

№ п/п	Вид энергоносителя	2000	2017	2025	2030	2035	2040
		Факт		Прогноз			
1.	Уголь	6001	9858	9896	10042	10189	10335
2.	Нефтепродукты	1212	940	763	684	606	527
3.	Газ природный	2747	5855	6829	7576	8324	9071
4.	Атомные станции	2591	2637	3089	3301	3514	3726
5.	Гидроэлектростанции	2618	4109	4821	5274	5726	6179
6.	Ветровая и солнечная энергетика	32	1519	3766	5354	6941	8529
7.	Прочие ВИЭ	217	722	1057	1386	1715	2044
8.	Прочие виды топлива	23	39	32	32	32	32
Итого производство		15441	25640	30221	33618	37014	40411
Итого потребление		13156	22209	26417	29453	32490	35526

В структуре выработки электроэнергии от установок ВИЭ с учетом разных коэффициентов использования установленной мощности по видам ВИЭ ситуация иная. Здесь первенство, начиная с 2016 г., уверенно держат ГЭС, на втором месте – ветроэнергетические установки, за которыми идут солнечные электростанции [6].

В технологической сфере основные проблемы увеличения доли ВИЭ связаны с растущими сложностями интеграции в энергосистему больших объемов распределенных по сети источников, многие из которых имеют нерегулируемый режим работы (ветровые, солнечные установки). Увеличение на порядок объемов ВИЭ-генерации требует интенсивной перестройки магистральной и распределительной сетей, а также наличия значительного резерва мощностей либо накопителей, которые большую часть времени остаются недозагруженными. Таким образом, в настоящее время конфликт между новыми технологиями и прежней организацией энергосистемы демпфируется исключительно за счет экстенсивных мер – инвестирования в сети и резервы мощностей [2, 4].

Основными трендами до 2030 г. в развитии мировой электроэнергетики станут следующие направления: дальнейшее развитие ВИЭ; расширение гибкости энергетических систем как путем внедрения генерирующих мощностей на ископаемых видах топлива, так и путем интеграции быстроразвивающихся систем хранения энергии; значи-

тельный рост электрификации секторов конечного потребления; развитие децентрализованных систем производства электроэнергии в сочетании с технологиями «умных сетей»; глобальная цифровизация всех процессов производства, передачи, распределения и потребления энергетических ресурсов [1-9].

ЛИТЕРАТУРА

1. World Energy Outlook 2020 / International Energy Agency. 2020. – 464 p.
2. Прогноз развития энергетики мира и России 2019 / Институт энергетических исследований Российской академии наук Центр энергетики Московской школы управления Сколково. Москва 18.06.2019. – 89 с.
3. Renewable energy will take almost 40% of the global power mix by 2030 as world heads towards smart decarbonization, says GlobalData [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.globaldata.com/renewable-energy-will-take-almost-40-global-power-mix-2030-world-heads-towards-smart-decarbonization-says-globaldata/>. – Дата доступа: 07.01.2022.
4. Концепция развития электрогенерирующих мощностей и электрических сетей на период до 2030 года / Постановление Министерства энергетики Республики Беларусь 25 февраля 2020 № 7 (приложение). Минск, 2020. – 50 с.
5. Statistical Review of World Energy 2020 / 69th edition / British Petroleum. 2020. – 68 с.
6. В Беларуси растет использование "зеленой" электроэнергии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://energoeffekt.gov.by/news/news_2020/20200813_news1. – Дата доступа: 07.01.2022.
7. Возобновляемые источники энергии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://energy.hse.ru/Wiie>. – Дата доступа: 20.12.2021.
8. Возобновляемая энергетика [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.eriras.ru/data/1138/rus>. – Дата доступа: 04.01.2022.
9. Широкомасштабное развитие возобновляемых источников энергии и его влияние на рынок электроэнергии и сетевую инфраструктуру / доклад в рамках проекта «Расширение трансграничного энергетического сотрудничества посредством внедрения солнечной и ветровой энергии в энергосистемы стран СНГ для поддержки достижения ЦУР 7». 2020. – 84 с.

УДК 676.085.4

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

ПОВЫШЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ НАНОАЛМАЗНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

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.

В настоящее время на рынке стран ЕАЭС присутствуют достаточно эффективные модельные составы, производимые фирмами США, Германии, России, и модельные составы, производимые белорусским ОАО «Завод горного воска». Базовым вариантом нескольких типов модельных составов, выпускаемых этим предприятием, является ЗГВ-1, применяемый на ряде предприятий России и Беларуси [1]. Он уступает зарубежным аналогам по теплостойкости, но отличается от них меньшей стоимостью из-за использования в его составе доступных, недорогих компонентов. Модельный состав ЗГВ-1 применяется для получения отливок из многих литейных сплавов.

Теплостойкость – способность материала не размягчаться при его нагревании до определенной температуры. 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 в летний период времени.

Целью исследования является создание модельного состава для точного литья повышенной теплостойкости путем связывания компонентов дополнительными физическими взаимодействиями, создаваемыми наноалмазными частицами (ультрадисперсный алмаз сухой порошок (УДА-СП), ультрадисперсный алмаз в толуоле (УДА Т), ультрадисперсный алмаз в бутилацетате (УДА БА), ультрадисперсный алмаз водный концентрат (УДА ВК), алмазосодержащая шихта (АШ-А) (производства НПЗАО «Синта» (г. Минск, Беларусь).

Объектами исследования служили: модельный состав ЗГВ-1, наноалмазные частицы – алмазосодержащая шихта марки АШ-А (ТУ РБ 100056180.003-2003) и ультрадисперсный синтетический алмаз марки УДА (ТУ РБ 28619110.001-95). Характеристика углеродных наноматериалов приведены в статье [2].

Температура размягчения модельных составов немодифицированного ЗГВ-1 и содержащих разные концентрации АШ-А и УДА определяли по ГОСТ 23863-79 на аппарате типа ИКАР. За температуру размягчения принимали среднее арифметическое четырех показаний термометра для каждого образца. Расхождения между наиболее отличающимися показаниями термометра не превышали 0,8 °С.

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля олигомера отделяется от равномерно нагретой массы испытуемого вещества под действием собственного веса. Температура каплепадения определяется на приборе Уббеллоде [3].

Модельный состав, содержащий наночастицы, получали путем введения в него расчетного количества (% масс.) 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 УДА-СП, УДА Т, УДА БА, УДА ВК, АШ-А порциями, предварительно перемешивая нагретую массу ЗГВ-1 до жидкого состояния на мешалке типа ИКА RW 20 digital со скоростью 220 об/мин. в течение 30 минут.

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные данные по влиянию концентрации наноалмазных частиц, введенных в модельный состав ЗГВ-1, на температуру размягчения и температуру каплепадения по Уббеллоде модифицированного композиционного состава ЗГВ-1.

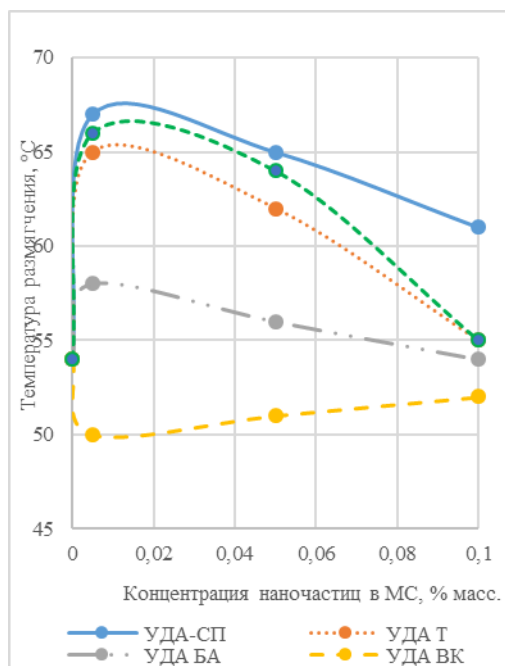


Рисунок 1 – Зависимость температуры размягчения от концентрации наночастиц

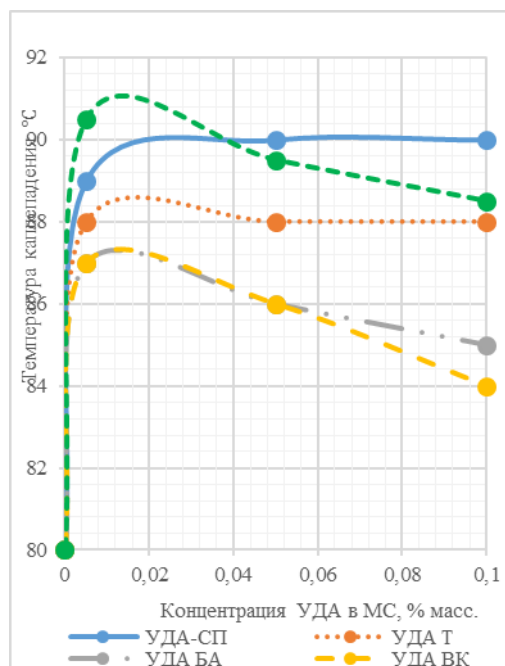


Рисунок 2 – Зависимость температуры каплепадения по Уббеллоде от концентрации наночастиц

Из рисунков видно, что зависимости температур размягчения и температур каплепадения по Уббеллоде от концентрации наноал-

мазных частиц по своему характеру схожи. В начале при малых концентрациях АШ-А (0,005 % масс.) наблюдается резкий рост температур. Затем этот рост прекращается и при содержании наночастиц 0,02 % масс. наблюдается снижение теплостойкости (температуры размягчения). При больших концентрациях 0,05 % масс. и 0,1 % масс. наблюдается дальнейшее снижение теплостойкости наномодифицированного модельного состава ЗГВ-1. Таким образом, оптимальной концентрацией наноалмазных частиц АШ-А в ЗГВ-1 является концентрация 0,01 % масс. Экспериментальный характер зависимостей на рисунках 1 и 2 можно объяснить следующим образом. В области концентраций наночастиц 0,001–0,005 % масс. формируется пространственная физическая сетка в результате взаимодействия энергетически активной поверхности наночастиц с карбоксильными и гидроксильными группами компонентов, входящих в состав модельного состава ЗГВ-1. При концентрации наночастиц 0,01 % масс. эта сетка наиболее однородная и плотная. При дальнейшем увеличении содержания наночастиц в композиции в начале нарушается однородность физической сетки, а затем и ее плотность из-за сближения наночастиц и их агрегации.

Для модификации ЗГВ-1 частицами УДА эти закономерности в основном сохраняются. Исключение составляет ведение наномодификатора УДА ВК: значение T_r и $T_{уб}$ ниже, чем у немодифицированного образца, что можно объяснить несовместимостью УДА ВК с компонентами модельного состава ЗГВ-1. Эффект повышения теплостойкости модификатором УДА БА при его малых концентрациях 0,005 мас. % составляет всего 2–3 °С. Таким образом, наиболее эффективны в повышении теплостойкости модельного состава ЗГВ-1 наночастицы АШ-А и УДА СП.

Достигнутое повышение теплостойкости модельного состава ЗГВ-1 при очень малых концентрациях наноалмазных частиц имеет практическое значение: температура размягчения повышается на 12–13 °С, а температура каплепадения по Уббеллоде возрастает на 9–10 °С.

Предложен механизм повышения теплостойкости состава ЗГВ-1: наноалмазные частицы с большой нескомпенсированной поверхностной энергией взаимодействуют друг с другом, образуя цепочечные и далее сетчатые структуры; компоненты модельного состава, взаимодействуя по полярным карбоксильным и гидроксильным группам, также образуют физическую сетку, удерживающую компоненты в композиции; две физические сетки пронизывают друг друга, образуя таким образом систему взаимопроникающих сеток. При нагревании

модельного состава до температуры размягчения физические связи в основном разрушаются, а при его охлаждении связи восстанавливаются, композиция затвердевает. Этот обратимый процесс можно осуществить несколько раз без потери теплостойкости модельного состава. Поэтому его можно использовать повторно для получения литых деталей, что повышает конкурентоспособность состав ЗГВ-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клюев А.Ю., Прокопчук Н.Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы – Минск, БГТУ. 2020. – 412 с.
2. Прокопчук Н.Р., Глоба А.И., Лаптик И.О., Сырков А.Г. Улучшение свойств покрытий по металлу нанодиазными частицами // Цветные металлы. – 2021. № 6. – С. 55–58.
3. Прокопчук Н.Р., Сырков А.Г., Клюев А.Ю., Лаптик И.О. Модификация нанодиазными частицами модельного состава для точного литья по выплавляемым моделям // Нанопизика и наноматериалы: сборник научных трудов международного симпозиума, Санкт-Петербург, 24–25 ноября 2021 г. – СПб: Санкт-Петербургский горный университет, 2021. – С. 234–239.

УДК 678.4.029.66(043.3)

В.В. Боброва, асп.;
А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПКМ;
Р.М. Долинская, канд. хим. наук, доц (БГТУ, Минск);
С.Г. Тихомиров, д-р техн. наук, проф.
(ВГУИТ, Воронеж, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОСТРАНСТВЕННУЮ СТРУКТУРУ ЭЛАСТОМЕРА

Действие ионизирующего излучения представляется признанным и универсальным методом инициирования химических и физико-химических превращений в полимерах и мономерах. Данные превращения изменяют свойства вещества вследствие образования поперечных связей, разрыва связей в основной и боковой цепях, устранения и образования двойных углерод-углеродных связей, внутримолекулярных связей и других эффектов. Известные взаимосвязи данных процессов позволяют направленно изменять состав поверхностных слоев в полимерах и композитах и придавать им улучшенные или уникальные

свойства [1].

В полимерах под воздействием ионизирующего излучения могут происходить самые разные химические процессы, начиная от сшивания, заканчивая деградацией и образованием продуктов с более низкой молекулярной массой. Регулируя интенсивность облучения, можно изменять свойства полимеров в заданном направлении. Характер процессов, протекающих под влиянием ионизирующего излучения, сильно зависит от типа полимера.

Действие радиационного воздействия на полимеры не удается описать с точки зрения механизма, поскольку конкурирующее образование новых связей и разрыв старых у разных полимеров приводит к различным результатам.

С целью определения изменения структуры резин, подвергнутых радиационному воздействию при различных дозах облучения были проведены эксперименты по определению плотности поперечного сшивания по методу равновесного набухания (таблица).

Из анализа данных, представленных в таблице 1 видно, что с увеличением дозы облучения наблюдается снижение молекулярной массы отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями. Это подтверждается тем, что под действием излучения физическая и химическая структура каучуков претерпевает существенные изменения, характеризующиеся образованием пространственной сетки и деструкцией полимерных цепей [2].

Таблица 1 – Показатели пространственной сетки исследуемых резин на основе бутадиен-нитрильного каучука

Доза облучения	M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ³	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³
Исходный образец	3773,58	1,5	2,5
12,5 кГр	3748,31	1,5	2,5
25 кГр	3779,24	1,8	2,5
37,5 кГр	3764,14	1,8	2,5
50 кГр	3371,91	1,7	2,5
75 кГр	3591,91	2,0	2,6
90 кГр	3545,01	2,0	2,7
110 кГр	3229,19	2,0	2,9
128 кГр	3510,80	2,0	2,7
147 кГр	3466,93	2,0	2,7
165 кГр	4258,83	2,0	2,2

Примечание: – 1) M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; 2) n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см³; 3) ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³

В тоже время, происходит рост количества поперечных связей в 1 см^3 вулканизата и меняется плотность поперечного сшивания. Это подтверждает, что под действием ионизирующего излучения образуются свободные радикалы, образующиеся при диссоциации молекул в возбужденном состоянии или при взаимодействии молекулярных ионов. Радикалы могут быть очень реакционноспособными и легко рекомбинировать или вступать в реакцию с полимером с образованием стабильных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chmielewski, A.G., Al-Sheikhly, M., Berejka, A.J., Cleland, M.R. and Antoniak, M. (2014) Recent Developments in the Application of Electron Accelerators for Polymer Processing. *Radiation Physics and Chemistry*, 94, 147-150.

2. A. Hirozumi T. Akihiro, K. Nobuo, I. Tadashi, K. Makoto, S. Soichi, N. Takeshi, F. Kenzo, T. Kazuyuki, M. Takaaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004, 43, L 1250.

УДК 678.046.3

В.В. Боброва, асп.; Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, проф.;
А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПКМ;
В.Н. Фарафонов, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
С.А. Ефремов, д-р хим. наук, проф.;
С.В. Нечипуренко, канд. техн. наук, доц.
(КНУ, г. Алматы, Республика Казахстан)

СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ УГЛЕРОД-КРЕМНИСТОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Рисовая шелуха является одним из побочных продуктов, получаемых при помоле риса. Известно, что из каждой тонны произведенного риса образуется примерно 0,23 т рисовой шелухи [1]. Мировое производство риса составляет примерно 645 млн. т. В странах Азии производят рис около 90% от общего объема производства 100000 т и более, при этом две страны, Китай и Индия, выращивают более половины всего урожая [2]. В некоторых странах рисовую шелуху иногда используют в качестве топлива, абсорбентов и т.п. Однако, частично сгоревшая рисовая шелуха, в свою очередь, способствует загрязнению окружающей среды, поэтому актуальным является ее переработка для производства экологически чистого материала, имеющего высокую конечную ценность [3].

Внимание исследователей привлекает идея создания наполнителей эластомерных композиций из рисовой шелухи [4]. Известно, что конечное использование любого материала зависит от его структуры, свойств и, главным образом, от химического состава. Целью данной работы стало исследование структуры и химического состава углерод-кремнистого композита (УКК), полученного на основе карбонизатов рисовой шелухи и рисового стебля, который может быть использован в производстве резинотехнических изделий (РТИ) и шин, а также в качестве углеродного наполнителя композиционных материалов – тормозные фрикционы, пластмасса, полиэтилен, полипропилен и т. д.

Ранее [5], была изучена структура и исследован элементный состав углерод-кремнистого наполнителя. В настоящей работе исследован химический состав зольного остатка углерод-кремнистого композита (УКК), полученного по ГОСТ 25699.8-90 [6].

Для установления элементного состава были проведены исследования на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Результаты представлены в таблицах 1–2.

Таблица 1 – Элементный состав зольного остатка УКК

Образец	Состав, масс.%					
	O	Al	Si	K	Ca	Fe
Зольный остаток	51,96	0,45	44,46	1,36	1,11	0,66

Таблица 2 – Состав УКК в пересчете на оксиды

Образец	Состав, масс.%				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO
Зольный остаток	0,85	95,11	1,64	1,55	0,85

Элементный анализ показал наличие 95,11 масс.% оксида кремния. На рисунке 1 представлен энергодисперсионный спектр от образца золы УКК. Методом инфракрасной микроскопии было установлено присутствие следующих основных функциональных групп в УКК:

- 800 и 1100 см⁻¹ (колебания силоксановых групп –Si–O–Si–);
- 960 см⁻¹ (асимметричные колебания силанольных групп);
- 1500–1700 см⁻¹ соответствует содержанию H₂O;
- 2600–3700 см⁻¹ соответствует содержанию групп –ОН;
- 3180–3200 см⁻¹ – обертон 1630 см⁻¹ (адсорбированная вода, связанная водородной связью с одним силанолом);
- 3400 см⁻¹ (адсорбированная вода, связанная водородной связью с соседними силанолами);
- 3650 см⁻¹ (внутренние ОН-группы, связанные водородными связями).

Для определения текстурных параметров, таких как объем и средний радиус пор образца УКК, была снята изотерма адсорбции азота при 77 К.

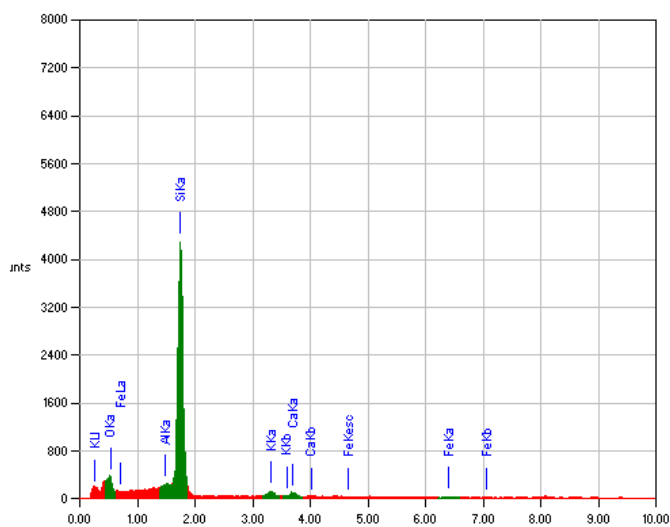


Рисунок 1 – EDX-спектр от образца УКК

В результате исследований было установлено, что сорбционный объем пор составляет $0,066 \text{ см}^3/\text{г}$. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что у частиц УКК отсутствуют мезо- и микропоры, что может говорить о слабом взаимодействии частиц наполнителя с каучуком. Удельная геометрическая поверхность по адсорбции азота составила $35 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует классу низкоусиливающих напол-

нителей для резиновых смесей [6].

В связи с этим для изменения удельной поверхности частиц УКК планируется провести работы по механоактивации поверхности композитного наполнителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prasad R., Pandey M. Rice Husk Ash as a Renewable Source for the Production of Value Added Silica Gel and its Application: An Overview // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*. – 2012. – V.7. – № 1. – p. 1–25.

2. Yalcin N., Sevinc V. Studies on silica obtained from rice husk // *Ceram. Inter.* – 2001. – V. 27. – p. 219-224.

3. Pijarn N., Jaroenworluck A., Sunsaneeyametha, W., Stevens R. Synthesis and characterization of nanosized-silica gels formed under controlled conditions // *Powder Technol.* – 2010. – V. 203. – №3. – p. 462–468.

4. Sac-Oui P., Rakdee C., Thanmathorn P. Use of rice husk as filler in nature rubber vulcanizates: In comparison with other commercial fillers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – Vol.83. – № 11. – P. 2485–2493.

5. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Касперович А.В., Фарафонов В.Н., Ефремов С.А., Антипов А.Ф. Инновационный наполнитель эластомеров на основе растительного сырья // *Материалы IV Междунар. науч.-техн. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «НЕФТЕХИМИЯ-2021»*, Минск, 22–23 ноября 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. – с. 113–116.

6. Большой справочник резинщика. Резины и резинотехнические изделия: в 2 ч. / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – Ч. 1. – 744 с.

ВЛИЯНИЕ ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА СВОЙСТВА НЕПИГМЕНТИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Технологические свойства (вязкость) лакокрасочных материалов имеют важное значение при производстве и формировании покрытий на их основе. В защитных лакокрасочных материалах часто используется повышенное содержание пигментов, что может вызывать технологические трудности в процессе производства и нанесения материала по причине его высокой вязкости из-за высокой степени наполнения.

Величина вязкости эпоксидных пленкообразующих систем в большей мере определяется вязкостью применяемой эпоксидной смолы, количеством и вязкостью отвердителя.

Для снижения вязкости эпоксидных смол применяют различные растворители и разбавители, принципиально различающиеся химической активностью в процессе пленкообразования. Инертные растворители (например, ксилол и ацетон) не проявляют химической активности по отношению к эпоксидной смоле и аминному отвердителю и в процессе пленкообразования испаряются. В противоположность к ним проявляют себя активные разбавители эпоксидных смол, представляющие собой низкомолекулярные эпоксидированные соединения, способные химически взаимодействовать с компонентами пленкообразующей системы.

В работе исследовали влияние разбавления эпоксидной пленкообразующей системы, состоящей из эпоксидной смолы CHS Ероху 210 и полиамидного отвердителя Э-45 диглицидиловым эфиром диэтиленгликоля (ДЭГ-1), применяемым в качестве активного разбавителя и пластификатора эпоксидных смол, в количестве 0–20% от массы смолы.

Таблица 1 – Состав пленкообразующих систем

Массовая доля ДЭГ-1 в смоляной части, %	Масса Ероху 210, г	Масса ДЭГ-1, г	Содержание эпоксидных групп в смоляной части, ммоль	Масса отвердителя Э-45, г
0	15	0	26,580	9,109
5	15	0,789	30,856	10,574
10	15	1,667	35,614	12,205
15	15	2,647	40,925	14,025
20	15	3,750	46,903	16,074

На рисунке 1 представлена графическая зависимость вязкости пленкообразующей системы CHS Ероху 210–ДЭГ-1–Э-45 от содержания ДЭГ-1. Видно, что замена части эпоксидной смолы CHS Ероху 210 на ДЭГ-1 приводит к снижению вязкости, однако только при содержании ДЭГ-1 20% вязкость пленкообразующей системы снижается до величины менее 5 Па·с.

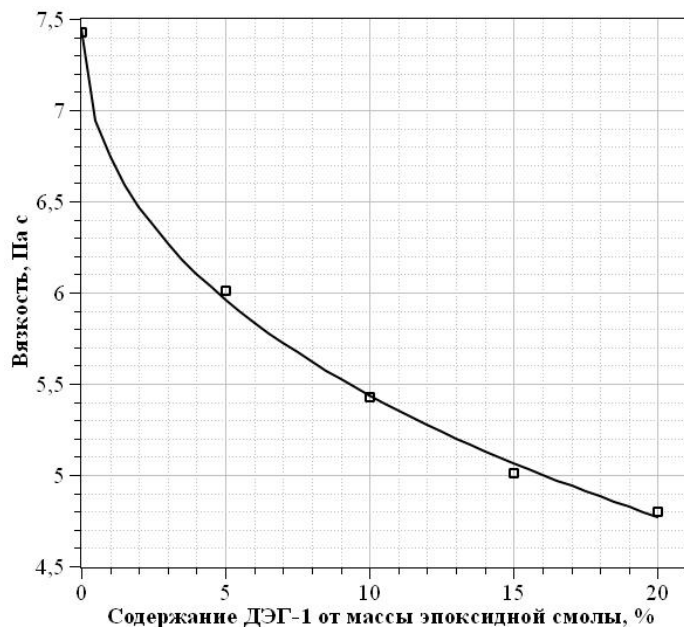


Рисунок 1 – Зависимость вязкости пленкообразующей системы на основе CHS Ероху 210 и Э-45 от массового содержания ДЭГ-1

Введение ДЭГ-1 приводит к изменению физико-механических свойств непигментированных эпоксидных покрытий: увеличению прочности при ударе и незначительному снижению адгезии.

Таблица 2 – Физико-механические свойства эпоксидных покрытий с ДЭГ-1

Массовая доля ДЭГ-1 в смоляной части, %	Адгезия		Прочность при ударе, см
	балл	МПа	
0	1	3,0	90
5	1	3,0	90
10	1	3,0	100
15	1	2,75	100
20	1	2,75	100

Увеличение прочности при ударе может быть объяснено пластифицирующим эффектом ДЭГ-1, что косвенно подтверждается уменьшением твердости покрытий (рисунок 2 а). Кроме изменения физико-механических свойств эпоксидных покрытий, совмещение эпоксидной смолы CHS Ероху 210 с ДЭГ-1 приводит к увеличению их гидрофильности, оцениваемой по величине водопоглощения (рисунок 2 б).

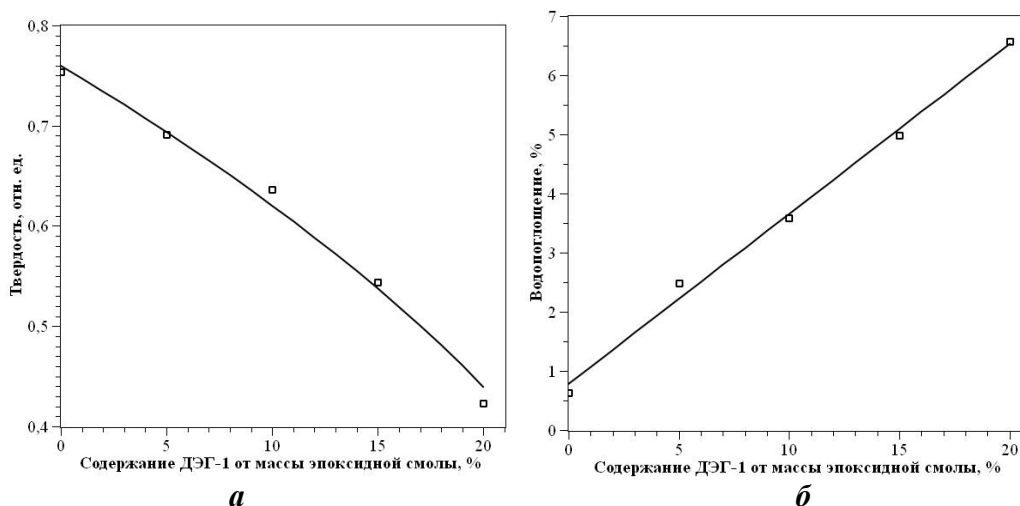


Рисунок 2 – Зависимость твердости (а) и водопоглощения (б) эпоксидных покрытий на основе СНС Ероху 210 от массового содержания ДЭГ-1

Зависимость водопоглощения эпоксидных покрытий (измеренного через 24 после погружения пленок в воду) на основе СНС Ероху 210 от массового содержания ДЭГ-1 в исследованном диапазоне концентраций имеет линейный характер.

Таким образом, использование ДЭГ-1 с целью снижения вязкости эпоксидной пленкообразующей системы СНС Ероху 210–Э-45, предназначенной для антикоррозионных покрытий, не является оправданным по причине существенного увеличения гидрофильности покрытий.

УДК 667.6

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

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СРОК СЛУЖБЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Одним из критериев качества лакокрасочных покрытий является срок их службы, т. е. время, в течение которого покрытие способно выполнять функции в соответствии с требованиями к нему. Срок службы антикоррозионных покрытий зависит от природы лакокрасочных материалов, качества подготовки окрашиваемой поверхности, а также от агрессивности эксплуатационной среды.

В работе исследовано влияние состава электролита на долговечность антикоррозионных лакокрасочных покрытий разной химической природы, эксплуатируемых в условиях погружения при повышенной температуре (75°C). Срок службы оценивали по разработанному электрохимическому методу прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий, основанный на установлении кинетики изменения величины емкостно-частотного коэффициента под воздействием эксплуатационных факторов, позволяющий в достаточно короткие сроки выбрать покрытия, обладающие наибольшей стойкостью к подпленочной коррозии и обеспечивающие длительную антикоррозионную защиту окрашиваемых поверхностей [1].

На рисунке 1 представлены графические зависимости емкостно-частотных коэффициентов эпоксидных, полиэфирных, эпоксисилово-лачковых и полиуретановых покрытий от продолжительности экспонирования при 75°C в воде и водных растворах хлоридов натрия и калия с суммарной концентрацией 12% и 28 %, отражающие изменение указанного коэффициента на стадии активного роста.

В водных растворах солей рост емкостно-частотных коэффициентов происходит значительно быстрее, чем в воде для всех покрытий, независимо от природы пленкообразующей системы. При увеличении суммарной концентрации раствора солей с 12% до 28% происходит возрастание коррозионной стойкости покрытий, оцениваемой по скорости изменения емкостно-частотного коэффициента. Данное явление может быть объяснено снижением растворимости кислорода в растворах с большим содержанием ионов Na^+ , K^+ и Cl^- [2], являющегося деполяризатором в катодном коррозионном процессе.

Проведено сравнение величины расчетного срока службы всех исследованных покрытий, экспонируемых в идентичных условиях: в воде и водных растворах хлоридов натрия и калия при температуре 75°C (рисунок 2).

Видно, что величина расчетного срока службы увеличивается в следующем ряду пленкообразователей: эпоксидный, полиуретановый, полиэфирный, эпоксисилово-лачковой.

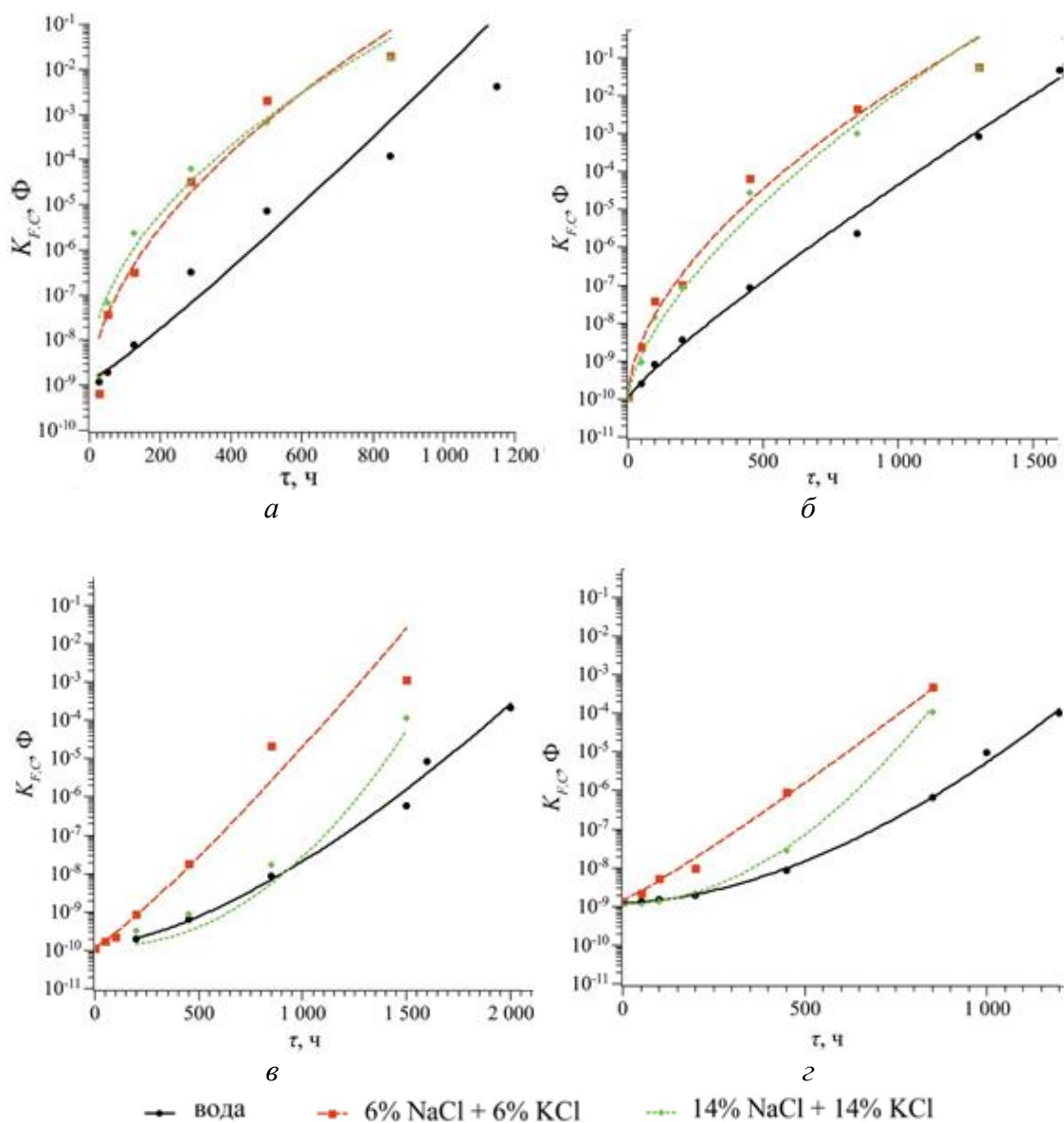


Рисунок 1 – Изменение величины емкостно-частотного коэффициента исследуемых эпоксидных (*a*), полиэфирных (*б*), эпоксисовлачных (*в*) и полиуретановых (*г*) покрытий в процессе экспонирования в различных агрессивных средах при 75°C

Наиболее длительную антикоррозионную защиту окрашенного металла при 75°C обеспечивают покрытия на основе эпоксисовлачного пленкообразователя: от 1118 ч до 1908 ч в зависимости от концентрации раствора соли.

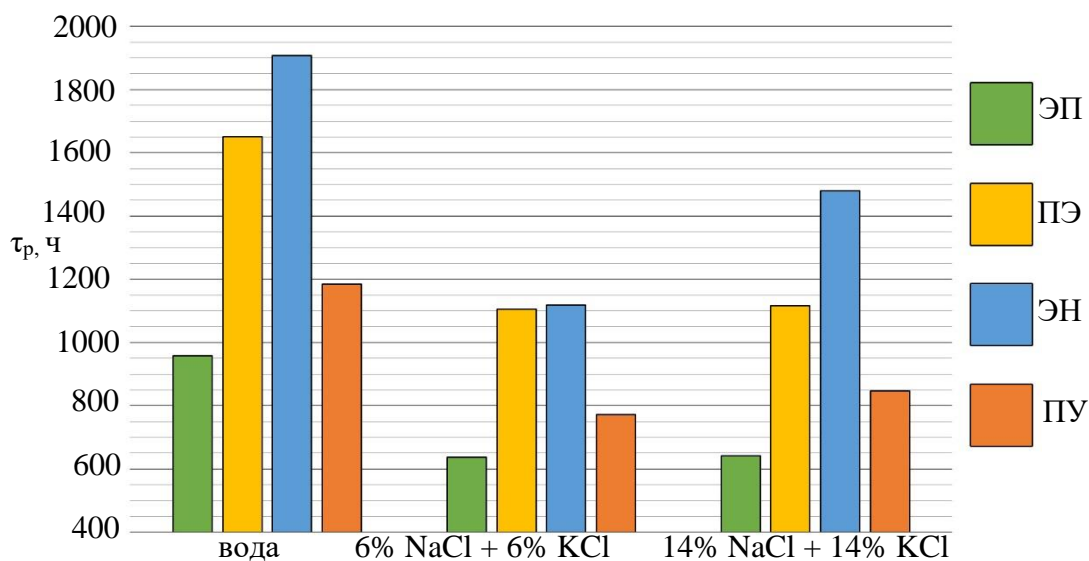


Рисунок 2 – Зависимость расчетного срока службы исследуемых эпоксидных, полиэфирных, эпоксисовлачных и полиуретановых покрытий от концентрации агрессивной среды при 75°C

Выявленная ранее при исследовании эпоксидных покрытий закономерность увеличения длительности антикоррозионной защиты при повышении суммарной концентрации солей с 12% до 28% справедлива и для покрытий иной химической природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Потапчик А.Н., Егорова А.Л. Разработка метода прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (245). С. 175–186.

2. Быстрова О.Н. Влияние хлорид-ионов и сероводорода на катодное поведение стали в нейтральных растворах // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 9. С. 243–245.

Е.И. Грушова, д-р техн. наук, проф.;
В.И. Жолнеркевич, магистрант;
Ю.А. Горащук, студ. (БГТУ, г. Минск)

СПОСОБ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО МАСЛА

Получение ароматического технологического масла для каучуков и резинотехнических изделий в основном базируется на компаундировании экстрактов – побочных продуктов селективной очистки дистиллятного и/или остаточного сырья в производстве минеральных масел [1]. Однако из-за относительно высокого содержания в экстрактах полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), канцерогенноопасных для окружающей среды и человека, актуальными являются исследования, направленные на разработку методов снижения канцерогенности ароматических технологических масел, применяющихся в шинной промышленности.

Для решения указанной проблемы предлагаются различные технологические приемы, среди которых наибольшее внимание уделяется использованию экстракционных процессов. Однако расширение списка экстрагентов, используемых на нефтеперерабатывающих предприятиях приводит к увеличению затрат на хранение, транспортировку, регенерацию и др. По-видимому, интенсифицировать процесс селективной очистки экстрактов от нежелательных компонентов с помощью известных растворителей возможно за счет изменения их степени структурирования как нефтяных дисперсных систем.

В данной работе для осуществления указанного направления использовали обработку экстрактов энергией сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного поля по известной методике [2,3].

Облагораживание экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-3, полученного при вакуумной перегонке мазута в ОАО «Нафтан», осуществляли по схеме, представленной на рисунке 1.

В таблице представлены результаты облагораживания ароматического масляного экстракта по известной технологии [4], т. е. с помощью селективной очистки растворителем N-метилпирролидоном + 10 мас.% этиленгликоля, и с использованием нового технологического решения, включающего предварительную обработку экстракта СВЧ-лучами в течение 10 минут и далее селективную очистку растворителем N-метилпирролидоном + 10 мас.% этиленгликоля.



I – сырье (экстракт, полученный при селективной очистке вакуумного дистиллята ВД-3 фенолом); II – сырье, обработанное СВЧ-лучами; III – экстрагент (N-метилпирролидон + 10 мас.% этиленгликоля); IV – рафинатный раствор селективной очистки экстракта ВД-3 N-метилпирролидоном + 10 мас.% этиленгликоля; V – рафинат – целевой продукт, т.е. облагороженное ароматическое масло; VI – промывные воды; VII – экстрактивный раствор селективной очистки экстракта ВД-3 N-метилпирролидоном + 10 мас.% этиленгликоля; VIII – экстракт, т.е. смесь компонентов, удаляемых из ароматического масла в процессе облагораживания

Рисунок 1 – Блок схема облагораживания экстракта селективной очистки вакуумного дистиллята ВД-3

Таблица - Результаты селективной очистки ароматического технологического масла, т.е. экстракта, выделенного из вакуумного дистиллята ВД-3

Показатель	эк.ВД-3	СВЧ + эк.ВД-3	р. эк.ВД-3 + N-МП + 10 мас. % ЭГ	р. (СВЧ + эк.ВД-3) + N-МП + 10 мас. % ЭГ
Показатель преломления, n_D^{50}	1,5410	1,5415	1,5208	1,5226
Выход, η , %	–	–	57,75	58,50
$C_1 = D_{1600}/D_{1460}$	6,91	5,05	4,60	4,05
$C_2 = D_{720}/D_{1460}$	6,47	4,49	0,72	2,63
$C_3 = D_{1600}/D_{720}$	1,07	1,12	1,40	1,53
$C_4 = D_{3040}/D_{2850}$	6,97	5,81	–	–
<i>Примечание.</i> C_1 – условное содержание ароматических структур; C_2 – условное содержание парафиновых структур; C_3 – условное отношение ароматических структур к парафиновым структурам.				

Согласно полученным данным воздействие СВЧ-излучения на сырье перед его селективной очисткой позволяет за счет разрушения исходной дисперсной структуры и, соответственно, улучшения условий взаимодействия входящих в сырье компонентов с селективным растворителем повысить выход целевого продукта – рафината, т.е. облагороженного ароматического масляного экстракта, при этом в полученном целевом продукте несколько возрастают показатель пре-

ломления ($n_D^{50}=1,5226$ вместо $n_D^{50}=1,5208$) и условное отношение ароматических структур к парафиновым структурам ($S_3=1,53$ вместо $S_3=1,40$). Поскольку в процессе облагораживания в целевом продукте снижается относительное содержание ароматических структур, т.е. S_1 , и увеличивается относительное содержание парафиновых структур, т.е. S_2 , то можно предположить, что при селективной очистке экстракта не извлекаются в побочный продукт неканцерогенные соединения – ароматические структуры с алкильными заместителями. Следовательно, предварительная подготовка ароматического технологического масла к облагораживанию, состоящая в обработке его СВЧ-излучением, позволяет снизить потери целевого продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некоторые параметры рафинатов и масел пластификаторов для автомобильных шин после очистки от канцерогенноопасных компонентов путем использования пропиленкарбоната как экстрагента исходных сырьевых смесей / А.А. Шалашова [и др.] // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, № 20. С. 64–66.

2. Hamid Y.M., Ahmed M.A. El Naggar, Ebaa A.E., Amal S.F., Ahmed I.H. Microwave-assisted extraction for refining of petroleum wax distillate feedstock // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 228. P. 1034–1047.

3. Грушова Е.И., Станько М.В., Хатько И.Н. Влияние тяжелой смолы пиролиза на процесс окисления нефтяного гудрона // Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 57–62.

4. Экстракционная очистка масел-пластификаторов / О.М. Флисюк [и др.] // Материалы III Международной научно-практической конференции «Модернизация и инновационное развитие топливно-энергетического комплекса». Санкт-Петербург, 2020. С. 29–31. DOI: 10.26160/2618-8953-2019-3-29-31

УДК 677.494.6:678.82

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

Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.;

О.К. Леонович, канд. техн. наук, доц.;

Т.А. Вишневецкая, стажер мл. научн. сотр. (БГТУ, г. Минск);

Ю.М. Можейко, канд. техн. наук, зав. лаб.

(ОАО «Могилевхимволокно», г. Могилев)

ЗАМЕДЛЕНИЕ ГОРЕНИЯ ПЭТФ, НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДОМ ТИТАНА

В литературе [1] имеются сведения о снижении горючести полипропилена наночастицами TiO_2 , введенными в полимер в количестве 5% масс. При этом предполагается, что наночастицы подавляют процессы дымообразования за счет образования коксового остатка, влияют на формирование защитной пленки, изолирующей полимер от пламени и кислорода воздуха.

В работе [2] показано, что шерстяные и шелковые ткани, обработанные суспензией TiO_2 с концентрацией от 0,5 до 10 г/л в сочетании с обычными антипиренами, проявляют замедление горения. Согласно [2], частицы TiO_2 способствуют формированию физического теплоизоляционного барьера, уменьшающего передачу тепла и кислорода между пламенем и волокнами, и тем самым снижающего скорость горения. Однако, для получения волокон, сочетающих в себе высокие механические и огнезащитные свойства, необходимо, чтобы сверхмалые количества наночастиц TiO_2 были распределены во всем их объеме максимально равномерно. Это возможно достичь, вводя наночастицы TiO_2 на стадии синтеза полимера. Например, в ПЭТФ, когда молекулы мономеров последовательно выстраиваются в макромолекулярные цепочки вместе с наночастицами [3].

Методика наномодификации ПЭТФ частицами TiO_2 описана в [3]. Здесь же предложен возможный механизм замедления горения ПЭТФ наночастицами TiO_2 : создаваемая наночастицами система взаимопроницающих физических сеток в объеме ПЭТФ волокон (одна между карбонильными и гидроксильными группами макромолекул ПЭТФ, а другая наночастицами TiO_2 с высокой поверхностной энергией), во-первых, повышает потенциальный барьер начала процесса горения, а во-вторых, наночастицы замедляют развитие цепного процесса горения, взаимодействуя с образовавшимися при горении макрорадикалами, снижая их активность.

Согласно ГОСТ 12.1.044-89, горючие материалы разделяют в зависимости от времени достижения максимальной температуры

горения t_{\max} на: трудновоспламеняемые ($\tau \geq 4$ мин), средней воспламеняемости ($0,5 \leq \tau \leq 4$ мин) и легко воспламеняемые ($\tau < 0,5$ мин).

В нашем случае, для ПЭТФ, модифицированного сверхмалым количеством TiO_2 , как и при классификации материалов, содержащих огнезащитные вещества, показатель потери массы образцом не определяется, оценивается только температурный профиль.

В ходе испытания измеряли температуру газов горения во времени для ПЭТФ и ПЭТФ + 0,015% TiO_2 . Образец вносился в пламя при достижении температуры пламени 200°C. Изменение температуры фиксировалось через каждые 30 с. Так как термопластичные полимеры относятся к материалам, способным при нагревании плавиться, то их помещали в мешочки прямоугольной формы длиной (65 ± 1) мм, шириной (10 ± 1) мм, высотой (160 ± 1) мм из стеклоткани толщиной 0,10–0,15 мм, сшитые металлическими скрепками.

Полученные в результате испытания данные для композиций ПЭТФ содержащих 0,015% масс. наночастиц TiO_2 и немодифицированного ПЭТФ приведены на рисунке 1.

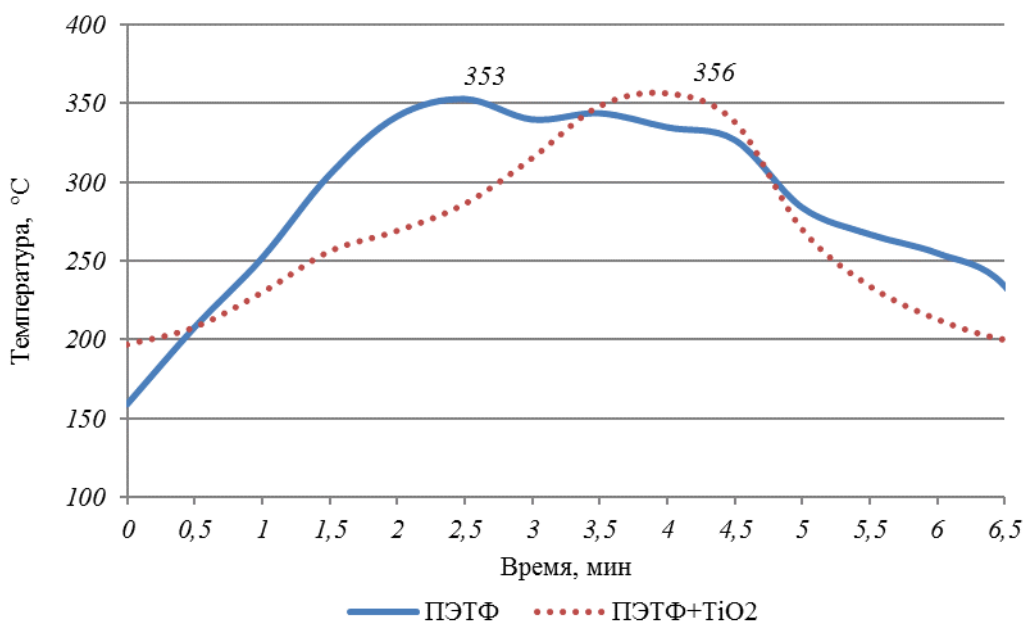


Рисунок 1 – Температурный профиль газообразных продуктов горения

Из анализа рисунка следует, что немодифицированный (стандартный) ПЭТФ имеет значение $t_{\max} = 353$ °C, которая достигается за время $\tau = 3$ мин. В тоже время, образец ПЭТФ, содержащий 0,015% масс. нано- TiO_2 , характеризуется значениями $t_{\max} = 356$ °C при $\tau = 4,5$ мин.

Таким образом, наномодификация ПЭТФ наночастицами TiO_2 переводит ПЭТФ из категории средней воспламеняемости в категорию трудной воспламеняемости. Вместе с тем, разность температур $\Delta t_{\text{max}} = t_{\text{max}} - 200$ °С для обоих образцов больше 60 °С (153 °С – для чистого ПЭТФ и 156 °С – для наномодифицированного ПЭТФ), поэтому оба образца классифицируются как горючие.

Дальнейший анализ рисунка показывает, что при воздействии открытого пламени в течении 2 мин температура для немодифицированного образца достигает 305 °С, а с наночастицами TiO_2 только 256 °С, т.е. наночастицы снижают темп роста температуры газообразных продуктов горения. Такая же тенденция сохраняется и при времени горения 2,5; 3; 3,5 мин. Только после четырех минут воздействия открытого пламени температуры газов горения выравниваются (344 °С и 348 °С).

Таким образом, в течении основного времени воздействия открытого пламени на образцы температура газов горения наномодифицированного ПЭТФ образца существенно ниже. Количество тепла, выделяемого при горении, можно оценить площадью, заключенной между кривой роста температуры, горизонтальной линией, соответствующей 200 °С, и вертикальной линией, соответствующей 5 мин горения. При времени 5,5 мин температура газов резко падает, что указывает на прекращение горения. Площадь для наномодифицированного образца существенно меньше, чем для стандартного, т. е. количество выделенного тепла за время горения уменьшается, горение проходит менее интенсивно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серцова А.А., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов–замедлители горения для полимерных композиционных материалов / Получение и модифицирование синтетических волокон и нитей для инновационных материалов, композитов и изделий: материалы Всероссийской научно-практической конференции, 2–5 сентября 2015 г. – Иваново: ИГХТУ, 2015. – С. 25.
2. Rashid, M.M. Recent advances in TiO_2 -functionalized textile surfaces / M.M. Rashid, B. Simonci, B. Tomcsic // Surfaces and Interfaces. – pp. 1–33.
3. Прокопчук, Н.Р. Наномодификация полиэтилентерефталата / Н.Р. Прокопчук, Л.А. Ленартович, Т.А. Вишневская, Ю.М. Можейко // Нефтехимия-2021: Материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтегазопереработке, 22-24 ноября 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 104–106.

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ГЖХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОАМИНОАМИДОКИСЛОТ

Введение аминогруппы в диаминный фрагмент макромолекулы полиамидокислот (ПАК) обеспечивает улучшение адгезии полимера к полупроводниковым подложкам, что предопределяет перспективность использования подобных форполимеров в технологии микроэлектроники. В этой связи представляло интерес использование в качестве модификатора ПАК олигоаминофенилена, синтез которого осуществляли по методике, описанной в работе [1].

Полиамидокислоту получали низкотемпературной конденсацией эквимольных количеств диангирида пиромеллитовой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне или их смесях. Модификатор вводили в растворы ПАК в количестве 0,1–0,5 мас.%. Пленки из полученных композиций толщиной 1 мкм наносили на кремниевые подложки методом центрифугирования. Постоянство толщины пленок обеспечивалось концентрацией наносимого раствора модифицированного форполимера и заданной скоростью вращения ротора центрифуги. Для превращения ПАК в полиимид (ПИ) образцы пленок после удаления растворителя в вакууме прогревались в инертной среде в интервале температур 20–350°C в течение 3-х часов при равномерной скорости подъема температуры. Температура в зоне прогрева контролировалась с помощью термопары и поддерживалась с точностью до 0,5°C. В связи с тем, что скорость протекания процесса имидизации и степень циклодегидратации ПАК существенно зависят от электрохимических характеристик формируемых диэлектрических слоев на поверхности полупроводников и металлических разводов, представляло несомненный интерес исследование кинетических закономерностей превращений форполимера в полиимид с целью оптимизации технологических параметров процесса.

Процесс твердофазной термической циклизации образцов пленок ПАК изучали с помощью метода газожидкостной хроматографии в изотермическом режиме на хроматографе ЛХМ–8МД с детектором по теплопроводности (Колонки термостатировались при 127°C, температура катарометра 206°C). Метод основан на количественном

определении выделяющейся воды в процессе реакции циклодегидратации форполимера. Газ-носитель, одновременно обеспечивающий и инертную среду в зоне реакции, поступал в термостатированный реактор с образцом ПАК. Выделяющиеся при нагревании в изотермических условиях в течение заданного времени вода и остатки растворителя с потоком газа-носителя через подогреваемый капилляр задерживались в ловушке с низкой температурой, создаваемой жидким азотом. Затем образец удалялся из реакционной зоны, а сконденсированные в ловушке продукты реакции при нагревании последней испарялись и вносились потоком газа-носителя на разделительную колонку, обеспечивающую их четкое разделение за счет различного времени удерживания. Качественный контроль за ходом превращения осуществлялся с помощью метода ИК-спектроскопии по появлению в спектрах полос, характерных для образующихся имидных циклов.

В связи с тем, что процесс твердофазной циклизации сопровождается диффузией выделяющихся продуктов реакции, при кинетических исследованиях важен выбор толщины пленки и скорости газаносителя. Предварительными исследованиями было установлено, что при толщине пленок 1–2 мкм в условиях проведения экспериментов скорость циклизации ПАК не зависит от толщины при скорости газаносителя 40–150 мл/мин. Поэтому эксперимент проводили, используя толщину пленок ПАК 1–2 мкм при скорости газаносителя 40 мл/мин. За ходом процесса следили по количеству выделившейся воды, оцениваемой по площадям хроматографических пиков. Количественные определения проводили с помощью калибровочного графика. Как показали результаты исследований кинетические кривые процесса термической твердофазной циклизации ПАК при всех изученных температурах имеют предельный характер. Установлено, что ПАК, модифицированные олигоаминоамидокислотами циклизуются несколько труднее, чем немодифицированные образцы пленок. Проведенные исследования кинетики циклизации показали, что процесс на начальных стадиях для всех изученных образцов пленок описывается уравнениями первого порядка, Рассчитанные энергии активации циклизации ПАК во всех случаях больше энергии активации распада ПАК, то есть при достаточно высоких температурах константа скорости циклизации значительно выше константы скорости распада о-карбоксамидной связи.

ЛИТЕРАТУРА

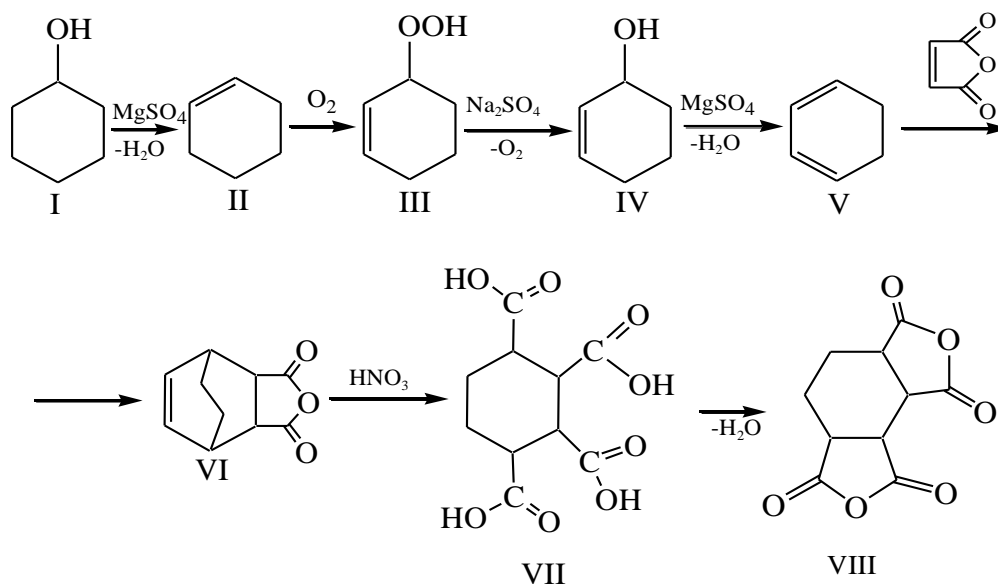
1. Паушкин Я.М., Омаров О.Ю., Левашова В.И. // Докл. АН БССР. – 1972. – Т.16, № 10. – С.132–134.

Э.Т. Крутько, д-р техн. наук, проф.;
А.И. Глоба, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ ДИАНГИДРИДА ЦИКЛОГЕКСАНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ЦЕЛЬЮ МОДИФИКАЦИИ СЛОЖНЫХ НАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

Одним из перспективных применений ароматических и циклоалифатических диангидридов тетракарбонowych кислот является использование их для синтеза термостойких полимерных материалов. Но наряду с этим они могут являться эффективными модифицирующими добавками промышленно-производимых олигомеров и полимеров, в частности они могут использоваться, как модифицирующие добавки сложноэфирных олигомеров [1]. Как известно, большинство способов получения тетракарбонowych кислот основано на окислении различных органических соединений. Нами осуществлен синтез циклоалифатического диангидрида 1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой кислоты многостадийным способом, используя в качестве исходного компонента промышленно-производимый в Республике Беларусь на ОАО «ГродноАзот» циклогексанол (I).

Синтез осуществляли по следующей схеме:



Циклогексен (II) с температурой кипения 82–83°C, плотностью 0,811–0,814 г/см³, получали дегидратацией циклогексанола при 135–150°C в присутствии свежепрокаленного сульфата магния. Выход

циклогексена составлял 60%.

Гидропероксид циклогексена получали путем окисления циклогексена, следующим образом: в реактор окисления, снабженный мешалкой, обратным холодильником и устройством для ввода кислорода вводили 1500 мл очищенного циклогексена (II), 3 г резината марганца в качестве катализатора окисления и пропускали через раствор кислород. Окисление проводили при 47–53°C до накопления в смеси ≈ 40 мас. % гидропероксида циклогексена (III).

Резинат марганца, который использовали в качестве катализатора процесса окисления циклогексена, получали путем взаимодействия щелочного раствора смоляных кислот, содержащихся в канифоли, с раствором хлористого марганца. Навеску канифоли массой 10 г растворяли в 140 мл 1 %-ного едкого натра. Полученный раствор смешивали с 42 мл 50%-ного раствора хлористого марганца. Выпадающий аморфный осадок отмывали от щелочи до нейтральной реакции. Осадок отделяли, высушивали вначале на воздухе при 20°C, а затем при температуре 50–60°C.

Циклогекс-2-ен-1-ол (IV) получали из гидропероксида циклогексена (III) в реакторе, снабженном мешалкой и капельной воронкой. В реактор вводили 126 г кристаллогидрата сульфата натрия и 1230 мл дистиллированной воды (для получения насыщенного раствора) и медленно по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли 750 мл окисленной реакционной массы, содержащей 40% гидропероксида циклогексена (III). Температуру реакционной среды поддерживали в интервале 0–10°C. По окончании процесса (отсутствие реакции на гидропероксид) реакционную массу помещали в делительную воронку для отделения углеводородного слоя от водного. Углеводородный слой сушили прокаленным сульфатом магния, затем перегоняли под вакуумом при остаточном давлении 2 мм рт. ст. Циклогекс-2-ен-1-ол отгоняли при 48–50°C.

Для синтеза циклогекса-1,3-диена (V) проводили реакцию дегидратации циклогекс-2-ен-1-ола. В реактор с обратным холодильником вводили 98 г циклогекс-2-ен-1-ола, 120 г свежепрокаленного сернокислого магния и нагревали на масляной бане при температуре 120–180°C. После перегонки осушенного сульфатом магния продукта выделяли 60 г (73%) циклогекса-1,3-диена с температурой кипения 78,5–79,5°C, плотностью 0,8435–0,8440 г/см³.

Конденсацию циклогекса-1,3-диена (V) с малеиновым ангидридом осуществляли следующим образом: в реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, вводили 61,2 г малеинового ангидрида, растворенного в 300 мл свежеперегоненного бензола. Затем медленно, по каплям прибавляли из капельной воронки циклогексадиен (60 мл). Температуру реакционной среды

поддерживали при 39-41°C. После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (VII) отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир (1:1) и получали 60 г (58%) АБОК с температурой плавления 147–149°C.

В литературе имеются сведения о возможности получения 1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой кислоты путем окисления ангидрида бицикло/2,2,2/окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (АБОК) различными приемами. Так, например, Фармер и Уаррен проводили окисление АБОК перманганатно-щелочным раствором и получили ЦГТК с небольшим выходом из-за образования различных продуктов окисления и осмоления исходного продукта. Известен способ получения ЦГТК с выходом примерно 50% путем окисления АБОК 70%-ной азотной кислотой при 150°C. В данной работе предложено использовать окисление АБОК 70%-ной кислотой, но в присутствии катализаторов окисления – ванадата аммония, молибдата аммония, азотнокислого индия. Как показали результаты исследований, использование отдельных катализаторов не приводит к существенному увеличению выхода ЦГТК, но существенный эффект проявляет их смесь в массовом соотношении ванадат аммония : молибдат аммония : азотнокислый индий 3 : 1 : 1 соответственно.

Кипячением 10 г ЦГТК в течение 8 часов в 100 мл хлористого ацетила получено 7,8 г (97%) соответствующего диангидрида.

Результаты проведенных экспериментальных исследований возможности использования диангидрида циклогексантетракарбоновой кислоты в качестве модификатора алкидной и меламиналкидной смол [2] свидетельствуют о положительном модифицирующем эффекте на эксплуатационные характеристики получаемых покрытий из пленкообразующих композиций этих.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крутько, Э.Т. Химия и технология пленкообразующих веществ и композиций: учебник для студентов специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» : в 2 ч. / Э.Т. Крутько, А.И. Глоба, Н.Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2021.

2. Композиция для получения меламиналкидного полуфабрикатного лака: пат. 21035 РБ, МПК С08L 61/28, С08L 67/082/ Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, М.В. Журавлева, Т.А. Жарская, Л.Г. Шишканова; заявитель Белорусский государственный технологический университет. заявка №20131232 от 26.01.2017 г. Оpubл. Афіцыйны бюл. (Нац.Цэнтр інтэлектуальнай уласнасці 2017).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ БИТУМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВТОРИЧНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ

Развитие транспортной инфраструктуры и увеличение количества транспорта обуславливают возрастающие нагрузки на дорожное полотно и рост потребления битумных вяжущих в дорожном строительстве. Основным способом получения битумных вяжущих на постсоветском пространстве является окисление нефтяных остатков, однако применение окисленных битумов в составе асфальтобетонных смесей не обеспечивает требуемых надежности и долговечности покрытий. Одним из способов улучшения эксплуатационных характеристик битумных вяжущих является их модификация. Такие битумы способны обеспечить высокую эластичность, морозоустойчивость и долговечность дорожных покрытий, поэтому в мировой практике наблюдается увеличение доли полимерно-битумных материалов в объеме производства вяжущих.

Несмотря на то, что полимерно-битумные материалы характеризуются более высокими физико-механическими свойствами и сроком службы, в Республике Беларусь доля их в общем объеме битумных вяжущих не превышает 4–6%. Сдерживающими факторами повсеместного использования полимерно-битумных материалов являются высокая стоимость полимерных модификаторов и необходимость применения в их производстве дорогостоящих смешивающих устройств, обеспечивающих равномерное распределение полимера в битуме. Повсеместное использование полимеров в промышленности и быту приводит к значительному накоплению полимерных отходов, которые также могут стать альтернативными и дешевыми источниками сырья для получения полимерно-битумных вяжущих. В связи с этим, работы, направленные на снижение себестоимости полимерно-битумных вяжущих за счет замены дорогостоящих полимерных модификаторов из первичного сырья на более дешевое вторичное, представляют интерес для химической промышленности.

Ежегодно в Республике Беларусь образуется около 280 тыс. т полимерных отходов, значительную часть которых составляют отходы полиэтиленовых пленок и использованных бутылок из полиэтилентерефталата (ПЭТ). По состоянию на 2020 год в стране было собрано и переработано только 97,58 тыс. т полимерных отходов [1]. Наличие больших объемов образующихся и не перерабатываемых ПЭТ-отходов, имеющих высокую механическую прочность,

устойчивость к деформациям при растяжении и изгибе и химическую стойкость, обуславливают необходимость поиска новых способов их переработки. Одним из таких способов является использование таких отходов в качестве компонентов полимерно-битумных материалов.

Непосредственное введение хлопьев ПЭТ-отходов в нефтяной битум затруднено, т.к. в условиях приготовления полимерно-битумных вяжущих (160–180°C) полиэтилентерефталат не плавится (температура плавления – 255–265°C) и ввиду высокой механической прочности не размельчается на мелкодисперсные частицы. В связи с этим, представляет интерес разработка способов эффективного ввода полиэтилентерефталата в нефтяной битум, позволяющих равномерно распределить частицы полимера в нем.

В более ранних исследованиях был разработан способ получения полимерно-битумных вяжущих, содержащих в качестве полимерной добавки раствор ПЭТ-отходов в органическом растворителе [2]. Использование такого полимерного модификатора обеспечивает повышение эксплуатационных характеристик полимерно-битумных вяжущих, однако применение растворителя для приготовления добавки приводит к увеличению себестоимости конечного продукта. Для решения указанной проблемы был предложен способ, позволяющий перерабатывать ПЭТ-отходы в мелкодисперсные порошки, не содержащие органический растворитель.

Целью данной работы являлось получение полимерно-битумных вяжущих, модифицированных полимерными порошками, полученными из вторичного ПЭТ и исследование их дисперсности.

Порошки вторичного ПЭТ со средним размером частиц 20–50 мкм вводили в нефтяной битум марки БНД 70/100 в количестве до 4% мас., перемешивание осуществляли механически при температуре 160–180°C и скорости вращения мешалки 800 об/мин. Установлено, что введение порошков ПЭТ способствует увеличению температуры размягчения и интервала пластичности, снижению пénéтрации и температуры хрупкости полимерно-битумных вяжущих. Так, при введении 4 % мас. ПЭТ-порошка температура размягчения возрастает на 15°C, температура хрупкости снижается на 6,6°C, а пénéтрация – на 22×0,1 мм.

Дисперсность полученных полимерно-битумных вяжущих, содержащих в качестве дисперсной фазы частицы ПЭТ, изучали методом люминесцентной микроскопии. Данный метод заключается в облучение образцов вяжущих ультрафиолетовым светом определенной длины волны, при которой полимеры, диспергированные в битуме, дают зеленовато-желтое флуоресцентное свечение. Анализ данных микрофотографий полимерно-битумных образцов показал, что в процессе приготовления вяжущего не происходит агломерации частиц

порошков ПЭТ и частицы равномерно распределяются в дисперсионной среде. Размер частиц ПЭТ в битуме составляет 27–42 мкм (рисунок 1), т. е. соизмерим с размерами части исходного порошка.

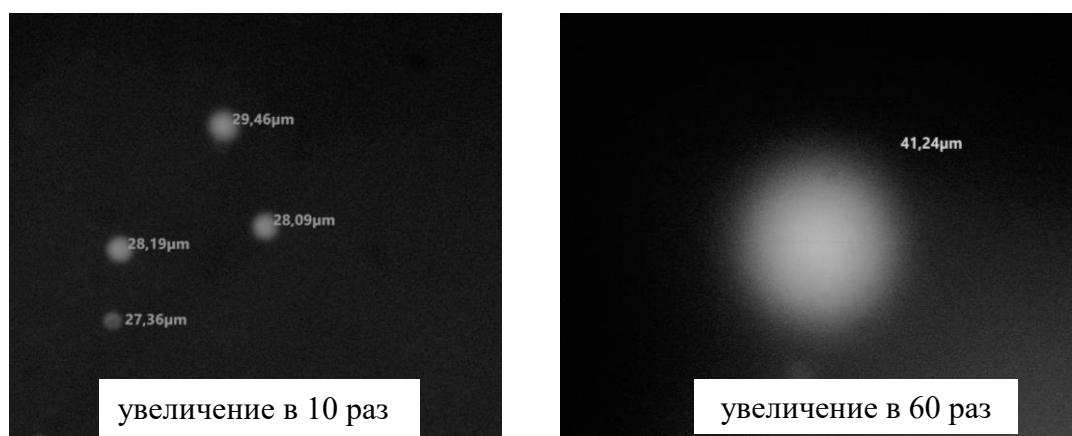


Рисунок 1 – Микрофотографии битумов, модифицированных вторичным полиэтилентерефталатом

Таким образом, в работе показана возможность применения ПЭТ-порошков для модификации битума и установлено получаемые полимерно-битумные вяжущие характеризуются высокой дисперсностью с размером частиц полимера до 50 мкм.

Работа выполнена в рамках государственного задания 6.6 «Разработка научно обоснованных технологических приемов регулирования структурно-механических свойств и стабильности битумных вяжущих для дорожного и коммунального строительства» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма 8.6 «Строительные материалы, конструкции, технологии» (2021–2025 гг.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Об объемах сбора вторичных материальных ресурсов и отходов товаров и упаковки, размерах расходования денежных средств, полученных от производителей и поставщиков: отчет за 2020 год // Оператор вторичных материальных ресурсов. URL: https://vtoroperator.by/sites/default/files/operator_2020_0.pdf (дата обращения: 19.12.2021).
2. Способ получения полимерно-битумного вяжущего: пат. 23311 РБ. № а20190379; заявл. 24.12.19; опубл. 28.02.21. Бюл. № 1. 3 с.

Е.П. Усс, канд. техн. наук, доц.;
Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.;
Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, проф.;
К.В. Вишне夫斯基, канд. техн. наук, директор РНПЦ НХТиП;
А.Ю. Ключев, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФЕКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КАНИФОЛЕСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ

Особое место среди продуктов лесохимического производства занимают живица и канифоль, содержащие смоляные кислоты [1]. В настоящее время канифоль является незаменимой сырьевой базой для получения на ее основе разнообразных продуктов, отличающихся структурой, физико-химическими свойствами и областью применения [2]. Однако из-за мирового кризиса канифоль превратилась в остродефицитный и дорогостоящий продукт [3]. В связи с этим разработка заменителей живичной канифоли на основе химического и нефтехимического сырья является актуальным направлением научных исследований.

Целью данной работы являлось исследование влияния природы канифолесодержащих добавок на изменение конфекционной клейкости ненаполненных резиновых смесей.

Объектами исследования являлись ненаполненные эластомерные композиции на основе синтетического полиизопренового каучука СКИ-3, приготовление которых осуществлялось на лабораторных вальцах в соответствии с ГОСТ 14925-79. В эластомерные композиции вводили канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты (КТСМА) с различными физико-химическими характеристиками в дозировках 1,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовали ненаполненные смеси, содержащие канифоль в равноценных дозировках с КТСМА.

Канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты были получены путем обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом при температуре $190 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующей отгонкой остатков непрореагировавших компонентов. Для получения добавок использована смесь терпентина и стирола при соотношении соответственно, мас. %: 95/5 – 30/70, а малеиновый ангидрид – в количестве 46–83% от массы реакционной смеси.

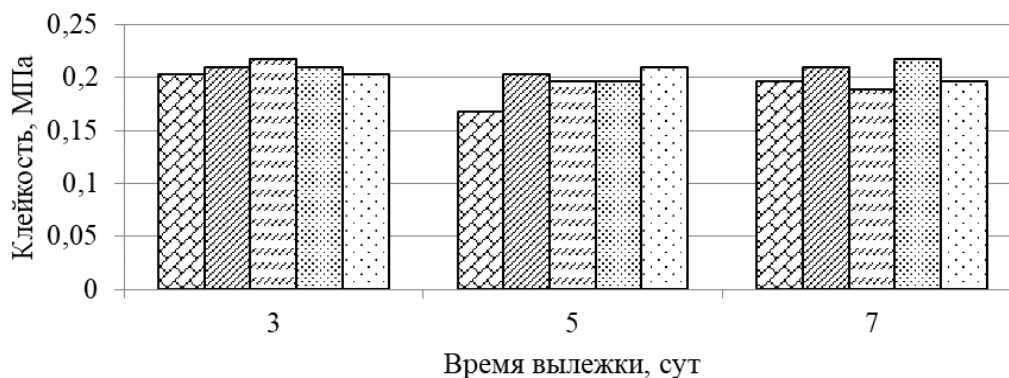
Состав реакционной смеси и физико-химические характеристики добавок приведены в таблице [1].

Таблица – Состав реакционной смеси и характеристики добавок КТСМА

Шифр добавки	Состав реакционной смеси, мас. %		Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С
	терпентин/стирол	малеиновый ангидрид		
КТСМА 95:5	95:5	46,0	276	84
КТСМА 90:10	90:10	50,0	280	88
КТСМА 80:20	80:20	55,0	288	93
КТСМА 70:30	70:30	60,0	296	97

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. Измерение условного напряжения для исследуемых смесей проводили после их хранения в течение 3, 5 и 7 сут [4].

Вылежка резиновых смесей и полуфабрикатов из них для изготовления многослойных изделий может приводить к снижению их конфекционных свойств из-за окисления поверхностного слоя, миграции серы и других ингредиентов на поверхность, а также осаждения производственной пыли [5]. На рисунке 1 представлена зависимость изменения клейкости образцов модельных ненаполненных резиновых смесей в процессе их хранения.



▣ Канифоль ▣ КТСМА95:5 ▣ КТСМА90:10 ▣ КТСМА80:20 ▣ КТСМА70:30

Рисунок 1 – Изменение клейкости ненаполненных смесей от времени их хранения

Из представленных данных видно, что для исследуемых образцов резиновых смесей наблюдается неоднозначная зависимость изменения показателя клейкости от качественного содержания вводимых добавок КТСМА и времени хранения резиновых смесей. Так, при увеличении времени вылежки смесей от 3 до 7 сут для образца сравнения

наблюдается экстремальный характер изменения клейкости, с минимумом на 5 сут. В данном случае клейкость образца с канифолью снижается на 17,2%. Экстремальная зависимость определена и для смесей, содержащих добавку КТСМА 80:20, однако клейкость смесей с данными добавками выше, чем у образца сравнения. В то же время для смесей с КТСМА 90:10 происходит снижение показателя клейкости от 0,217 до 0,189 МПа. Следует отметить, что при введении добавок КТСМА 95:5 и КТСМА 70:30 в ненаполненную эластомерную композицию клейкость образцов практически не изменяется и находится на уровне образца, содержащего промышленный повыситель клейкости.

Таким образом, установлено, что с увеличением времени хранения образцов резиновых смесей с канифолесодержащими добавками проявляется тенденция к сохранению конфекционных свойств на уровне образца с канифолью. Это может быть обусловлено молекулярным строением КТСМА, содержанием в них ароматического заместителя, наличием полярных функциональных групп, степени растворимости их в полимерной матрице, что оказывает непосредственное влияние на свойства их растворов или дисперсий в каучуках и смесях, а также уровень межмолекулярного взаимодействия через межфазную границу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства и применение / А.Ю. Ключев [и др.] // Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. трудов. Минск: Белорусская наука, 2008. Вып. 2. С. 374–419.
2. Флейшер В.Л., Черная Н.В. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение: монография. Минск: БГТУ, 2019. 305 с.
3. Получение, изучение состава и свойств канифолетерпеностирольно-малеиновых смол / А.Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2020. № 2. С. 5–12.
4. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
5. Конфекционная клейкостьнаполненных резиновых смесей с нефтеполимерными смолами / С.А. Перфильева [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 3. С. 21–26.

Е.П. Усс, канд. техн. наук, доц.;
Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, проф.;
О.А. Кротова, канд. техн. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск);
О.И. Шадыро, д-р хим. наук, зав. лаб.;
Г.А. Ксендзова, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРОКАТЕХИНА НА СТОЙКОСТЬ РЕЗИН К ТЕРМИЧЕСКОМУ СТАРЕНИЮ

Пространственно замещенные фенолы широко применяются при стабилизации полимеров, и ежегодно их доля увеличивается, что объясняется ужесточением санитарно-гигиенических норм и требованиями экологической безопасности как к самим стабилизаторам, так и к их производству, и отказом, в связи с этим в ряде случаев от использования токсичных ариламиновых антиоксидантов. Кроме того, фенольные антиоксиданты мало влияют на цвет полимера и позволяют получать белые или яркоокрашенные изделия. Ряд фенольных антиоксидантов может использоваться в изделиях, контактирующих с продуктами питания и другими биологическими средами [1]. Однако эти стабилизаторы не обеспечивают надежной защиты каучуков и резин при эксплуатации в жестких условиях, связанных, например, с воздействием масел, воды, растворителей, повышенной температуры. В этих условиях указанные стабилизаторы улетучиваются, вымываются или выщелачиваются из состава эластомерных композиций, что приводит к их непроизводительному расходу, снижению сопротивления резин тепловому старению, загрязнению окружающей среды [2].

Целью данной работы являлось исследование влияния стабилизирующих добавок на основе производных пирокатехина как в индивидуальном виде, так и совместно со стабилизатором аминного типа на стойкость резин к воздействию повышенных температур.

Объектами исследования являлись наполненные эластомерные композиции на основе комбинации каучуков общего назначения. В качестве стабилизирующих добавок использовали производные пирокатехина: 3-(1-азепанилметил)-5-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол (стабилизатор 1) и 4,6-ди-*трет*-бутил-3-(4-гидроксифенилиминометил)-1,2-дигидроксибензол (стабилизатор 2). Технология получения исследуемых стабилизирующих добавок была разработана в лаборатории химии свободнорадикальных процессов учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем». Опытные стабилизаторы вводились индивидуально в наполненные эластомерные композиции в дозировке 2,0

мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения использовалась наполненная композиция, содержащая широко применяемый в промышленности фенольный стабилизатор 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол) в равнозначной дозировке с производными пирокатехина. Опытные стабилизаторы и ионол также вводились в комбинации с аминным стабилизатором – N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-*n*-фенилендиамином (6PPD) в дозировке 2,0 мас. ч. Стойкость вулканизатов к термическому старению в среде воздуха определялась по изменению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве согласно ГОСТ 9.024–74 и ГОСТ ISO 188-2013.

Причина изменения свойств каучуков и резин под действием температуры – окисление и образование радикалов. Этот процесс может быть охарактеризован по степени изменения физико-механических показателей [3]. Установлено, что введение в наполненные эластомерные композиции опытных стабилизаторов 1 и 2 в индивидуальном виде обеспечивает получение резин по теплостойкости в среде воздуха на уровне образца с промышленным стабилизатором ионолом. В данном случае изменение показателя относительного удлинения при разрыве для образца с ионолом составляет –26,3%, а для резин со стабилизаторами 1 и 2 – соответственно –26,3 и –21,3%. Аналогичное изменение упруго-прочностных показателей после старения выявлено и в случае применения производных пирокатехина совместно со стабилизатором 6PPD. Определено, что наибольшей стойкостью к тепловому старению обладает образец, содержащий комбинацию стабилизаторов 1 и 6PPD. Так, относительное удлинение у образца с указанной комбинацией стабилизаторов снижается на 17,1%, а у образца с комбинацией промышленных стабилизаторов – на 29,7%.

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение в составе наполненных эластомерных композиций производных пирокатехина в индивидуальном виде либо в комбинации с аминным стабилизатором способствует сохранению механических свойств резин под действием термоокислительных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черезова Е.Н., Нугуманова Г.Н., Шалыминова Д.П. Алкилирование фенола олефинами как метод синтеза стабилизаторов для полимеров: моногр. Казань: КНИТУ, 2013. 84 с.
2. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 502 с.
3. Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985. 240 с.

Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, проф.;
Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Б., проф.;
Е.П. Усс, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ СЕТКИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Изменение при повышенной температуре структуры резины на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука обусловлено процессами окисления эластомера, в результате которого образуются промежуточные продукты, являющиеся эффективными ингибиторами окисления [1], а также влиянием электрофильного заместителя у двойной связи на термоокисление каучука [2]. В связи с этим при термическом, термоокислительном и термомеханическом воздействии на резины на основе БНКС в основном протекают процессы структурирования, а не деструкции. Введение углеродных наноматериалов, вероятно, приводит к некоторому их участию в образовании не только поперечных связей в процессе вулканизации, но и в термоокислительных процессах, происходящих в объеме резины при тепловом старении.

Цель работы – определение влияния наноструктурных углеродных добавок на показатели структуры вулканизационной сетки резин на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18).

В работе использовались углеродные наноматериалы (УНМ) трех типов, полученных на предприятии «Перспективные исследования и технологии» (ТУ ВУ690654933.001-2011). Первый (УНМ1) – материал представлял собой смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода, металлов и их окислов. Второй и третий материалы прошли функционализацию для прививки кислородсодержащих групп (УНМ2) и аминогрупп (УНМ3). Углеродные наноматериалы вводились в эластомерные композиции в дозировках от 0,1 до 0,5 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Резиновые смеси содержали в качестве наполнителя высокоактивный технический углерод марки N134 и малоактивный технический углерод марки N772.

Результаты определения показателей пространственной сетки резин на основе БНКС-18 с техническим углеродом марки N772 в дозировке 25,0 мас. ч. и наноматериалами выявили, что резины, содержащие углеродные нанодобавки, характеризуются меньшими значениями плотности сшивки по сравнению с резиной без наноматериала.

Практически аналогичная зависимость показателей структуры вулканизационной сетки при использовании в составе резин наноматериалов выявлена и после теплового старения. Получение резин с меньшей плотностью сшивки обуславливает более высокие эластические свойства вулканизатов как до, так и после теплового старения.

Выявлено, что в эластомерных композициях на основе полярного БНКС-18 с малоактивным техническим углеродом N772 в дозировке 50,0 мас. ч. при воздействии повышенной температуры для резин с наноструктурными углеродными материалами процесс структурирования протекает в большей степени (плотность поперечного сшивания увеличивается в 1,29–1,31 раза), чем для резины, не содержащей наноматериал (плотность поперечного сшивания увеличивается в 1,23 раза).

В композициях с высокоактивным техническим углеродом N134 в дозировке 25,0 мас. ч. плотность поперечного сшивания резин с наноматериалами, при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха увеличивается в большей степени (в 1,47–1,49 раза), чем для резины без наноматериала (в 1,33 раза).

В случае композиций с высокоактивным техническим углеродом N134 в дозировке 50,0 мас. ч. структура резин, содержащих наноструктурные углеродные материалы, по сравнению с резиной без добавки различается в зависимости от типа вводимых наноматериалов; для резин с УНМ2 наиболее существенные различия в структуре резин выявлены также при использовании данного наноматериала в дозировке 0,1 мас. ч., а для резин с УНМ3 при введении 0,1 и 0,2 мас. ч.

Полученные результаты исследования свидетельствуют о различиях строения вулканизационной сетки резин, а также о возможном участии реакционноспособных групп поверхности наноматериалов в процессах термоокислительной деструкции и обусловлены, прежде всего, плотностью поперечного сшивания и природой образующихся вулканизационных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М.: НППА «Истек», 2009. – 502 с.
2. Жовнер Н.А., Чиркова Н.В., Хлебов Г.А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. – Омск: Филиал Рос-ЗИТЛП, 2003. – 276 с.

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

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КРЕМНЕКИСЛОТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Главными свойствами каучуков, предопределившими их использование в резинах, является эластичность в сочетании с низкой плотностью и износостойкостью, которую многократно увеличивают введением в каучук активного наполнителя [1–3]. В настоящее время двумя основными высокоактивными наполнителями резин являются технический углерод и кремнекислотный наполнитель (ККН) (силика, белая сажа, кремнезем) [2].

Существенным недостатком, сдерживающим широкое применение кремнекислотных наполнителей в составе эластомерных композиций, является то, что кремнезем – гидрофильный, а полимер – гидрофобный. Использование сшивающего агента обеспечивает диспергирование наполнителя в полимерной матрице. С другой стороны, изменение микроструктуры растворного бутадиен-стирольного каучука, который является наиболее перспективным эластомером для протекторных резин, может обеспечить лучшее сродство с кремнеземом [4–6].

Целью работы являлось определение влияния типа полимера и дозировки связующего агента на технологические свойства модельных резиновых смесей на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков марок ДССК 2163 и ДССК 2560М27.

В качестве объектов исследования использовался высокодисперсный кремнекислотный наполнитель марки Zeosil Premium 200MP, который вводился в дозировке 65,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука и каплинг-агент, представляющий собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана (бис-(триэтоксисилилпропил)-тетрасульфид наиболее известного под торговой маркой Si 69 (TESPT)) и технического углерода типа N330 в соотношении 1:1 по массе.

Одним из основных показателей технологических свойств эластомерных композиций, определяющих их перерабатываемость на оборудовании, является вязкость по Муни резиновых смесей. На вязкость по Муни смесей оказывает влияние не только природа полиме-

ра, но и марка используемого кремнекислотного наполнителя.

Анализ результатов определения вязкости по Муни резиновых смесей, содержащих 65,0 мас. ч. кремнекислотного наполнителя Zeosil-1165MP (рисунок 1) показал, что дозировка каплинг-агента X 50-S оказывает влияние на вязкость резиновых смесей, при чем наиболее существенное влияние выявлено в композициях на основе маслонаполненного каучука ДССК 2560М27 (рисунок 2).

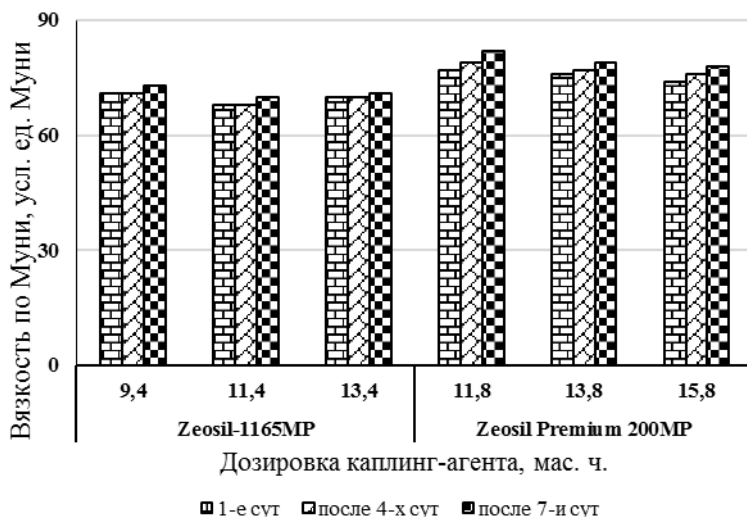


Рисунок 1 – Вязкость по Муни резиновых смесей на основе ДССК 2163

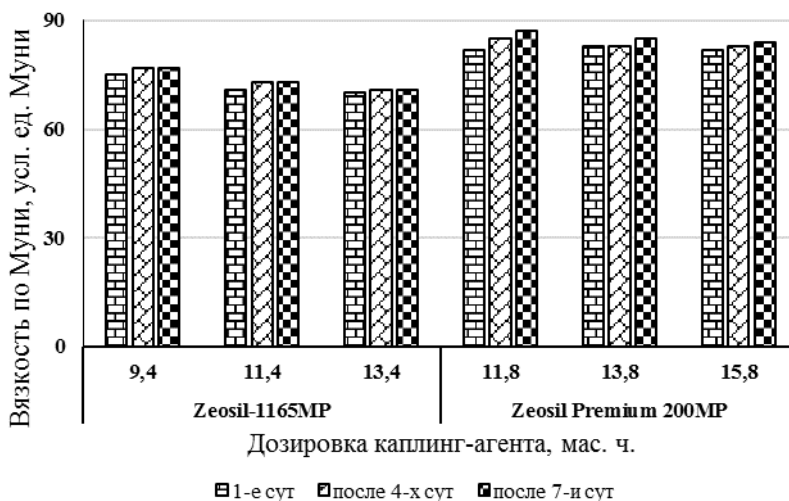


Рисунок 2 – Вязкость по Муни резиновых смесей на основе ДССК 2560М27

Показатель вязкости смесей на основе ДССК 2163, содержащих 9,4 мас. ч. силана составляет 75–77 усл. ед. Муни (в зависимости от времени хранения), а при дозировке 13,4 мас. ч. значение вязкости

равно 70–71 усл. ед. Муни. Наименьшие значения вязкости определены при дозировке 11,4 мас. ч. каплинг-агента X 50-S (68–70 усл. ед. Муни). Уменьшение вязкости смесей в зависимости от дозировки силана обусловлено увеличением степени силанизации и, как следствие, снижением взаимодействия наполнителя с наполнителем [7].

Применение наполнителя марки Zeosil Premium 200MP в дозировке 65,0 мас. ч. в композициях на основе исследуемых эластомеров приводит к получению резиновых смесей, характеризующихся большей (на 13,2–18,6 %) вязкостью по Муни по сравнению с композициями, содержащими наполнитель Zeosil-1165MP в указанной дозировке. В данном случае дозировка каплинг-агента X 50-S оказывает влияние на пластозластические свойства резиновых смесей, поскольку наименьшие значения вязкости установлены при максимальной дозировке силана. Вязкость по Муни эластомерной композиции на основе каучука ДССК 2163 с дозировкой X 50-S 11,8 мас. ч. составляет 77 усл. ед. Муни, а при дозировке 15,8 мас. ч. значение вязкости равно 74 усл. ед. Муни.

Аналогичные зависимости выявлены и для композиций на основе каучука ДССК 2560M27. Увеличение времени хранения резиновых смесей обуславливает увеличение вязкости смесей на основе ДССК 2163 на 3,9–5,4 %, а для смесей на основе ДССК 2560M27 – на 2,4–7,3 %.

Таким образом, выявлено, что дозировка кремнезема 65,0 мас. ч. в составе резиновых смесей обуславливает меньшее (на 5,6–8,4 %) различие между показателями вязкости смесей на основе каучука ДССК 2163 и на основе маслонеполненного каучука ДССК 2560M27. В то же время дозировка каплинг-агента X 50-S оказывает влияние на вязкость резиновых смесей, способствуя увеличению степени силанизации, что снижает взаимодействие частиц наполнителя друг с другом и тем самым обуславливает меньшее сопротивление течению материала в направлении деформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. Большой справочник резинщика: в 2 т. Москва, 2012. Т. 1: Каучуки и ингредиенты. 2012. 735 с.
2. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Казань: КГТУ, 2010. 506 с.
3. Mark J. Science and technology of rubber. Academic Press, 2005. 768 p.
4. Каблов В.Ф., Аксёнов В.И. Современные тенденции применения каучуков и наполнителей в рецептуре резин // Промышленное производство и использование эластомеров. 2018. № 3. С. 24–34.
5. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шин-

ных резин: науч. издание. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.

6. Лынова А.С. Применение модифицированных статистических бутадиен-стирольных каучуков в протекторных резинах легковых шин: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.06. Воронеж, 2020. 138 с.

7. Гришин Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КГНИТУ, 2016. 420 с.

УДК 678.8

А.Г. Любимов, канд. техн. наук, доц.;

О.М. Касперович, канд. техн. наук, доц.;

А.Ф. Петрушеня, канд. техн. наук, доц.;

Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, Минск);

Н.В. Любецкий, канд. техн. наук, вед. научн. сотр.;

Д.С. Быченко, канд. физ-мат. наук., зав. лаб.

(НИИ Ядерных проблем БГУ, Минск);

R.P. Kuzhir, prof.

(University of eastern Finland of Institute of Photonics, Finland)

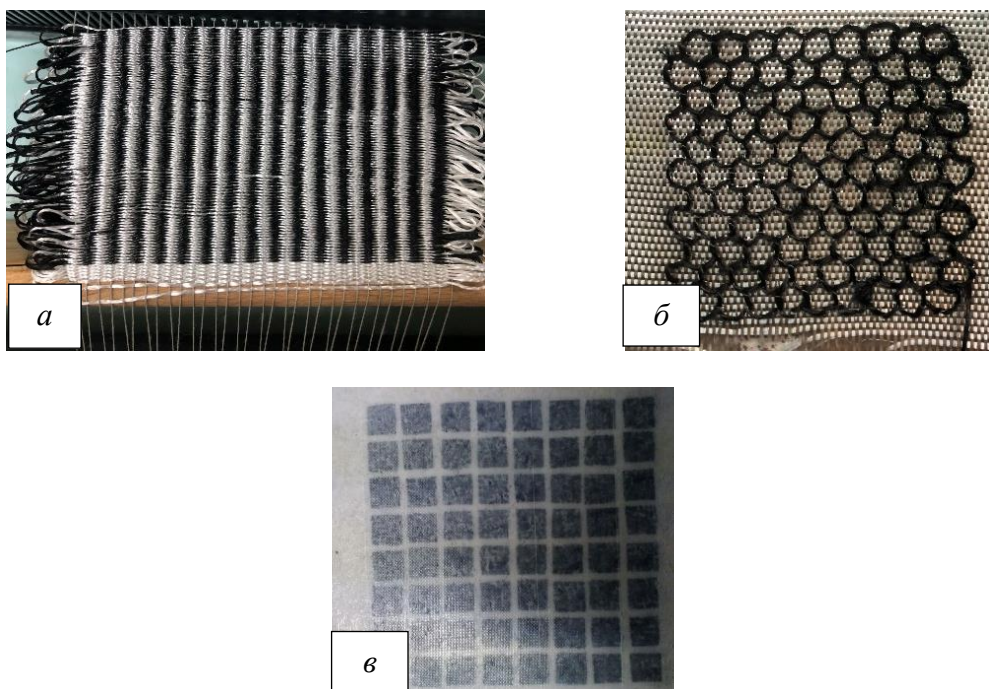
КОМБИНИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КАЧЕСТВЕ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Полимерные композиционные материалы нашли широкое применение во многих областях промышленности и техники благодаря своим превосходным механическим характеристикам и низкой удельной массе. Для расширения их функциональных возможностей эти материалы могут также использоваться как поглотители электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона, для этого необходимо отдельные слои комбинированных композитов создавать в виде метаповерхностей, образуя частотно-селективные поверхности (ЧСП). Чаще всего такие поверхности создаются из массивов резистивных периодических структур: квадратных «патчей» [1]; квадратных рамок [2]; колец [3]; шестигранных рамок [4].

Наиболее часто для создания ЧСП применяют проводящие краски, полимерные резистивные пленки, поверхностные резистивные элементы. Однако, ЧСП на основе проводящих красок и резистивных пленок имеют невысокие прочностные характеристики, поэтому их использование не технологично, поскольку такие поверхности могут истираться при воздействии различных факторов (старение, механический износ) и терять свои свойства, также они не обладают высоки-

ми механическими характеристиками. Практический интерес представляет собой создание материала, обладающего способностью поглощать электромагнитное излучение в заданном частотном диапазоне и при этом пригодным для создания конструкций способных нести высокие нагрузки. Для создания комбинированных композитов с встроенными ЧСП в данной работе предложено использование проводящих углеродных материалов (волокон и тканей).

ЧСП на основе углеродных материалов на поверхности стеклоткани может быть создана следующими методами: ткачество, вышивание, выкладка. Метод ткачества позволяет получать качественные и точные поверхности, однако имеет ограничение: с помощью данного метода возможно создание только линейных структур (по сути, дифракционная решетка). Вышивание снимает ограничения метода ткачества, однако возникают проблемы при формировании поверхности большой площади: углеродная нить начинает перетираться. Метод выкладки позволяет формировать точно поверхность, однако требует большого количества ручного труда. В данной работе опробованы все перечисленные методы (рисунок 1).



а – ткачество; *б* – вышивка; *в* – выкладка

Рисунок 1 – Образцы, полученные по различным технологиям

Образцы заливались эпоксидной смолой и затем помещались под пресс для получения ровных пластин. Отверждение осуществлялось в течение 48 ч при температуре 25 °С.

Образец, полученный по технологии выкладки, испытывался на

определение коэффициента отражения на векторном анализаторе цепей P4M-18 (Mikran), с рабочим диапазоном от 0,1 до 18 ГГц. В качестве приемно-передающей антенны в диапазоне от 1,8 до 3,6 ГГц использовался волноводно-коаксиальный переход сечением 90×45 мм², который через коаксиальный кабель был подключен к входу векторного анализатора. Для измерения коэффициента отражения контролируемый образец устанавливался на волноводно-коаксиальный переход. В качестве диэлектрической подложки использовался фольгированный (с нижней стороны) пенопласт с толщиной 10 мм, 13 мм и 21 мм.

В результате измерений были получены следующие данные:

- образец с толщиной подложки 10 мм в диапазоне частот 2,2–2,3 ГГц поглощает более 90% падающего излучения и на частоте 2,26 ГГц присутствует пик поглощения (свыше 99%);

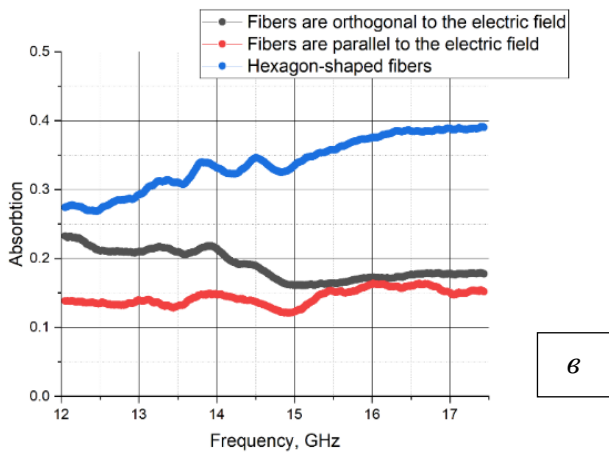
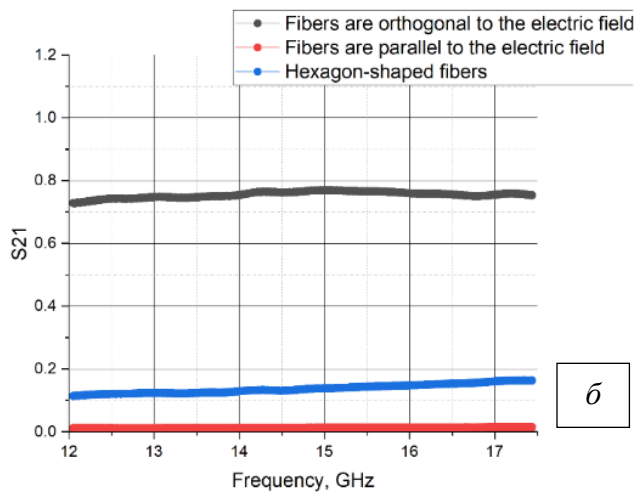
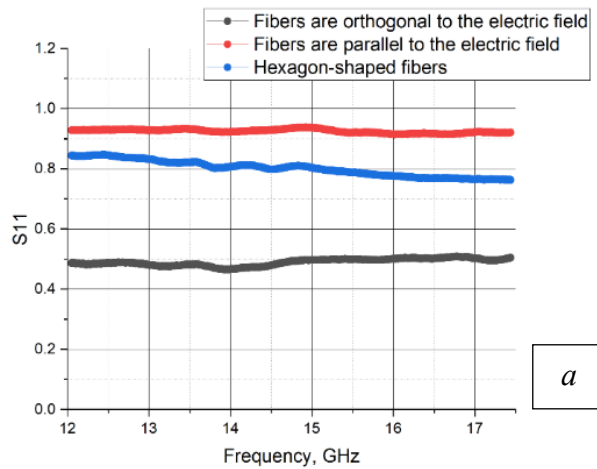
- образец с толщиной подложки 13 мм в диапазоне частот 2,1–2,4 ГГц поглощает более 90% падающего излучения и на частоте 2,21 ГГц присутствует пик поглощения (свыше 99%);

- образец с толщиной подложки 21 мм в диапазоне частот 1,9–2,5 ГГц демонстрирует поглощение свыше 90% падающего излучения и на частоте 2,77 ГГц присутствует пик поглощения (свыше 99%).

Образцы, полученные по технологии ткачества и вышивания, измерялись в частотном диапазоне 12,05–17,44 ГГц. Из цельного куска материала были выпилены образцы размером 16x8 мм, которые помещались в ячейку волновода (электрическое поле ориентировано вдоль меньшей стороны волновода). По измеренным S-параметрам были определены значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Результаты измерений представлены на рисунке 2. Анализ полученных спектров показывает, что в образцах наблюдается ярко выраженная анизотропия электромагнитных свойств. При ориентации волокон вдоль направления электрического поля образцы практически полностью отражают падающую электромагнитную волну. При перпендикулярной ориентации образцы пропускают существенную часть сигнала. При этом их свойства близки к свойствам чистой матрицы без волокон. Гексагональные образцы занимают промежуточное положение между образцами с параллельной и перпендикулярной ориентациями. В них наблюдается максимальное поглощение.

В данной работе представлен новый метод создания комбинированных полимерных композиционных материалов на основе углеродных волокон. Представленные экспериментальные образцы демонстрируют поглощение свыше 90% в области частот 2,2–2,3 ГГц. Для образцов с толщиной подложки 21 мм характерно увеличение диапазона поглощения. Также из полученных зависимостей можно сделать вывод, что при различной толщине диэлектрической подложки пик

поглощения сдвигается. Таким образом подбирая толщину подложки, можно получить пик поглощения в необходимом диапазоне частот.



а) S_{11} -параметр; б) S_{22} -параметр; в) показатель поглощения образцов.

Рисунок 2 – Значение полученных параметров для исследуемых образцов с различной конфигурацией волокон В связи с высокой проводимостью созданных квадратных «пат-

чей» ($10 \div 15 \text{ Ом/м}^2$) и в связи с тем, что квадратные «патчи» имеют большую емкостную составляющую в эквивалентной схеме, очень трудно получить высокие показатели при создании ЧСП. При высокой проводимости элементов ЧСП, как следует из информационных источников [1], лучше создавать элементы ЧСП в виде рамок и колец. Также необходимо: более эффективно использовать волокна с высоким сопротивлением; исследовать возможности изготовления материалов с несколькими слоями ЧСП; создать более сложные единичные ячейки, а именно, нескольких элементов различной величины (нескольких рамок в одной ячейке).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bhatil, K. R. Hiremath, and V. Dixit, « Design and Characterization of Square Patch Salisbury Screen», Progress In Electromagnetics Research Letters, Vol. 76, 7–12, 2018.

2. N. Hakla, S. Ghosh, K. Srivastava. «A Broadband Circuit Analog Absorber Using Resistively Loaded Square Loops», 2017 IEEE MTT-S International Microwave and RF Conference (IMaRC).

3. G. Deng, K. Lv, H. Sun, Yu. Hong, X. Zhang, Z. Yin, and J. Yang. «Wideband absorber based on conductive ink frequency selective surface with polarization insensitivity and wide-incident-angle stability», Nanomaterials and Nanotechnology, 2020, Volume 10: pp, 1–10.

4. S.N. Zabri, R. Cahill and A. Schuchinsky, «Compact FSS absorber design using resistively loaded quadruple hexagonal loops for bandwidth enhancement», Electronics letters 22nd January 2015 Vol. 51 No. 2. - pp. 162–164.

УДК 667.6

Е.Н. Сабадаха, канд. техн. наук, доц.;
И.К. Божелко, канд. техн. наук, зав. кафедрой ТДП (БГТУ, г. Минск);
И.А. Гончарова, канд. биол. наук, вед. науч. сотр.
(БелНИИДАД, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ОГНЕ- И БИОЗАЩИТНОЙ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОЙ НЕПИГМЕНТИРОВАННОЙ КОМПОЗИЦИИ

Одним из наиболее эффективных и доступных способов придания огнестойкости различным материалам служит окраска их огнезащитными лакокрасочными материалами. Рыночный спрос движется в сторону высокоэффективных и долговечных водно-

дисперсионных продуктов, которые в условиях техногенных сред относительно легко подвержены биологической коррозии.

Для придания огнезащитных свойств покрытию компоненты, чаще всего используемые во вспучивающихся покрытиях, разделяют на три основные группы; а) коксообразователи; б) катализаторы (кислотные компоненты); в) вспенивающие агенты.

В проведенных исследованиях изучили действие вспучивающих компонентов - меламина, уротропина и цианурата меламина на свойства композиции и покрытия. Их вводили в количестве 10, 20, 30% масс. от массовой доли нелетучих веществ дисперсии.

Исследования показали, что вспучивающие компоненты могут оказывать значительное влияние на твердость покрытий. В большей степени снижает твердость покрытия введение меламина, в меньшей – уротропина, цианурат меламина значительно уменьшает твердость покрытия лишь в высоких концентрациях (рисунок 1).

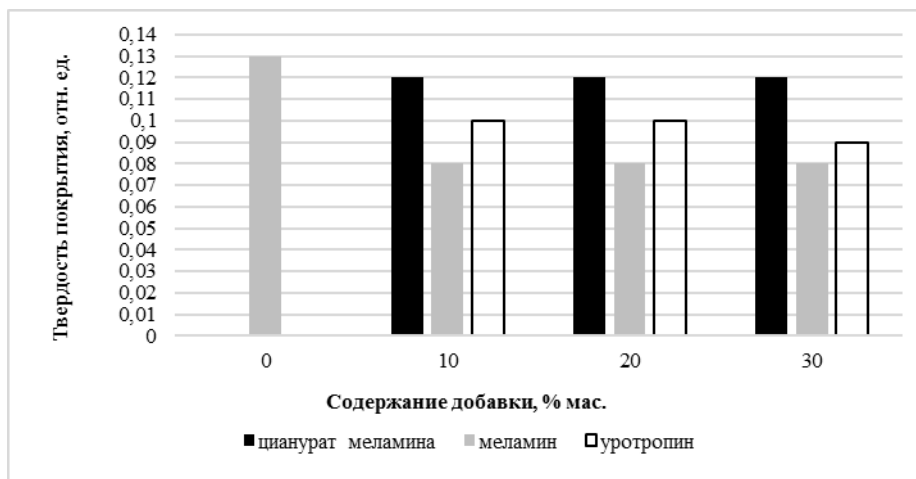


Рисунок 1 – Зависимость твердости покрытия от содержания вспучивающих добавок

Измерение динамической вязкости полученных лакокрасочных материалов выявило, что меламин и уротропин, в отличие от цианурата меламина, незначительно снижают вязкость при хранении, соответственно на 0,6 и 0,4%.

Время высыхания, адгезия, стойкость пленки к статическому воздействию воды при введении вспучивающих добавок практически не менялись.

Долговечность огнезащитных покрытий на основе водно-дисперсионных во многом зависит от чувствительности к воде и влажности воздуха. Высокое содержание влаги способствует развитию на покрытиях плесневых грибов. По результатам оценки влагопоглощения лакокрасочных пленки по ГОСТ 21513 установле-

но, что в наибольшей степени увеличивает влагопоглощение пленки меламина, в наименьшей – уротропин (рисунок 2).

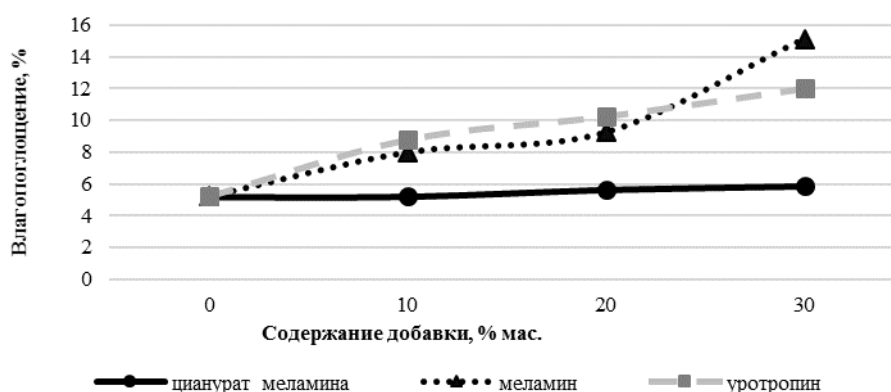


Рисунок 2 – Влагопоглощение покрытий от содержания вспучивающих добавок

Важнейший элемент в цепочке реакций вспучивания – источник кислоты. Наиболее распространённым соединением является полифосфат аммония. Негативным моментом при его использовании в водно-дисперсионных лакокрасочных материалах является выделение аммиака при хранении композиции. В работе в качестве источника кислоты использовали неполный сложный эфир фосфорной кислоты в количестве 1, 3 и 6% от массы нелетучих веществ дисперсии. Введение эфира значительно не влияло на большинство свойств покрытия, за исключением твердости. Катализатор в количестве 3% увеличил твердость покрытия в 2 раза. Состав, содержащий 6% катализатора при хранении расслоился, его свойства не исследовались.

Для получения огнезащитного материала в композицию вводили вспучивающие добавки и коксообразователь – пентаэритрид в количестве 30% и неполного эфира фосфорной кислоты 3% масс. от массовой доли нелетучих веществ дисперсии.

Лучшие свойства по огнезащите в соответствии с ГОСТ 16363 показали составы, содержащие меламин и цианурат меламина – потеря массы образцов составила 23,1 и 24,4% – II группа огнезащитной эффективности. Однако потеря массы образцов близка к верхнему пределу интервала, поэтому увеличили содержание меламина (менее токсичен) и коксообразующей добавки в 2 раза, что позволило снизить потерю массы образца до 17,1%. Увеличение количеств вспучивающего и коксообразующего компонентов не повлияло на свойства краски и покрытия, увеличив огнестойкость.

Для придания составу биостойкости использовали фунгицидную добавку для ЛКМ Acticide DW на основе изотиазолинона. В ком-

позицию вводили 0,1–0,4% биоцида, фунгитоксичность оценивали экспресс-методом «агаровая сетка» [1]. Проведенные исследования показали, что состав, содержащий 0,3% биоцида способен полностью ингибировать рост плесневых грибов.

Таблица – Ингибирование прорастания спор плесневых грибов в зависимости от содержания биоцида Acticide DW в композиции

Содержание биоцида, %	Длительность лаг-фазы, сутки			
	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Alternaria alternata</i>	<i>Cladosporium herbarum</i>	<i>Penicillium funiculosum</i>
0	1	2	2	1
0,1	3	5	4	7
0,2	8	7	8	>10
0,3	>10	>10	>10	>10

Проведенные исследования позволили выбрать количественные параметры компонентов (меламин и пентаритрид 30%мас., неполный эфир фосфорной кислоты 3% мас., Acticide DW 0,3%мас.) и разработать состав II класса огнезащитной эффективности, способный полностью подавлять рост плесневых грибов.

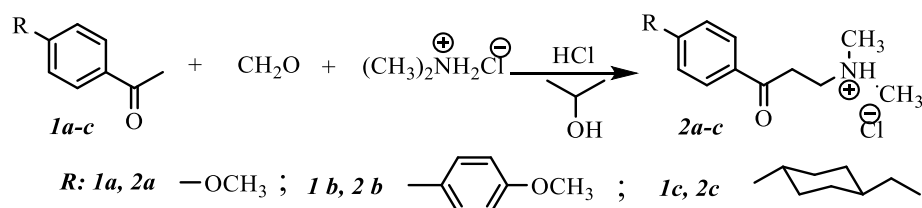
ЛИТЕРАТУРА

1. Гончарова И.А., Мицкевич А.Г., Ровбель Н.М. Экспресс-оценка эффективности защиты материалов от плесневых грибов // Успехи медицинской микологии: материалы III Всероссийского конгресса по медицинской микологии, Москва, 24-25 марта 2005 г.: в 9 т. М.: Национальная академия микологии, 2005. Т. 5.С. 61–63.

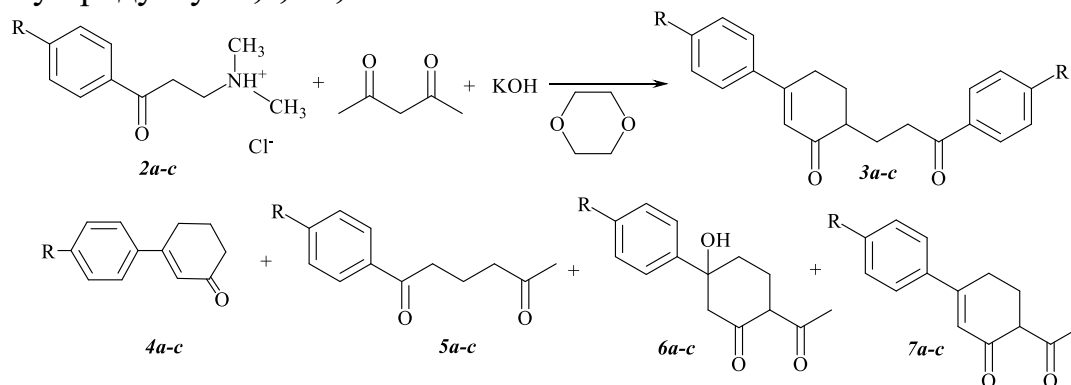
Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.;
 В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.;
 С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф. орг. химии;
 О.Я. Толкач, канд. техн. наук, доц.;
 А.С. Орёл, ассист. (БГТУ, г. Минск)

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ СОЛЕЙ МАННИХА С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Данная работа является частью систематических исследований реакций солей Манниха с С-нуклеофилами [1]. С целью изучения возможности использования ацетилацетона в циклоконденсации с ненасыщенными кетонами в настоящей работе исследована реакция указанного С-нуклеофила с солями Манниха. Последние использовались в качестве синтетических эквивалентов ненасыщенных кетонов и были синтезированы по одноименной реакции аминометилированием пара-замещенных ацетофенонов *1a-c* параформом и гидрохлоридом диметиламина в условиях кислотного катализа [2]. Исходные соли Манниха *2a-c* были выделены в виде белых кристаллических веществ с выходами 80 – 86 %.

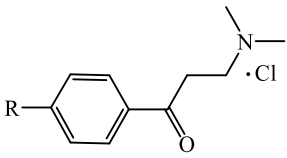
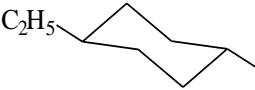

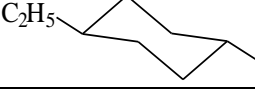

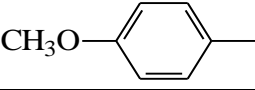
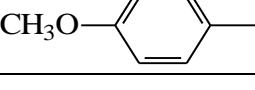


Установлено, что взаимодействие солей Манниха *1a-c* с ацетилацетоном (Асас) в диоксане существенно зависит от ряда факторов и приводит в зависимости от соотношения реагентов, температурного режима реакции и последовательности операций при обработке реакционной смеси к выделению смеси веществ *3a-c*, *4a-c*, *5a,c* или одному продукту *6a,c*, *7a,c*.



В таблице представлены соотношения реагентов, природа и выходы выделенных продуктов изученных реакций, осуществленных в одинаковых условиях (нагреванием в диоксане в течение 4 ч). Структура всех выделенных соединений **2a-c** – **7a,c** подтверждена с помощью ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии [3].

Таблица – Соотношения реагентов, природа и выходы продуктов реакций солей Манниха с ацетилацетоном в диоксане при 100°C

№ Синтеза	Соль Манниха, R 	Соотношение соль Манниха : Асас : KOH, моль	Выход, %				
			<i>3a-c</i>	<i>4a-c</i>	<i>5a-c</i>	<i>6a-c</i>	<i>7a-c</i>
1		1 : 1,1 : 2,5	50	4	-	-	28
2		1 : 6 : 4	-	-	-	87	-
3		1 : 2 : 4	13	4	6	47	-
4		1 : 3 : 2,5	-	-	-	-	64
5	CH ₃ O-	1 : 2 : 4	28	15	12	-	-
6	CH ₃ O-	1 : 3 : 2,5	-	-	-	68	68
7		1 : 5 : 7	-	66	-	-	-
8		1 : 2 : 4	24	30	-	-	-

Так, показано, что проведение реакции соли Манниха **2c** с Асас и KOH при соотношении реагентов 1 : 1,1 : 2,5 (синтез 1) 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 три соединения **3c**, **4c** и **7c** с выходами 50, 4 и 28%, соответственно.

С целью снижения образования соединения **3c** было изменено соотношение реагентов до 1 : 2 : 4 (синтез 3), при этом, обработка реакционной смеси осуществлялась без выдерживания в кислой среде, а непосредственно экстрагированием хлористым метилом после нейтрализации. Результатом этого изменения явилось не только сни-

жение выхода соединения **3c** до 13 %, но и выделение с 47%-ным выходом соединения **6c**. Снижение температурного режима реакции до 70-80°C и увеличения количества Асас (синтез 2) позволило выделить 2-ацетил-5-гидрокси-5-(4-метоксифенил)циклогексанон **6c** с высоким выходом (87%) в качестве единственного продукта.

Объяснить полученные результаты можно, проанализировав механизм указанной реакции. На первой стадии реакции соль Манниха превращается в основание Манниха (расходуется 1 эквивалент гидроксида калия), после чего под действием основания при нагревании отщепляется молекула диметиламина и образуется винилкетон. Присоединение енольной формы Асас к еноновой системе ведет к замещенному β-дикетону. Образование этого соединения зафиксировано в ЯМР-спектре реакционной смеси синтеза **6** одновременно с соединением **6a**. Образовавшийся енолят-ион может выступать в качестве С-нуклеофила по отношению к ещё одной молекуле винилкетона. Полученный интермедиат претерпевает внутримолекулярную циклизацию и кислотное расщепление с образованием конечных продуктов **3a-c**.

Следует отметить, что последовательность приведенных трансформаций до конца не выяснена. Можно допустить также, что кислотное расщепление бис-аддукта Асас к молекулам винилкетона предшествует конденсации. Тем не менее предполагаемый механизм подтверждается выделением 1-(4-метоксифенил)гексан-1,5-диона **5a** (синтез 5) в реакции соединения **2a** с Асас и его циклизацией в циклогексенон **4a**, осуществленной в отдельном эксперименте нагреванием соответствующего 1,5-дикетона с эквимольным количеством КОН в диоксане.

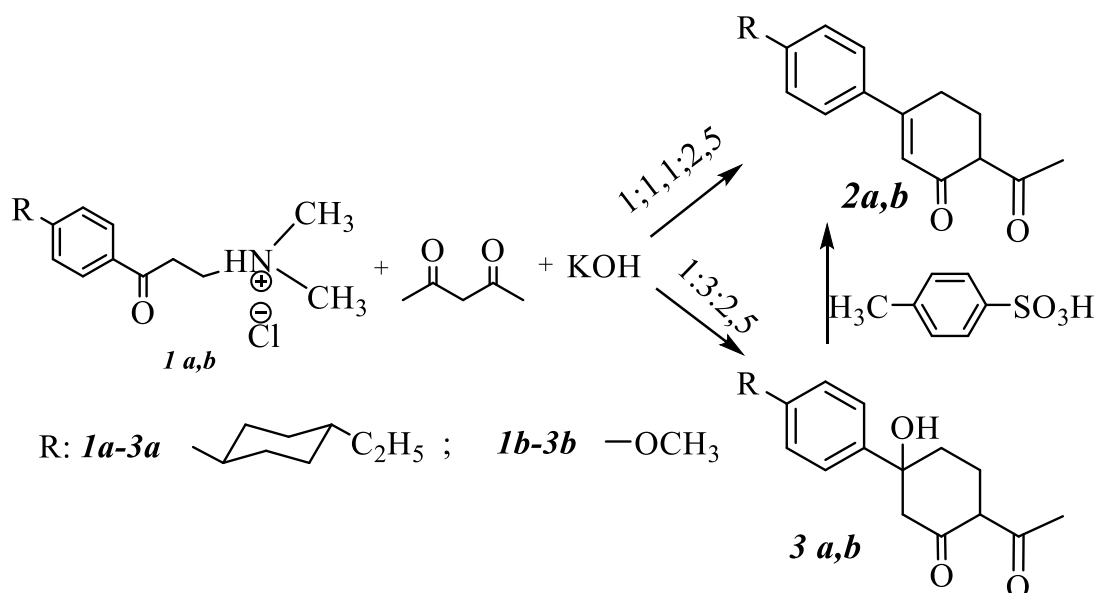
ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis and physical properties of liquid crystals having a chlorine atom in the lateral position of a benzene ring / V. Bezborodov [et al.] // *Liq. Cryst.* – 2006. – Vol. 33, № 11–12. – P.1490–1496.
2. Ли, Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций / Дж. Дж. Ли. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
3. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.;
 С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф. орг. Химии;
 В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.;
 Д.И. Макуценя, студ.; М.М. Кузьмина, студ.
 (БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА 3-АРИЛ-6-АЦЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-2-ОНОВ

Конденсация солей Манниха с 1,3-дикарбонильными соединениями является классическим методом получения широкого ряда замещенных циклогексен-2-енонов [1,2]. В рамках систематических исследований в области направленного органического синтеза функционализированных циклогексен-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 б-ацетилзамещенных циклогексен-2-онов, карбонильная группа которых в боковой цепи открывала бы перспективу перехода к новым труднодоступным карбо- и гетероциклическим соединениям.

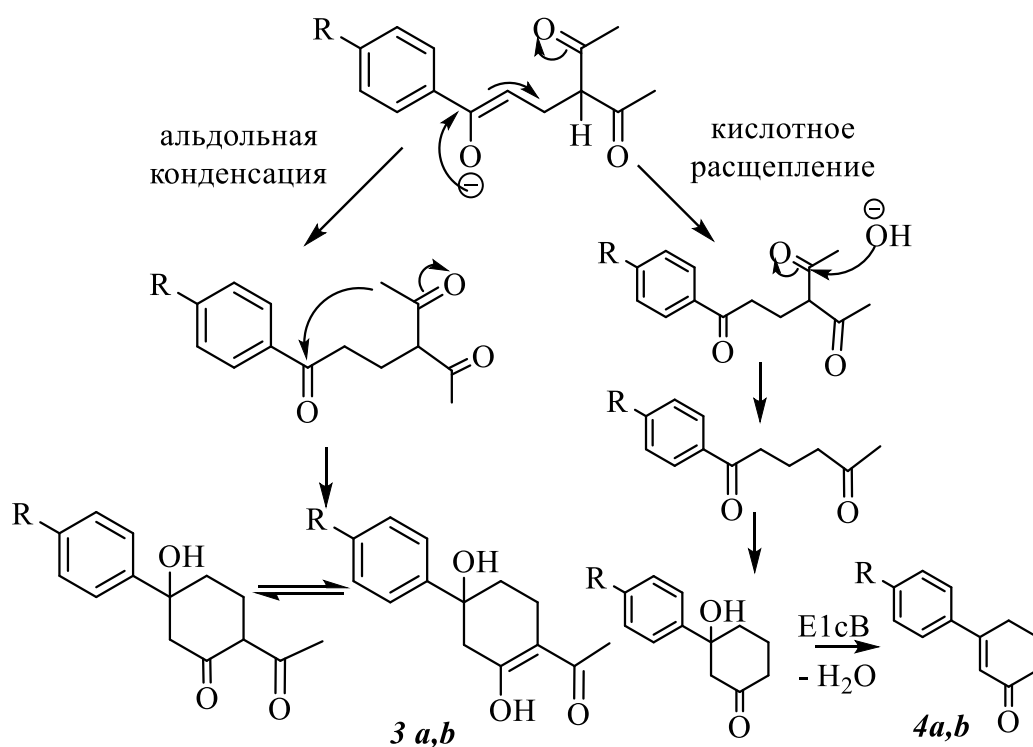


Показано, что проведение реакции соли Манниха **1a** с ацетилацетоном (Acac) и KOH при соотношении реагентов 1 : 1,1 : 2,5 в кипящем диоксане в течение 4 ч с выдерживанием реакционной смеси при комнатной температуре в течении 10 ч после подкисления 10%-ой сер-

ной кислотой, экстрагирования метиленхлоридом и колоночной хроматографии позволяет выделить 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 °С и трехкратное увеличение количества Асас приводит к образованию 2-ацетил-5-гидрокси-5-(4-метоксифенил) циклогексанона **3a** с высоким выходом (87%) в качестве единственного продукта. Аналогичный результат был получен при введении в реакцию соли **1b**.

Интересно отметить, что, как следует из данных спектров ЯМР, альдоли **3 a,b** существуют исключительно в енольной форме и не способны подвергаться дегидратации в условиях основного катализа, по-видимому, вследствие образования устойчивого енолят-аниона, не способного элиминировать воду по механизму E1cB.



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 **4 a,b**.

Для осуществления трансформации соединения 3 *a,b* в циклогексеноны 2 *a,b* использовался кислотный катализ. Дегидратация количественно осуществляется при нагревании с эквимолярным количеством *p*-толуолсульфокислоты при температуре от 40° до 100 °С, при этом значительное повышение температуры снижает выход 6-ацетилзамещенных циклогексенонов вследствие осмоления.

Анализ механизма взаимодействия солей Манниха с Асас позволил предложить оптимальную методику синтеза 6-ацетилзамещенных циклогексенонов, которая включает две стадии: 1 – кипячение реагентов в соотношении соль Манниха : Асас : КОН 1 : 3 : 2,5 в диоксане в течение 4 ч с последующей нейтрализацией и экстрагированием 5-гидроксизамещенного циклогексанона хлористым метиленом; 2 – кипячение полученного раствора с эквимолярным количеством пара-толуолсульфокислоты, которая легко удаляется далее промыванием раствором соды. После удаления растворителя 6-ацетилзамещенные циклогексеноны 2*a,b* кристаллизуются в виде индивидуальных соединений с выходами 64-68%. Следует подчеркнуть, что в процессе синтеза нет необходимости выделять промежуточные альдоли из раствора экстрагента после реакции альдольной конденсации, а сразу можно добавлять кислотный катализатор, способствующий кротоновой конденсации.

Полученные 6-ацетилзамещенные циклогексеноны могут быть далее вовлечены в реакцию Манниха как соединения с активной метильной группой с формальдегидом и гидрохлоридом диметиламина. Образованные продукты аминометилирования (новые соли Манниха) можно использовать как активные субстраты в последующей реакции с ацетилацетоном по отработанной методике, что позволяет последовательно достраивать циклогексеноновые структурные фрагменты в необходимом количестве. Это расширяет инструментальный арсенал синтетической органической химии.

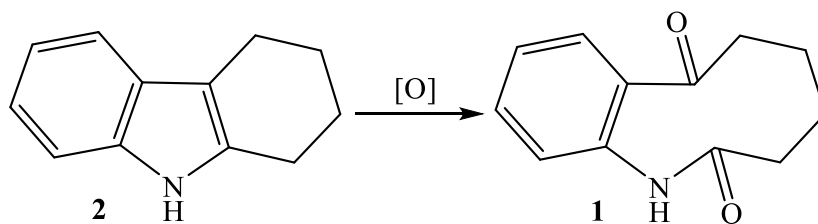
ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis and physical properties of liquid crystals having a chlorine atom in the lateral position of a benzene ring / V. Bezborodov [et al.] // *Liq. Cryst.* – 2006. – Vol. 33, № 11–12. – P.1490–1496.
2. Безбородов, В. С. Химия жидкокристаллических материалов / В. С. Безбородов. – Минск : БГТУ, 2017. – 277 с.

СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОАМИДОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАГИДРОКАРБАЗОЛОВ

Сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) являются основной причиной смерти во всём мире: ни по какой другой причине ежегодно не умирает столько людей, сколько от ССЗ. В терапии ССЗ широко распространены ингибиторы ангиотензинпревращающего фермента, применяемые при высоком кровяном давлении и сердечной недостаточности. Некоторые замещённые бензазонины являются мощными ингибиторами АПФ и могут быть использованы в создании ингибиторов нового поколения [1, 2].

В своей работе мы изучили метод получения 3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-бензо[*b*]азонин-2,7-диона **1** из 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазола **2** согласно схеме реакции, представленной ниже.



В качестве окислителей нами были использованы гипервалентные соединения иода и перекись водорода в присутствии оксида селена (IV) или ацетата меди (II). В результате был получен 3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-бензо[*b*]азонин-2,7-дион **1** с выходами 14-62 %. Условия окисления тетрагидрокарбазола **2** представлены в таблице, полностью прохождения реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии.

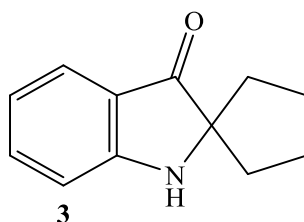
Таблица – Условия и результаты окисления тетрагидрокарбазола **2**

Окислитель	Растворитель	Температура, °С	Выход 1 , %
Раствор NaIO ₄	ТГФ/Н ₂ О/Н ₂ SO ₄	0	62
H ₅ IO ₆	ТГФ/Н ₂ О	0	24
Твёрдый NaIO ₄	ТГФ/Н ₂ О/Н ₂ SO ₄	0	18
H ₂ O ₂ /Cu(CH ₃ COO) ₂	CH ₃ CN	50	16
H ₂ O ₂ /SeO ₂	CH ₂ Cl ₂	20	14

Наилучший выход (62 %) 3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-бензо[*b*]азонин-2,7-диона **1** был достигнут при медленном прикапывании раствора периодата натрия в разбавленной серной кислоте к раствору тетрагидро-

карбазола **2**, также в этом случае не требовалась очистка реакционной смеси методом колоночной хроматографии. При использовании твёрдого NaIO_4 выход бензозонина **1** более чем в три раза уступает такому в сравнении с окислением раствором NaIO_4 , так как в данном случае реакция идёт в более мягких условиях.

При взаимодействии тетрагидрокарбазола **2** с перекисью водорода в присутствии ацетата меди (II) наряду с 3,4,5,6-тетрагидро-1*H*-бензо[*b*]азонин-2,7-дионом был получен с сопоставимым выходом (12 %) спиро[циклопентан-1,2'-индолин]-3'-он **3**.



Данная методика заслуживает внимания, так как позволяет получать бензоазонин **1** из тетрагидрокарбазола **2** используя такой дешёвый и экологичный реагент, как перекись водорода, однако требует дальнейшей доработки с целью повышения её региоселективности в сторону бензоазонин-2,7-диола **1** путём подбора подходящего катализатора.

Индивидуальность синтезированных соединений и их структуры были подтверждены данными спектроскопии ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

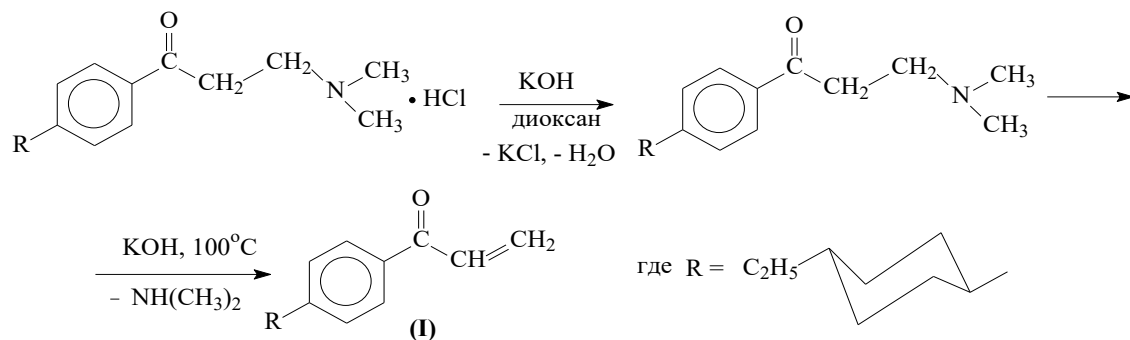
1. Siddiqi, S. M. A survey of nonxanthine derivatives as adenosine receptor ligands / S. M. Siddiqi, X. Jiq // *Nucleosides and Nucleotides*. – 1996. – Vol. 15. – P. 693-717.
2. Benzazocinone and benzazoninone derivatives, and their pharmaceutical use: [Electronic resource]: pat. US4470988A / J. W. H. Watthey, N.Y. Chappaqua. – Publ. date 09.11.1984 – Mode of access: <https://patentimages.storage.googleapis.com/41/5c/12/aecb1bf86b1cac/US4470988.pdf> – Date of access: 19.01.2022.

О.Я. Толкач, канд. техн. наук, доц.;
 Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.;
 С.Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф. орг. химии;
 В.С. Безбородов, д-р хим. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)

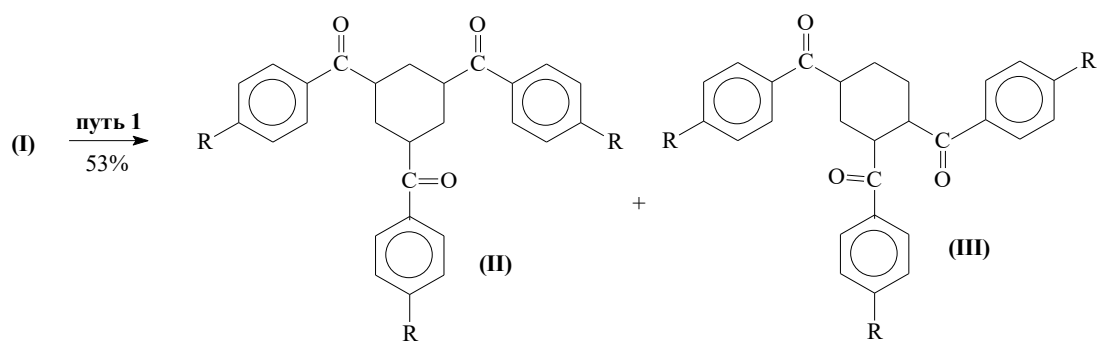
ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЛЕЙ МАННИХА С ДИМЕТИЛАЦЕТАЛЕМ АЦЕТОУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ

Конденсация солей Манниха с 1,3-дикарбонильными соединениями является классическим методом получения циклогекс-2-енонов [1]. В рамках систематических исследований в области химии жидкокристаллических соединений, проводимых на кафедре органической химии БГТУ, ранее был осуществлен синтез циклогексенонов с арильными, алкильными и алкенильными заместителями [2, 3]. Введение оснований Манниха как синтетических эквивалентов ненасыщенных кетонов в реакцию с диметилацеталем ацетоуксусного альдегида в условиях щелочного катализа представляло интерес как потенциальная возможность синтеза замещенных циклогексенонов, содержащих диметилацетальный фрагмент в положении 6, который после снятия защиты легко трансформируется в формильную группу.

Установлено, что кипячение эквимольных количеств соли Манниха с диметилацеталем ацетоуксусного альдегида с 2,5-кратным избытком гидроксида калия в диоксане сопровождается параллельными независимыми трансформациями реагентов без образования заметных количеств аддуктов по Михаэлю. Так, в указанных условиях соль Манниха после перехода в соответствующее основание и элиминирования диметиламина, традиционно образует винилкетон (I), который далее претерпевает два основных превращения.

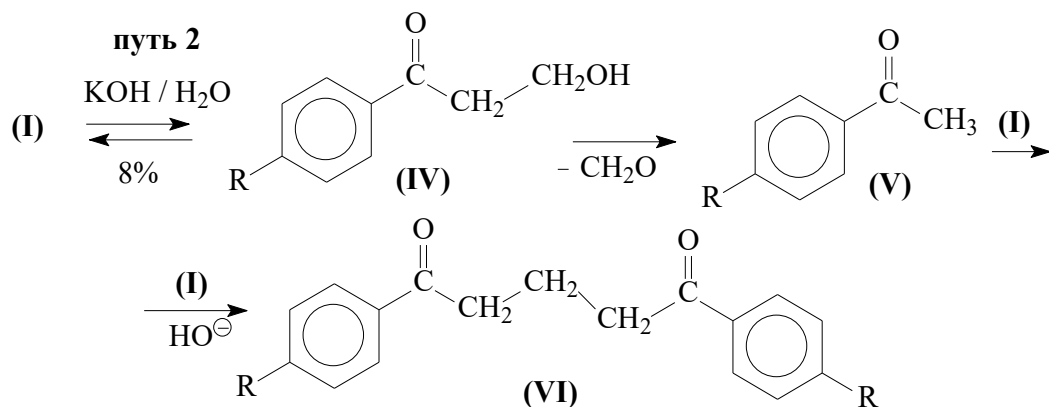


Основной путь 1 включает тримеризацию винилкетона (I) с выделением 1,3,5- и 1,2,4-ароилциклогексанов (II) и (III) в соотношении 2,5:1 с общим выходом 53%.



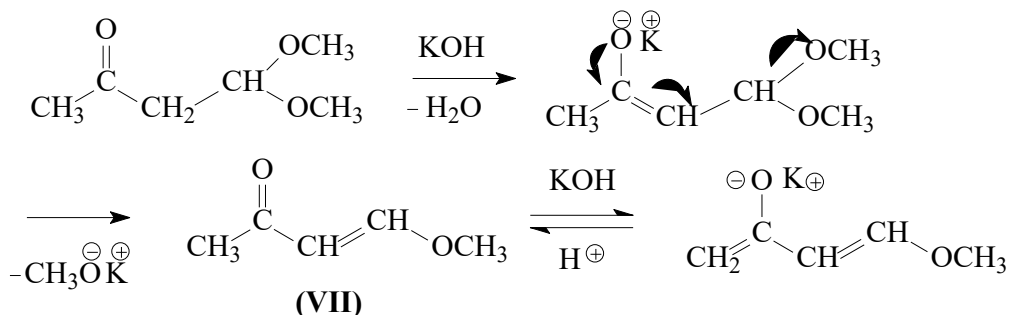
Возможность тримеризации винилкетонов и их аналогов, в том числе генерированных из иных солей Манниха, подтверждается также литературными данными [4-6]. Кроме того, в отдельном эксперименте показано, что после кипячения соли Манниха с 2,5-кратным эквимолярным избытком щелочи в диоксане в течение 2 часов в отсутствие С-нуклеофила была выделена аналогичная смесь тримеров (II) и (III) с суммарным выходом 20%.

Параллельно тримеризации, образующийся винилкетон (I) претерпевает превращение по пути 2, сопровождающееся присоединением воды с образованием β -гидроксиэтилкетона (IV) и последующей ретроальдольной конденсацией с выделением метилароилкетона (V). Последний присоединяется по кратной связи винилкетона (I) как С-нуклеофил с образованием симметричного 1,5-дикетона (VI) с выходом 8%.



Одновременно с этими превращениями субстрата введенный в реакцию с солью Манниха в качестве предполагаемого реагента диметилацеталь ацетоуксусного альдегида по отношению к гидроксиду калия выступает как С-Н кислота, анион которой после отщепления протона стабилизируется путем элиминирования этилат-аниона с превращением в метил- β -ацетилвиниловый эфир (VII).

Следует отметить, что подобное превращение диметилацетала ацетоуксусного альдегида наряду с переалкилированием наблюдали авторы работы [7] при нагревании последнего в спиртах с соответствующими алкоголями.



Таким образом, нами установлено, что диметилацеталь ацетоуксусного альдегида не является активным С-нуклеофилом в отношении винилкетонов, образующихся *in situ* из солей Манниха в условиях основного катализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bezborodov, V. Present and future of the liquid crystals chemistry / V. Bezborodov, R. Dabrowski // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1997. – Vol. 299, № 1 – P. 1–18.
2. Synthesis and physical properties of liquid crystals having a chlorine atom in the lateral position of a benzene ring / V. Bezborodov [et al.] // *Liq. Cryst.* – 2006. – Vol. 33, № 11–12. – P.1490–1496.
3. The efficient synthesis of substituted 2-methylbenzofurans / S.G. Mikhalyonok, [et al.] // *XГС.* – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 205–211.
4. Trisubstituted Cyclohexanes / Trisubstituted Cyclohexanes / H. Moehrle [et al.] // *Zeitschrift für Naturvorschung Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie.* – 1985. – Vol. 40, № 4; – P. 524–533.
5. Mechanismus der Cyclotrimerisierung von Phenylvinylketonen und die Kristallstrukturen von 1-((1R*,2S*,3R*,5S*))-und 1-((1R*,2S*,3R*,5R*))-3.5-Dibenzoyl-2-hydroxy-2-phenylcyclohexylmethyl)-pyrrolidin-2-on/The Mechanism of Cyclotrimerisation of Phenylvinylketones and the Crystal Structures of 1-((1R*,2S*,3R*,5S*))-and1-((1R*,2S*,3R*,5R*))-3.5-Dibenzoyl-2-hydroxy-2-phenylcyclohexylmethyl)-pyrrolidin-2-on / H. Moehrle [et al.] // *Zeitschrift für Naturvorschung. B. Chemical Sciences.* – 1997. – Vol. 52, № 7. – P. 859–872.
6. One-Step Konstruktion of Saturated Six-Membered Rings Directly Using Calcium Carbide as an Acetylene Source: Synthesis of 1,3,5-Triaroylcyclohexanes/ Zheng Li [et al.] // *Tetrahedron.* – 2016. – Vol. 72; nb. 29. – P. 4321–4328.
7. Alkalilabilitat von in 2-Stellung anionisch aktivieren Acetalen / Antus S. [et al.] // *Liebigs Ann. Chem.* – 1978. – P. 107–117.

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ НЕФТЯНОГО БИТУМА ВТОРИЧНЫМ ПОЛИЭТИЛЕНОМ

Отходы полиолефинов – полиэтилена и полипропилена, занимают значительную долю (до 40%) в общей массе отработанных полимеров. Ввиду трудоемкости химической переработки таких отходов актуальной проблемой является разработка альтернативных способов их утилизации и вторичного использования.

Одним из наиболее перспективных способов применения отработанного полиэтилена является его использование в качестве модифицирующего компонента битумных вяжущих для дорожного и кровельного строительства. Материалы на основе битума и полиэтилена хорошо зарекомендовали себя ввиду своих пластичных, прочностных и изоляционных свойств, которых невозможно достичь при использовании чистых нефтяных битумов [1]. Вовлечение в производство полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) отходов полиолефинов должно способствовать улучшению эксплуатационных свойств вяжущих, повышению ресурсоэффективности производства и вторичному использованию полимерного отхода.

Однако, вовлечение в производство ПБВ вторичных компонентов непостоянного состава может быть затруднено ввиду различных факторов, таких как наличие в отходах примесей, непостоянство физико-механических свойств, окисленность и частичная деструкция вторичных полимеров, низкая совместимость полимерного и битумного компонента, которая зависит от структуры полимера, его молекулярной массы и средству к масляной фазе битума [2, 3].

Целью данной работы являлось исследование особенностей модификации битума вторичным полиэтиленом и установление влияния добавки вторичного полиэтилена на основные эксплуатационные свойства полимерно-битумных вяжущих.

Используемый в качестве полимерной добавки для модификации вторичный полиэтилен представлял собой измельченные отходы полиэтиленовых изделий и пленок, предварительно очищенные от механических примесей. Концентрация вторичного полиэтилена в нефтяном битуме не должна превышать 10% мас., ввиду значительного удорожания получаемых ПБВ и ухудшению их термодинамической стабильности (при высоких концентрациях полимера ПБВ расслаивается на битумный и полимерный слой) [4]. Полимерно-битумные вя-

жущие получали путем смешения нефтяного битума марки БНД 70/100 и вторичного полиэтилена в количестве 2,5–7% мас., при температуре $180\pm 5^\circ\text{C}$ в течении 2 ч и механическом перемешивании со скоростью 1000 об/мин. Для полученных вяжущих определяли температуру размягчения по методу «Кольцо и Шар», глубину проникновения иглы (пенетрация) при 25°C , температуру хрупкости по Фраасу, рассчитывали интервал пластичности.

Установлено, что введение до 2,5% мас. вторичного полиэтилена в нефтяной битум не оказывает значительного влияния на основные эксплуатационные характеристики полимерно-битумных вяжущих: температуру размягчения и пенетрацию, однако при введении более высоких концентраций полиэтиленовых отходов (до 7% мас.) наблюдается повышение температуры размягчения на 44°C и снижению пенетрации на $40\times 0,1$ мм по сравнению с немодифицированным битумом (рисунок 1). При этом температура хрупкости снижается с на 11°C (для немодифицированного битума она составляет -19°C , а при введении 7% мас. вторичного полиэтилена температура хрупкости достигает -30°C).

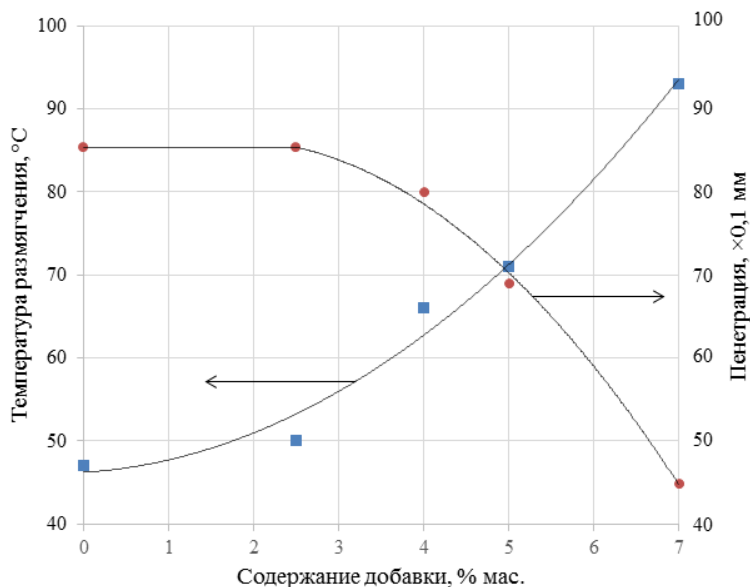


Рисунок 1 – Зависимость эксплуатационных свойств полимерно-битумных вяжущих от содержания вторичного полиэтилена

Важной эксплуатационной характеристикой дорожных битумов является интервал пластичности, представляющий собой температурный диапазон между температурами размягчения и хрупкости, в котором битум сохраняет свои пластичные свойства. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что введение полиэтиленового отхода в нефтяной битум способствует расширению его ин-

тервала пластичности до 130°C, повышению температуры размягчения и снижению температуры хрупкости и пенетрации полимерно-битумных вяжущих. Наблюдаемые зависимости, вероятно обусловлены образованием сетки (сплошной фазы) полимера в объеме битума при введении высоких концентраций полимерного модификатора.

Стоит отметить, что полимерно-битумные вяжущие, полученные введением вторичного полиэтилена в нефтяной битум в количестве 4% мас. с температурой размягчения 66°C, пенетрацией 80×0,1 мм и температурой хрупкости –24°C по своим эксплуатационным характеристикам соответствуют марке БМАэл 70/100 по СТБ 1220–2020.

Таким образом, в работе установлено, что введение полиэтиленовых отходов в количестве 2,5–7% мас. в нефтяной битум приводит к повышению температуры размягчения и интервала пластичности, снижению пенетрации и температуры хрупкости полимерно-битумных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания 6.6 «Разработка научно обоснованных технологических приемов регулирования структурно-механических свойств и стабильности битумных вяжущих для дорожных и коммунального строительства» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма 8.6 «Строительные материалы, конструкции, технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Оценка совместимости олефиновых термоэластопластов с окисленными битумами различной коллоидной структуры / Ю.М. Ганеева [и др.] // Журнал прикладной химии. №7 (83). 2010. С. 1183–1187.
2. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс. СПб: Профессия, 2006. 400 с.
3. Степанович Ю.А., Хаппи Вако Б.Ж., Шрубок А.О. Использование отходов полимеров в производстве окисленных битумов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. Минск: БГТУ, 2019. № 1 (217). С. 72–76.
4. Шрубок А.О., Степанович Ю.А. Принципы создания стабильных полимерно-битумных композиций // Метериалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы Междунар. науч. конф., Могилев, 22–23 апреля 2021 г. Могилев, 2021. С. 269–270.

УДК 665.658.6

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедры НГП и НХ;
К.И. Трусков, ассист.; Е.М. Осипенко, ассист.;
Д.В. Куземкин, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

ГИДРИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА НА МОЛИБДЕНСУЛЬФИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Тяжелая смола пиролиза (ТСП) является крупнотоннажным побочным продуктом производства этилена и пропилена методом высокотемпературного расщепления нефтяных дистиллятов и сжиженных углеводородных газов. Ее состав зависит от характеристик сырья и технологического режима процесса пиролиза. В ТСП присутствует большое количество низкомолекулярных непредельных соединений наряду с высокомолекулярными продуктами их полимеризации, кроме того, велико содержание полиароматических углеводородов [1]. Сложный состав пиролизной смолы затрудняет ее использование в качестве вторичного нефтехимического сырья. Вместе с тем, низкое содержание серы в ТСП позволяет рассматривать ее как перспективный компонент судовых топлив в свете новых экологических требований Международной морской организации (ИМО 2020), ограничивающих концентрацию серы в бункерном топливе величиной 0,5 мас. % [2]. Однако из-за высокого содержания реакционноспособных непредельных углеводородов тяжелая смола пиролиза может существенно менять свои свойства (вязкость, плотность, фракционный состав) при хранении. Поэтому представляло интерес изучить возможность стабилизации свойств ТСП методом гидрирования.

В качестве объекта исследования выступала тяжелая смола пиролиза завода «Полимир» ОАО «Нафтан» (продукт пиролизный тяжелый согласно ТУ 300042199.122-2019). Перед гидрированием ТСП подвергали термической обработке в автоклаве при температуре 320°C в течение 5 ч для предварительного снижения содержания непредельных соединений за счет их олигомеризации. Гидрирование тяжелой пиролизной смолы проводили при 320°C в присутствии гетерогенного катализатора – ультрадисперсного дисульфида молибдена, который образовывался непосредственно в реакционной смеси в результате термического разложения прекурсора – N-тетраалкиламмония тетрамолибдата. Прекурсор в количестве 0,1 мас. % в расчете на молибден растворяли в ТСП непосредственно перед загрузкой в реактор. Начальное давление водорода составляло 50 бар. Диаграмма изменения параметров процесса приведена на рисунке 1.

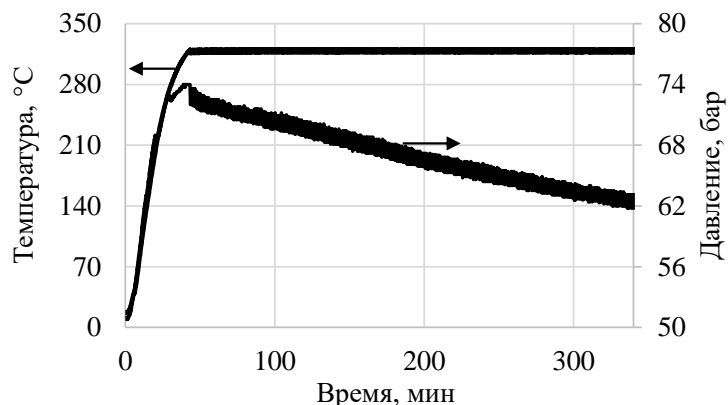


Рисунок 1 – Изменение параметров процесса гидрирования тяжелой смолы пиролиза

По мере нагрева реакционной смеси давление в реакторе увеличивалось пропорционально температуре за счет расширения газа и роста давления насыщенных паров пиролизной смолы, достигнув максимального значения в 74 бар при 313°C. При дальнейшем повышении температуры до 320°C и последующей изотермической выдержке в течение 5 ч давление непрерывно снижалось до величины 62 бар в конце процесса. Причиной падения давления, очевидно, было расходование водорода в реакциях гидрирования. Характеристика ТСП до и после гидрирования приведена в таблице.

Таблица – Характеристика тяжелой смолы пиролиза до и после гидрирования

Показатель	Значение	
	до гидрирования	после гидрирования
Плотность при 20°C, кг/м ³	1059	1048
Вязкость при 20°C, мм ² /с	326,2	118,1
Содержание серы, ppm	889	563
Йодное число, г I ₂ /100 г	15,0	8,6
Доля отгона до 340°C, мас. %	40,7	43,7
Содержание нафталина, мас. %	10,0	10,2
Содержание метилнафталинов, мас. %	5,9	6,5

Долю фракций, выкипающих ниже 340°C, определяли путем перегонки ТСП при пониженном давлении. Содержание нафталина и метилнафталинов измеряли методом газожидкостной хроматографии дистиллята, полученного при вакуумной перегонке ТСП, с последующим пересчетом на исходную смолу. Использовали хроматограф Хроматэк Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором и стальной капиллярной колонкой Restek Rtx-1 (длина 15 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – диметилполисилоксан, толщина фазы – 0,1 мкм); газ-носитель – водород. По хроматограмме расчи-

тывали содержание нафталина и его гомологов в анализируемом образце методом внутренней нормализации. Остальные показатели определяли по стандартным методикам.

Из таблицы можно видеть, что после гидрирования в ТСП увеличилось на 3 мас. % содержание низкомолекулярной дистиллятной фракции, очевидно, в результате гидрокрекинга высокомолекулярной части смолы. При этом снизились плотность и вязкость ТСП. Также уменьшилось содержание серы, что, по-видимому, связано с протеканием реакций гидрогенолиза серосодержащих соединений с образованием сероводорода, уходящего из реактора с газовой сдвжкой. Однако содержание нафталина и метилнафталинов после гидрокаталитической обработки тяжелой пиролизной смолы несколько возросло. Вероятно, молибденсульфидный катализатор при 320°C не проявляет активности в отношении реакции гидрирования ароматических колец, но катализирует гидродеалкилирование и гидрогенолиз длинных боковых цепей алкилзамещенных производных нафталина. Основной же причиной падения давления в реакторе, по-видимому, было протекание реакций присоединения водорода по кратным связям олефинов и диенов. На это указывает снижение йодного числа ТСП на 43 %.

Таким образом, гидрирование тяжелой смолы пиролиза на молибденсульфидном катализаторе позволяет существенно снизить содержание в ней непредельных углеводородов и серосодержащих соединений, а также уменьшить вязкость смолы, что, очевидно, благоприятно скажется на эксплуатационных свойствах ТСП как компонента судового топлива.

Работа выполнялась в рамках задания 2.5 «Развитие эффективных термических методов утилизации органополимерных и сельскохозяйственных отходов» подпрограммы «Энергетические процессы и технологии» ГПНИ «Энергетические и ядерные процессы и технологии» Республики Беларусь на 2021–2025 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез нефтеполимерных смол термической полимеризацией непредельных соединений пиролизных фракций / Е.М. Захарян, Н.Н. Петрухина, А.В. Дмитриев [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2018. – № 3(607). – С. 35–39.

2. IMO 2020 – cutting sulphur oxide emissions // The International Maritime Organization. 2019. URL: <https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx> (дата обращения : 19.01.2022).

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГП и НХ;
К. И. Трусков, ассист.; Е. М. Осипенок, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА АСФАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Известно, что максимально возможная глубина гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков (ТНО) лимитируется сохранением стабильности обрабатываемой нефтяной дисперсной системы, а точнее, седиментационной устойчивостью асфальтенов, составляющих основу сложных структурных единиц дисперсной фазы [1]. Теряя в ходе гидроконверсии боковые заместители, полиароматические ядра нативных асфальтенов все хуже совмещаются со стабилизирующими их мальтенами, объединяются в пачки и наконец выпадают в осадок, закупоривая поры катализаторов и блокируя доступ к их активным центрам. Поэтому достигаемая конверсия нефтяных остатков в реакторах со стационарным или псевдооживленным (эбуляционным) слоем гетерогенного катализатора, как правило, не превышает 70–75%. Для решения проблемы диффузии высокомолекулярных компонентов сырья в порах катализатора разрабатывают процессы гидрокрекинга на ультрадисперсных и наноразмерных катализаторах в т.н. slurry- или blacking-реакторах [2].

В рамках представляемой работы было найдено соединение из числа N-тетраалкилзамещенных производных тетратиомолибдата аммония, растворимое в ароматических углеводородах и ступенчато разлагающееся в интервале температур 190–340°C (рис. 1) с образованием сульфидов молибдена – известных катализаторов гидрирования. Поэтому представляло интерес изучить возможность использования этого соединения в качестве прекурсора ультрадисперсного катализатора гидроконверсии ТНО.

В качестве ТНО был выбран асфальт пропановой деасфальтизации гудрона ОАО «Нафтан». Навеску асфальта растворяли в метилнафталиновом концентрате, выделенном из термостабилизированной тяжелой пиролизной смолы завода «Полимир». К полученному 11,5%-ному раствору добавляли 0,1 мас. % прекурсора катализатора в расчете на молибден. Реакционную смесь помещали в автоклав с мешалкой, заполняя 40% его объема, оставшийся свободный объем заполняли водородом под давлением 50 бар. Температуру поднимали ступенчато с изотермической выдержкой при 200, 260, 320 и 380 °C. Диаграмма процесса приведена на рисунке 2.

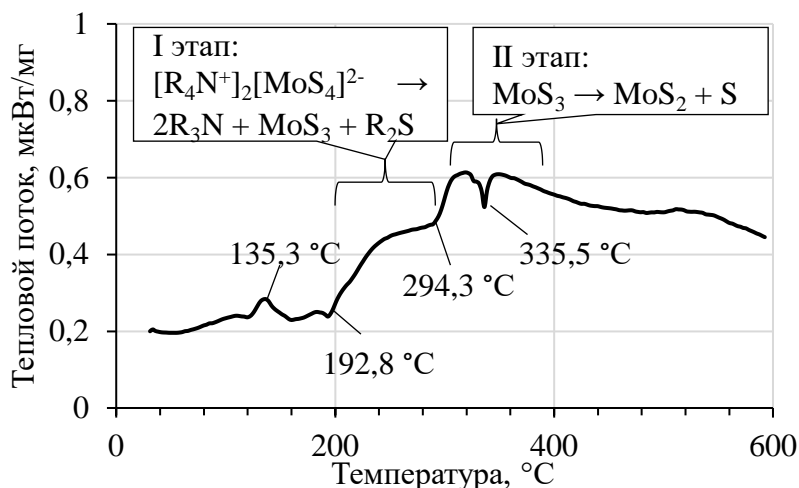


Рисунок 1 – Термограмма прекурсора катализатора гидроконверсии ТНО, полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (NETZSCH DSC 404F3, скорость нагрева 5°C/мин, атмосфера азота)

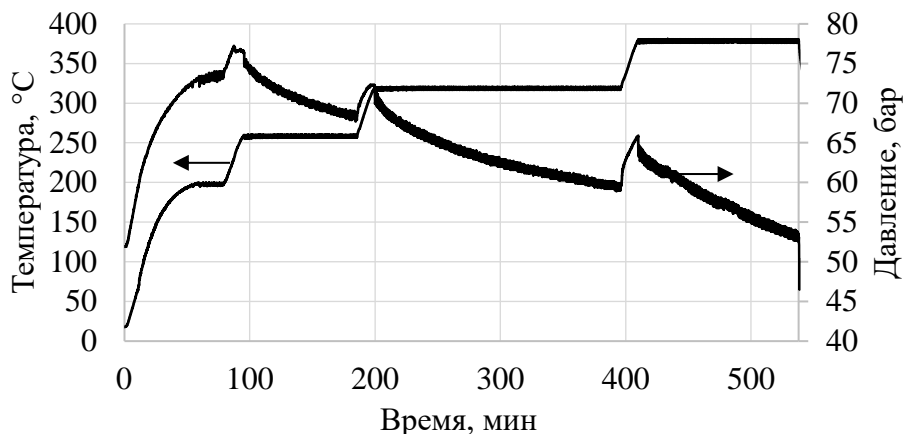


Рисунок 2 – Изменение параметров процесса гидроконверсии асфальта

Сначала давление в автоклаве повышалось вместе с ростом температуры, достигнув максимального значения в 76 бар при 260°C. Во время изотермической выдержки при 200°C давление практически не менялось, т.е. не протекали реакции, приводящие к изменению объема газовой фазы (гидрирование, крекинг). Очевидно, прекурсор катализатора еще не перешел в свою активную форму. При температурах выше 260°C было зафиксировано снижение давления, причем скорость падения давления была тем больше, чем выше температура изотермы. Причиной уменьшения давления, очевидно, было расходование водорода в реакциях гидрогенолиза и гидрирования молекул асфальта. Групповой состав асфальта по Маркуссону до и после гидроконверсии приведен в таблице.

В результате гидрокаталитической переработки асфальта в нем уменьшилось содержание асфальтенов более чем в 2 раза преимущественно за счет их превращения в смолы и нейтральные масла. Появи-

лись также карбены и карбоиды из-за конденсации ядер асфальтенов, но их количество было относительно невелико благодаря высокой гидрирующей активности катализатора.

Таблица – Изменение группового состава асфальта в результате гидрокаталитической переработки

Компонент	Содержание компонента, мас. %	
	до гидроконверсии	после гидроконверсии
Нейтральные масла	74,9	76,4
Смолы	9,1	12,6
Асфальтены	15,5	7,4
Карбены и карбоиды	0,0	2,3
Потери	0,5	1,3

Из реакционной смеси после гидроконверсии были отфильтрованы частицы катализатора и исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610LV с системой химического анализа EDX JED-2201. Размер частиц не превышал 1 мкм, мольное соотношение молибдена и серы в них составляло 0,5, что соответствует дисульфиду молибдена.

Таким образом, разработан новый эффективный маслорастворимый прекурсор ультрадисперсного молибденсульфидного катализатора гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков, позволяющий перерабатывать сырье с высоким содержанием асфальтенов при относительно мягких условиях ($P < 10$ МПа, $t < 400^\circ\text{C}$).

Работа выполнялась в рамках задания 4.3 «Разработка технологии комплексной каталитической переработки лесо- и нефтехимического сырья» подпрограммы «Создание новых наукоемких отечественных материалов различного функционального назначения на основе лесохимического и растительного сырья» ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» Республики Беларусь на 2021–2025 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Recent advances in asphaltene transformation in heavy oil hydro-processing: Progress, challenges, and future perspectives / M. T. Nguyen, D. L. T. Nguyen, C. Xia [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 213. – P. 106681. – DOI 10.1016/j.fuproc.2020.106681.
2. Хаджиев, С. Н. Синтез и свойства наноразмерных систем – эффективных катализаторов гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья / С. Н. Хаджиев, Х. М. Кадиев, М. Х. Кадиева // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 5. – С. 327.

А.В. Дернович, зам. директора РНПЦ НХТиП,
К.В. Вишневский, канд. техн. наук, директор РНПЦ НХТиП
(БГТУ, г. Минск)

**ИНЖИНИРИНГОВЫЕ УСЛУГИ ПО ПРОЕКТИРОВАНИЮ
ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ
И ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ СТОКОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ (НПЗ) И
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ЗАВОДОВ (НХЗ).
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ И ПОДХОДЫ**

В настоящее время перед нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслью остро стоит проблема очистки производственных сточных вод.

Основная причина создавшегося положения – несоответствие эффективности очистки существующих очистных сооружений требованиям времени, так как часть сооружений выработало свой ресурс, часть сооружений находится в предаварийном состоянии (основная масса подобных систем строилось вместе с предприятиями в 60–80 годы 20 века). Большинство очистных сооружений не могут быть эффективными по причине существенного изменения номенклатуры выпускаемой продукции предприятиями нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей, что приводит к изменению степени загрязнения и состава загрязняющих веществ в промливневых стоках.

На действующих комплексах очистки нефтесодержащих и, как правило, солесодержащих промстоков НПЗ и НХЗ последовательно осуществляются многостадийные технологические процессы удаления загрязняющих веществ, которые ограничены рамками классической технологической схемой очистки, принятой и реализованной на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах в 50-80 гг. прошлого века.

Учитывая то, что техническое состояние значительной части зданий, сооружений и технологического оборудования систем очистки промстоков за длительный период эксплуатации (более 50 лет) физически изношено и технологически не соответствует современным требованиям по эффективности очистки, при эксплуатации существующих очистных сооружений степень очистки стоков невелика, и колеблется в пределах 30–75% по загрязняющим компонентам. Эффективность очистки по солям, содержащим в стоках, не превышает 10%, что соответствует погрешности определения объема солесодержащих стоков, поступающих на очистку.

В совокупности обозначенные проблемы приводят к тому, что поток очищенных сточных вод, возвращаемый на повторное использование и подпитку блоков оборотного водоснабжения, часто имеет превышения по качественным показателям. Также, поток очищенных вод на выпуске из очистных сооружений в поверхностные водоемы имеет превышения по содержанию нефтепродуктов, азоту-аммонийному, общему содержанию, сульфатам, нитритам, солям тяжелых металлов, таких как алюминий, цинк, железо. Кроме того, существующее отношение к очистке производственных стоков обходится очень дорого и природе, и предприятиям, из-за дороговизны восстановления локальных экосистем и высоких затрат на ремонт и реновацию технологического оборудования основных производств (усиленный износ).

По имеющимся данным, в настоящее время, большое количество предприятий платят штрафы или прошедшие очистку сточные воды на локальных очистных сооружениях заводов, не соответствуют требованиям и принимаются на биологические очистные сооружения по повышенным тарифам/расценкам.

На основании вышеизложенного, можно констатировать, для решения данной проблемы необходима коренная реконструкция технологии и модернизация аппаратной схемы очистки и утилизации промышленно-ливневых сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей. Замена устаревшего оборудования на современное позволит повысить эффективность и автоматизировать процесс, снизить потребление электроэнергии.

Инжиниринговые компании могут предложить к разработке:

- материальные балансы по водопотреблению и водоотведению, включая баланс потоков по действующим очистным сооружениям, как по очищаемому стоку, так и по активному илу и реагентам;
- провести обследование водного хозяйства и условий формирования сточных вод;
- оптимизацию систем оборотного водоснабжения и водоподготовки, так как, часто на практике проблема очистки производственного стока частично ликвидируется при правильной организации водоподготовки и оборотной системы водопотребления завода;
- технико-экономические обоснования инвестиций (ТЭОИ);
- проектно-сметную документацию строительства новых, модернизации и реконструкции действующих очистных сооружений очистки сточных вод промышленных предприятий, нефте-, солесодержащих стоков, систем оборотного водоснабжения и водоподготовки;
- обработку осадков и избыточного ила,
- обработку и обеззараживание нефтесодержащих грунтов и

шламов.

Качественно выполненный инжиниринговой компанией сравнительный анализ существующего положения и предлагаемых перспективных технологий очистки стоков поможет значительно снизить затраты при реализации проекта реконструкции или нового строительства очистных сооружений.

Для каждого клиента инжиниринговые компании выбирают стратегию действий. Выбранная совместно с заказчиком схема взаимодействия структурируется и персонифицируется, чтобы учесть все особенности исходного производственного стока и обеспечить гарантированное достижение параметров очистки для очищенных вод на выходе из очистных сооружений.

Клиенту предлагается интегрированная модель установок для очистки стоков и обработки воды. Начиная от консультационных услуг, через точный проект решения, строительство установок или доставку технологии, введение в действие объекта – до опеки сервисного обслуживания после окончания контракта. В процессе выполнения работ, систематически ведется работа над оптимизацией и минимизацией инвестиционных расходов и затрат в период эксплуатации.

В некоторых проектах инжиниринговые компании организуют и обеспечивают финансирование из внешних источников, используются разнообразные механизмы сотрудничества государственных структур и предприятий частного бизнеса. Они дифференцируются в зависимости от объема передаваемых полномочий, инвестиционных обязательств сторон, принципов разделения рисков между партнерами, ответственности за проведение различных видов работ.

Как самостоятельный вид международных коммерческих операций, инжиниринг есть предоставление одной стороной (консультантом) другой стороне (заказчику) комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием, строительством и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика, усовершенствованием имеющихся производственных процессов вплоть до внедрения изделия в производство и даже сбыта продукции.

Предоставление на основе договора на инжиниринг полного комплекса услуг и поставок, необходимых для строительства нового объекта, называется «комплексным инжинирингом».

На рынке востребован также и «Консультативный инжиниринг», который связан, главным образом, с интеллектуальными услугами в целях проектирования объектов, разработки планов строительства и контроля за проведением работ.

Часто практикуются «полный инжиниринг», включающий в

общем случае целый набор услуг (исследование целесообразности и осуществимости проекта, разработка рабочего проекта и подготовка условий проведения торгов на оборудование, оценка поступающих на торги предложений на поставку оборудования, подготовка условий для торгов на инженерно-строительные работы, оценка предложений по инженерно-строительным работам, наблюдение за изготовлением оборудования, другие виды услуг) [1].

На практике часто сталкиваемся с отношением к очистным сооружениям производственных стоков как к побочным цехам и участкам. Иногда на стадии закупки основного технологического оборудования системы очистки ограничиваются, или вовсе исключаются, пуско-наладочные работы и обучение обслуживающего персонала. Даже современные, высокоэффективные очистные сооружения при отсутствии или некачественном проведении этапа пуско-наладки превращаются в источник проблем. Выправить ситуацию, порой, очень сложно и, главное, очень дорого. Халатное же отношение обходится дорого и природе, и предприятиям. Исключить подобные ситуации в будущем призваны созданные инжиниринговые компании, специализирующиеся на инженерии окружающей среды.

В последнее время инжиниринговыми услугами планируют заниматься создаваемые производственно-сервисные центры ряда производственных компаний и холдингов РФ.

Производственно-сервисные центры анансируют выполнение комплекса инжиниринговых услуг:

- проектно-изыскательные работы для повышения эффективности операционной деятельности производств в области технологий, оборудования, промышленной безопасности, экологии, энергоэффективности, цифровизации, развития и применения технологии 3D-моделирования;

- научно-исследовательские работы с целью внедрения новых технологий на НПЗ и НХЗ;

- функции Генерального проектировщика;

- управления строительными проектами, включая организацию поставок МТО, строительно-монтажные, пуско-наладочные работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ойхман Е.Г., Попов Э.В. Реинжиниринг бизнеса: Реинжиниринг организаций и информационные технологии. – М.: Финансы и статистика, 1997. – 336 с.

О.М. Касперович, доц., канд. техн. наук;
Л.А. Ленартович, доц., канд. техн. наук;
Я.П. Казусик, магистр (БГТУ, г. Минск)

МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ДОБАВКИ В КОМПОЗИЦИЯХ ВТОРИЧНОГО ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА

Сфера применения полиуретана очень широка, поскольку материал обладает множеством различных свойств. В сущности, единственным ограничением на повсеместное применение полиуретана является ограничение верхней границы температуры: полиуретан эксплуатируется при температуре до +80, кратковременно при температурах до +100, нижняя граница -60. Полиуретан способен выдерживать значительные нагрузки и вскоре возвращает первоначальную форму после внешнего воздействия, эластичен, не видоизменяется при взаимодействии с маслами, сохраняет эластичность даже при экстремально низких температурах. Он устойчив к механическому воздействию, обладает значительной упругостью и не поддается абразивам. Широкое применение полиуретан нашел в нефтегазовой, горно-рудной, горно-обогадательной промышленности, строительстве, машиностроении и автомобилестроении [1].

Вопрос вторичной переработки полиуретана приобретает все большее значение. Основным источником полиуретана для вторичной переработки являются использованные продукты, такие как электрические бытовые приборы, автомобили, обувная подошва, постельные принадлежности, ковровое покрытие и мягкая мебель. Еще одним источником перерабатываемого полиуретана являются промышленные производственные отходы [2].

Поскольку полиуретан в процессе первичной переработки и эксплуатации претерпевает значительные физико-химические изменения, их компенсация является важной задачей, которую можно решить на базе создания новых рецептурно-технологических решений путем введения в композицию модифицирующих добавок и наполнителей [3].

В качестве компонентов для получения исследуемых литевых композиции, кроме полимерной матрицы, которая состояла из первичного (ПУ) и вторичного термопластичного полиуретана (ТПУ) в разном процентном соотношении, использовали целевые функциональные добавки – микро- и наноразмерные дисперсные наполнители, а так же пластификаторы для повышения текучести композиции.

В данной работе для улучшения физико-механических свойств к

смесевой полимерной матрице добавляли такие минеральные дисперсные наполнители, как пирогенная двуокись кремния «Аэросил» и каолин, а также пластифицирующую добавку – глицериновый эфир канифоли (ГЭК) в различных процентных соотношениях.

Каолин с размером частиц менее 40 мкм используется при наполнении для повышения значений модуля упругости при растяжении, а также других деформационно-прочностных свойств и водостойкости.

Аэросил – наноразмерный дисперсный наполнитель неорганического происхождения. Размер его частиц правильной сферической формы не превышает 10 нм. Является аморфной формой пирогенетического диоксида кремния с формулой SiO_2 .

В ходе проведения испытаний было установлено, что введение добавок в различном процентном соотношении положительно сказалось на физико-механических свойствах композиции. При увеличении содержания каолина до 10 мас.%, значение твёрдости по Шор А увеличивалось, значение износостойкости при абразивном износе уменьшалось, что связано со слоистой природой неорганического наполнителя.

Повышение концентрации каолина до 20 мас.% увеличивает прочность при разрыве, при этом заметен скачок при концентрации 7 мас.%. Введение наполнителя значительно повышает вязкость системы и снижает показатель текучести расплава, что вызвало необходимость введения пластифицирующей добавки - ГЭК. Ее введение закономерно приводит к некоторому снижению показателя прочности при разрыве.

Однако достигаемые значения прочности при разрыве находятся в пределах допустимых значений не менее 3,6 МПа, что является минимальным значением согласно ГОСТ 10124-76 при выпуске обувной подошвы – целевого назначения разрабатываемого нами материала.

Экспериментально выявлено, что состав полимерной матрицы так же оказывает значительное влияние на свойства композиции. Так, например, при добавлении каолина в смесь ПУ и ТПУ с содержанием ТПУ 10 мас.%, при постепенном повышении концентрации каолина прочность при разрыве увеличивается с 3,84 МПа при содержании каолина 5 мас.% до 7,21 МПа при 10 мас.%.

При добавлении ГЭК в образцы с каолином прочность при разрыве уменьшается с увеличением концентрации ГЭК до 3,94 МПа.

При увеличении содержания ТПУ до 15 мас.%, наблюдалось ухудшение показателей прочности. Так, для композиции, содержащей 10 мас.% ТПУ значение прочности при разрыве составило 7,21 МПа, а

для композиции, содержащей 15 мас.% ТПУ оно уже снижается до 6,50 МПа при одинаковом содержании наполнителя.

Введение каолина в количестве 7 мас.% положительно сказалось на твёрдости полимерной композиции, повысив значение твёрдости с 67,2 ед. до 74,24 ед. соответственно.

Добавление наноразмерного наполнителя «Аэросил» положительно сказывается как на твёрдости, так и на деформационно-прочностных свойствах композиции вследствие высокой дисперсности, развитой удельной поверхности и возможности формировать прочный межфазный слой на границе наполнитель-полимер за счет сшивки с полиуретаном при наличии силанольных групп на поверхности наполнителя. При этом количество вводимого наполнителя значительно уменьшается по сравнению с каолином.

При совместном введении рассмотренных минеральных наполнителей, абразивный износ образцов значительно увеличивается, так как увеличивается дефектность системы в связи с большим содержанием наполнителей с различной дисперсностью. Наполнители неравномерно распределяются в полимерной матрице, образуются агломераты с большим количеством воздушных включений, которые в свою очередь являются дефектными структурами, на которых начинается разрушение образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркин, А. Н. Обувные материалы их отходов полиуретанов. / А. Н. Буркин, К. С. Маьвеев, В. К. Смелков, Г. Н. Солтовец. – Витебск, 2001. – 178 с.
2. Зонненшайн, М. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение / М. Зонненшайн – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 576 с.
3. Бюист Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов/Дж. М. Бюист; пер. с англ. под ред. Ф. А. Шутова – Москва: Химия, 1982. – 240 с.

УДК: 661.726

А.Ф. Шодиев, докторант; Б.Ф. Мухиддинов, проф.;
Х.М. Вапоев, проф.; Б.Е. Юсупов, зам. гл. инженера;
Ф.Ж. Оликулов, ассист. (НМЗ НГМК, г. Навои, Узбекистан)

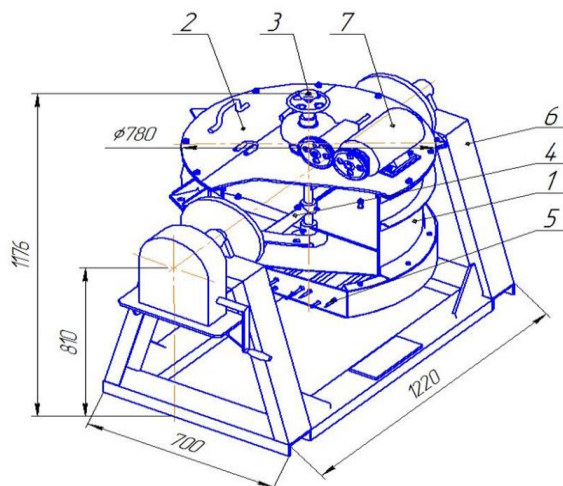
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИУРЕТАНА

Известно, что в горно-металлургической отрасли используются различные насосы для перекачки пульпы, работающих в агрессивных средах. Для футеровки таких насосов применяются, в основном, полиуретаны. Эти футерованные насосы работают непрерывно, через определённое время образуются утечки, поэтому для замены требуются новые полиуретановые футеровки. В течение года образуется огромное количество отходов, их количество примерно составляет 35–50 тонн по НГМК. Стоимость полиуретана на сегодняшний день примерно составляет 115 млн/тонн [1].

Поэтому переработка отходов полиуретана и повторное использование в качестве футеровки насосов является актуальной задачей с точки зрения экономики и экологии [2].

В данной работе приводятся технические характеристики устройства для переработки отходов полиуретана.

Устройство для переработки отходов полиуретана представляет собой цилиндрическую ёмкость с установленным тэном на внешней стороне основания цилиндра, которое представлено на рис. 1.



1 – ёмкость; 2 – крышка; 3 – червячный редуктор; 4 – лопасть; 5 – ТЭН;
6 – кантователь; 7 – электродвигатель.

Рисунок – Общий вид устройства для переработки отходов полиуретана

Устройство – это стационарное перемешивающее оборудование периодического движения и оно состоит из следующих узлов: 1 – ём-

кость, 2 – крышка, 3 – червячный редуктор, 4 – лопасть, 5 – ТЭН, 6 – кантователь, 7 – электродвигатель. Вращение лопасти 4 в мешалке осуществляется от электродвигателя 7 к колесу зубчатому 8, через колесо зубчатое 9 передается вращающий момент червячному редуктору 3. Ёмкость 1 представляет собой сварную конструкцию из трубы диаметром 708x4, вместимостью до 0,14 м³.

Три уголка выполняемые обхват цилиндра, как ребра жесткости для устранения короблений. Для разлития переработанного полиуретана из ёмкости в цилиндр установлен желоб. Для контроля температуры в мешалке установлена термопара 10, это обеспечивает постоянный контроль температуры рабочего раствора. ТЭН110А13 5 служит для нагрева ёмкости, а также для плавления вторичного полиуретана. Кантователь 6 является опорой для ёмкости 1. Кантователь предназначен для поворота ёмкости 1 для слива готового расплава.

Технические характеристики устройства приведены в таблице.

Таблица – Технические характеристики устройства для переработки отходов полиуретана

Наименование параметра	Значение
Объём ёмкости, м ³	0,14
Рабочее давление, kgf/cm ² (МПа)	Свободный налив
Рабочая температура, °С	250
Наименование рабочей среды	полиуретан
Плотность материала, g/cm ³	1,21
Диаметр ёмкости, mm	760
Масса ёмкости, kg	154,5
Масса кантователя, kg	179,7
Масса печи, kg	45,8
Масса мешалки, kg	380
Напряжение, V	220/380
Привод электродвигателя,	АИР 80В4
Тип мощности, kW	1,5
частота вращения, r/min	1500

Принцип работы устройства заключается в следующем. В ёмкость 1 засыпают 0,87 кг измельченного вторичного полиуретана через крышку 2, после наполнения ёмкости 1 в нужном объеме крышка 2 закрывается, включается ТЭН 5, включается электродвигатель 7 для вращения лопасти 4. Затем настраивается регулировка термопары 10, температура от 120 до 150°С, температуру поддерживают в течение

2–3 час с помощью ТЭНа 5 печи, за это время вторичный полиуретан расплавится, выключается ТЭН, лопасть 4 включена ещё 35–55 min для понижения температуры до 80–90°С. Доведя жидкий вторичный полиуретан до температуры 80–90°С, добавляется отвердитель Desmodur марки MS70 0,13 кг размешивается от 3 до 5 мин после

этого сливается готовый расплав в нужную форму.

Таким образом, разработанное устройство можно успешно использовать для переработки отходов полиуретана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменко, П.А. О возможности применения полиуретановых композиций в амортизаторах транспортных средств / П.А. Кузьменко, Н.В. Волкова // Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов: сборник трудов III Международного экологического конгресса «ELPIT-2011». – Тольятти: ТГУ, 2011. Т. 6. С. 233–241.

2. Тимакова К.А., Панов Ю.Т., Самойленко В.В. Принципы составления рецептур полиуретановых герметиков // Клеи. Герметики. Технологии, 2015. – № 10. – С. 2–8.

УДК 655.22

А.В. Криховец, канд. хим. наук, доц.;

В.Г. Слободяник, канд. техн. наук, доц. (УАП, г. Львов, Украина)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Стремительный рост потребления синтетических пластмасс во многих отраслях промышленности, особенно в упаковочной индустрии, уже давно вызывает беспокойство ученых и общественности. Использование тары из пластика для упаковки пищевых продуктов, лекарственных препаратов, электронных приборов, жидкостей влечет за собой увеличение количества отходов и огромную нагрузку на окружающую среду. Ведь "продолжительность жизни" полимеров достигает нескольких десятков лет. Загрязнение почвы и вод мирового океана отходами пластика приобрели угрожающих масштабов. Экологические проблемы, связанные с утилизацией бытовых отходов и остатков упаковки, становятся глобальными и нуждаются в немедленном решении. Запреты и ограничения по использованию пластиковой упаковки, введенные в некоторых странах Европы и в Украине, не могут решить проблему. Поэтому поиски ученых направлены на усовершенствование технологий вторичной переработки полимерных веществ, а главное – изготовление качественной упаковки, способной разлагаться в естественной среде в течении не больших промежутков времени, не внося дополнительной нагрузки на экосистему [1, 2]. На долю биоразлагаемых материалов в 2021 г. приходится примерно 25–30 % от общего объема рынка пластмасс. Стимул для такого рыночно-

го бума – интерес к инновациям в области упаковки. Согласно результатам исследований European Bioplastics (европейской ассоциации производителей, поставщиков и потребителей биопластиков и других биоразлагаемых материалов), уже в 2007 г. в мире было изготовлено 262 тыс. т биополимеров. Согласно анализу и прогнозам, мировой объем производства и потребления биоразлагаемых упаковочных материалов ежегодно увеличивается и эта тенденция сохранится [1,3].

Одно из важных мест в современной упаковочной индустрии занимают пленочные материалы, объёмы производства которых возрастают ежегодно. Большое внимание уделяется созданию биоразлагаемых в естественных условиях полимерных материалов, обладающих необходимыми эксплуатационными свойствами, не создающими проблем с утилизацией после завершения срока эксплуатации. В качестве биodeградебельных упаковочных материалов находят широкое применение пленки на основе поливинилового спирта [2]. Эти пленочные материалы владеют высокими барьерными свойствами и могут использоваться в пищевой отрасли, медицине, химической промышленности. С целью улучшения функциональных характеристик и расширения областей применения разрабатываются разнообразные композитные материалы на основе ПВС [4, 5]. В пищевой промышленности ПВС применяют для связывания воды, как глазирующий агент, как основу съедобных упаковочных пленок. Для улучшения защиты и устойчивости к влаге пищевых продуктов предлагаются пленки на основе ПВС с добавлением полисахарида пулулана, крахмала, целлюлозы с протеинами. Перспективными являются поиски экологических пленочных материалов с бактерицидными свойствами [5].

Объектом нашего исследования являются композиты на основе поливинилового спирта, содержащие в определенных соотношениях муравьиную кислоту и глицерин в качестве пластификатора. Образцы изготавливались из водных растворов ПВС УН-17 с добавлением определенного количества муравьиной кислоты и глицерина (таблица 1).

Таблица 1 – Состав образцов пленок и их толщина

№ образца	Содержание ПВС, %	Содержание глицерина, %	Содержание муравьиной кислоты, %	Толщина пленок, мм
1	100	–	–	0,104
2	99	1	–	0,131
3	98	1	1	0,150
4	97	2	1	0,155
5	96	2	2	0,160

Толщина пленок измерялась с помощью прибора толщиномера

ИЗВ-2. Для изучения поверхностных свойств композитных пленок контактные углы смачивания определяли фотографированием капли жидкости на поверхности пленки и автоматическим расчетом косинуса углового кута смачивания. В качестве жидкостей для смачивания использовали воду дистиллированную (рисунок 1) и этиленгликоль (рисунок 2).

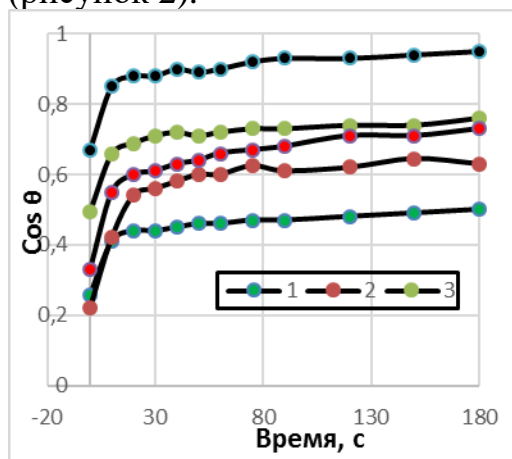


Рисунок 1 - Смачивание пленок водой

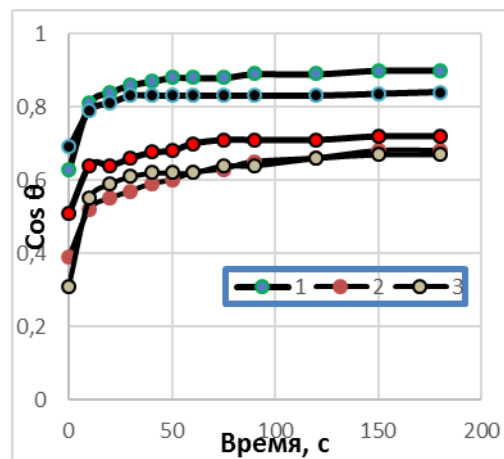


Рисунок 2 – Смачивание пленок этиленгликолем

Таблица 2 – Равновесный угол смачивания

Номер полимерной пленки	Название вещества	
	вода дистиллированная	этиленгликоль
1	0,50	0,70
2	0,64	0,68
3	0,76	0,67
4	0,73	0,72
5	0,95	0,84

Вода проявляет по отношению к исследуемым пленкам более выраженные лиофильные свойства, чем этиленгликоль. Можно сделать вывод, что добавки ускоряют процесс смачивания обеими веществами, особенно положительно на адгезию влияет увеличение процентного содержания муравьиной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Черная И.В. Биоразлагаемые материалы на основе ПЭНП, крахмала и моноглицеридов. / Innovations in publishing, printing and technologies. International Scientific-Practical Conference. Kaunas, 2021. P. 75–86.
2. Черная А.И., Шульга О.С., Арсеньева Л.Ю., Кобилинский С.М. Упаковочные биodeградебельные пленки на основе поливинилового спирта / А.И. Черная. Упаковка. №6, 2016. С. 32–35.
3. E. Ojogbo, E.O. Ogunsona, T.H. Mekonnen. Chemical and phys-

ical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability Volumes 7–8*, March 2020, 100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>.

4. Композиція антибактеріальної біодеградуваної плівки: пат 110866 Україна. № 2016 03669; заявл. 06.04.2016; опубл. 25.10.2016, Бюл. № 20. 4 с.

5. Толстов А.Л., Маланчук О.Н., Бей И.Н., Климчук Д.А. Получение и свойства антибактериальных полимерных композитов на основе поливинилового спирта и наночастиц серебра. / А.Л Толстов. *Полімер. журн.* 2013. Т. 35, № 4. С. 343–349.

УДК 678

А.Н. Ибатуллин, асп.;

Р.М. Хузаханов, д-р техн. наук, проф. (КНИТУ, г. Казань)

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИРАСТВОРИТЕЛЯ

Несмотря на большой ассортимент, представленных на рынке синтетических полимеров, сохраняется потребность в новых материалах. В основном полимерные композиционные материалы получают смешением компонентов в расплаве. Однако этот способ не является единственным. В отличие от традиционных методов смешения, технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидных сред, позволяют получать более однородные частицы с физико-химическими свойствами, размерами и морфологией, высокочувствительными к изменениям режимных параметров осуществления процессов [1–3].

Сверхкритические флюидные среды могут быть использованы как в качестве растворителя (метод RESS), так и в роли антирастворителя или осадителя (методы SAS, GAS, SEDS, ASES). Из ранее проведенных исследований было выявлено, что наиболее предпочтительным методом диспергирования полимерных композиционных материалов является метод SEDS [4]. Следует отметить, что данный метод является экологически безопасным, так как органический растворитель, используемый для растворения смеси полимеров, после диспергирования собирается в сепараторе и используется повторно.

Смесь поликарбоната (ПК) и сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) не производится промышленностью. В нашем исследовании мы планировали получить материал, обладающий свойствами обоих компонентов: СЭВА обладает хорошей адгезией к различным

материалам, высокой морозостойкостью, но имеет не высокие прочностные характеристики и низкую теплостойкость. ПК же в свою очередь является полимером с высокими физико-механическими свойствами и хорошей термостойкостью, но имеет плохую адгезию.

В настоящей работе было исследовано влияние режимных параметров ведения процесса диспергирования в сверхкритическом CO₂ на термодинамические и физико-механические свойства полимерных смесей СЭВА-113/ПК-010U. В качестве органических растворителей были выбраны толуол и дихлорметан.

В ходе исследования были получены смеси полимеров с различными соотношениями компонентов, методом SEDS и традиционным методом смешения в роторном смесителе. Диспергирование смесей полимеров по методу SEDS проводилось при различных режимных параметрах осуществления процесса.

Анализ диаграмм «плавление-кристаллизация-плавление» образцов, позволяет заключить, что во всех приведенных случаях диспергирования смесей полимеров в рамках метода SEDS удельная теплота плавления превышает теплоту плавления смесей, полученных смешением в расплаве в среднем в 2 раза. Также можно констатировать, что смешение в рамках метода SEDS приводит к увеличению степени кристалличности и соответственно к совершенствованию структуры полимерной матрицы, что отражается и на физико-механических свойствах смесей полимеров.

Физико-механические показатели исследуемых смесей показывают, что в каждом втором из исследованных случаев физико-механические показатели композиций, полученных смешением в рамках метода SEDS, превышают показатели смесей, полученных смешением в расплаве.

Таким образом, разработанный материал обладает более универсальными свойствами с возможностью его использования в автомобильной и других областях промышленности. В задаче смешения данных полимеров традиционный способ не является единственно возможным и самым совершенным, а использование метода сверхкритического флюидного антирастворителя позволяет получить новый композитный материал с улучшенными свойствами.

Работа поддержана Российским научным фондом, проект № 19-73-10029

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Г.И. Гумерова. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань. Изд. «ФЭН». 2000, 328 С.; 2-ое изд. 2007, 336 С.

2. Гильмутдинов И.М., Хайрутдинов В.Ф. и др. Диспергирование полимерных материалов с использованием сверхкритических флюидных сред // СКФ ТП. 2009. №3, С. 25-38

3. Хайрутдинов В.Ф., Габитов Ф.Р. и др. Термодинамические основы процесса диспергирования поликарбоната с использованием метода SAS//СКФ-ТП. 2011. Т.6. №3, С. 62-78.

4. Гумеров Ф.М., Лунин В.В., и др. Метод сверхкритического флюидного антирастворителя. Некоторые приложения: Монография – Казань. Изд.-во Академия наук РТ, 2018. – 292с.

5. W.D. Callister, D.G. Rethwisch. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach, 5th Edition. Wiley, 2016, 960 P.

УДК 678.046

Е.А. Иглина, магистрант; Н.И. Гараев, магистрант;
Р.А. Антипов, магистрант (КНИТУ, г. Казань)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАФИТА НА УПРУГОПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН

Напорные рукава эксплуатируются в экстремальных условиях, в условиях перепада температур они должны сохранять свои характеристики и не деформироваться. Наполнители изменяют механические свойства резин, облегчают переработку резиновых смесей, снижают стоимость изделия [1-4]. Наполнители делятся на две группы по степени влияния на механические свойства резин – активные, или усиливающие, и неактивные, или инертные наполнители. К усиливающим наполнителям относятся различные марки технического углерода (ТУ), коллоидные диоксиды кремния, продукты лесохимии. К неактивным наполнителям относятся каолин, графит.

С целью удешевления напорных рукавов нами была проведена замена наполнителя технического углерода марки П-803 в составе резиновых смесей на 30% и 50 % графита. Искусственный графит находит свое применение при производстве алмазов, рукавов высокого давления, других специальных изделий. Он имеет одну важную особенность – высокую температуру сублимации, даже при температуре 4000К остается твердым и не меняет свои первоначальные химико-физические свойства. Графит ГЛ-1 – графит кристаллический литейный (ГОСТ 5279-74), получаемый из графитовых руд и отходов металлургического и других производств, с содержанием серы 0,5 и 1,5 мас.%. Рецептuru резиновых смесей, при замене на 30% графита приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Рецептура резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Контроль	ГЛ-1 (S-1.5)	ГЛ-1 (S-0.5)
БНКС-18АМН	160,0	160,0	160,0
БНКС-28АМН	40,0	40,0	40,0
Углерод технический П-803	166,0	110,6	110,6
Графит ГЛ-1	–	55,4	55,4

Физико-механическими показателями качества резины при замене ингредиента являлись (таблица 2):

- условная прочность при растяжении;
- твердость по IRHD;
- сопротивление раздиру;
- относительное удлинение при разрыве;
- относительная остаточная деформация при 25 % статической деформации сжатия в воздухе.

Таблица 2 – Физико-механические свойства резиновых смесей при замене на графит

Наименование показателей	Контр.	ГЛ-1 (S-0.5)	ГЛ-1 (S-1.5)
1. Условная прочность при растяжении, кгс/см ² , 50 % 30 %	77,0	60,0 61,0	64,0 63,0
2. Твердость по IRHD, ус.ед. 50 % 30 %	70,0	68,0 69,0	65,0 65,0
3. Сопротивление раздиру, кН/м(кгс/см), 50 % 30 %	60,0	52,0 30,0	45,0 32,0
4. Относительное удлинение при разрыве, % 50 % 30 %	210,0	220,0 200,0	230,0 210,0
5. Относительная остаточная деформация при 25 % статической деформации сжатия в воздухе в течение (72±1) ч при (125±2) °С, %, 50 % 30 %	15,8	12,9 25,8	14,1 30,0

При замене углерода технического марки П-803 на 50 % графита наблюдается снижение условной прочности при растяжении и увеличению относительного удлинения. В графите ликвидированы почти все активные центры, большая часть поверхности химически и энергетически инертна. В результате резко снижается количество связанного с графитом эластомера, что приводит к значительному уменьшению усиливающей способности. Более высокая прочность наблюдается для марки графита ГЛ-1, содержащей серы S=1,5 мас. %.

При замене 30 % углерода технического марки П 803 на графит наблюдается уменьшение показателей условной прочности при растяжении и сопротивление раздиру. Такие изменения, очевидно, связаны со структурой образующейся вулканизационной сетки поперечных связей. Более высокая прочность наблюдается для марки графита ГЛ-1, содержащей S=1,5 мас.%. Сера может выполнять роль промотора. При вулканизации образуются поверхностные сцепления каучука с техническим углеродом с участием серы типа Каучук-S-Наполнитель. Ответственными за образование таких связей являются атомы водорода и двойные связи на поверхности техуглерода.

Таким образом, проанализировав данные, возможно произвести замену наполнителя технического углерода марки П-803 в составе резиновых смесей на 30 % графита с сохранением необходимого уровня свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кротова, О.А. Особенности адгезионных свойств резинометаллокордных систем с модифицированными кремнекислотными наполнителями /О.А. Кротова, А.В. Касперович, Ж.С. Шашок, Е.Э. Потапов, С.В. Резниченко. Каучук и резина, 2016, С. 28–33.

2. Нигматуллина, А.И. Результаты изучения гранулометрического состава древесных наполнителей современными методами / А.И. Нигматуллина, Л.Ю. Закирова, А.В. Лысянский. Вестник Технологического университета. 2019. Т. 22. № 1. С. 62–66.

3. Ахмедгораева, А.Р. Исследование влияния технологической добавки на термические свойства динамического термоэластопласта методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа / А.Р. Ахмедгораева, А.А. Бирюков, Л.Ю. Закирова, М.Э. Закиров, А.Р. Ефимова. Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 50. № 4. С. 85–89.

4. Ахмедгораева, А.Р. Улучшение технологических свойств вторично перерабатываемых полиолефинов с использованием процессинговых добавок / А.Р. Ахмедгораева, Л.Ю. Закирова, А.Р. Ефимова. Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. № 8. С. 31–33.

УДК 678.8:691.175.3

А.В. Сиразетдинов, асп.; Ш.А. Садыков, магистрант;
А.А. Никифоров, канд. техн. наук, доц.;
С.И. Вольфсон, д-р техн. наук, проф. (КНИТУ, г. Казань)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

В настоящее время экологическая обстановка в мире ставит задачи по поиску путей сокращения или замены использования пластмасс, производимых из нефтепродуктов, которые наносят ущерб мировой экологии. Экологические проблемы способствовали увеличению спроса на технологии получения биополимеров, что привело к развитию рынка биокompозитов. Одним из таких материалов и является поликапролактон. Поликапролактон используется в медицине как шовный материал, как материал для 3D-принтера, получил широкое применение в моделировании, лепке и прототипировании, а также в роботостроении [1, 2]. Сам по себе поликапролактон экологичен, что подтверждает его медицинское применение, биоразлагаем и 100% нетоксичен. То есть абсолютно безопасен и кроме того, пластик обладает устойчивостью к воде, растворителям и маслам [3].

В данной работе были исследованы композиты на основе двух марок поликапролактона (САРА-6800 и САРА-6500С) и двух марок сополимера этилена с винилацетатом (Сэвилен 12306-020 и Сэвилен LG 28400) с содержанием от 10 % до 90 %.

Приготовление композиций различных составов производили в смесительной камере «Measuring Mixer 350E» смесительного оборудования фирмы Brabender «Plasti – Corder® Lab-Station» (Германия) в одну стадию. Смешение производили в течении 5 минут при температуре 70–80°C и 110°C градусов, скорость вращения роторов 60 об/мин. Для получения образцов в виде лент в лабораторных условиях использовали экструзионную приставку «Extruder Type 19/25 D» пластикордера «Plasti – Corder® Lab -Station» (диаметр шнека с однозаходной нарезкой – 20 мм, L/D = 25). Устройство для получения лент представляет собой щелевую головку шириной 5 см, высотой 0,1–2 см с отдельной зоной электрообогрева. Скорость вращения шнека 100–120 об/мин. Температура по зонам составляла при работе первой серии $T_1=80$ °C, $T_2=90$ °C, $T_3=100$ °C, $T_4=110$ °C и при второй серии $T_1=50$ °C, $T_2=60$ °C, $T_3=70$ °C, $T_4=80$ °C. Разница температур обусловлена отличием температур плавления разных марок Сэвилена.

Оценено влияние различных соотношений компонентов на физико-механические, технологические и термические свойства композитов. Таким образом было выявлено, что в композиционном материале состоящего из поликапролактона и сополимера этилена с винилацетатом, при увеличении процентного соотношения Сэвилена происходит снижение прочностных свойств. Также определили, что при увеличении процентного содержания Сэвилена происходит увеличение относительного удлинения.

Определяя показатель текучести расплава, мы выяснили, что с увеличением процентного соотношения Сэвилена 12306-020 происходит уменьшение показателей в 1,87 раза. Но при использовании марки LG 28400 наоборот, эти показатели увеличились в 3,74 раза. Мы пришли к выводу, что Сэвилен марки LG 28400 имеет более вязкое состояние.

На основе результатов дифференциальной сканирующей калориметрии было выявлено, что с увеличением содержания сополимера этилена с винилацетатом происходит уменьшение температуры плавления и уменьшение температуры кристаллизации композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1 Акимченко И.О. Композиционный материал на основе поликапролактона и гидроксиапатита для 3D печати персонализированных остеостимулирующих скаффолдов. – 2020.

2 Pavon C. et al. New materials for 3D-printing based on polycaprolactone with gum rosin and beeswax as additives // Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 2. – С. 334.

3 Арутюнян И.В. и др. Нетканые материалы на основе поликапролактона для тканевой инженерии: выбор структуры и способа заселения // Гены и клетки. – 2017. – Т. 12. – № 1.

УДК: 661.7

С.М. Кодиров, базовый докторант;
Х.М. Вапоев, д-р техн. наук, доц.
(Навоийский ГГИ, г. Навои, Республика Узбекистан)

ПОЛУЧЕНИЕ ПИРИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Пиридиновые основания применяются в синтезе красителей, лекарственных веществ, инсектицидов, в аналитической химии как растворитель многих органических и некоторых неорганических ве-

ществ.

При взаимодействии ацетилена с аммиаком в присутствии гетерогенных катализаторов при высокой температуре образуется сложная смесь азотосодержащих соединений, содержащая 2- и 4-метилпиридин, 2,4- и 2,6- диметилпиридин, 2,4,6-триметилпиридин, 2-метил 5-этилпиридин, пиррол, ацетонитрил, дипиридины, бензол, смолу и др.

Избирательность процесса зависит от природы применяемых катализаторов. В зависимости от их характера процесс можно направить в сторону образования либо ацетонитрила, либо смеси 2- и 4-метилпиридинов с небольшой примесью других компонентов.

В промышленности основными исходными материалами для получения пиридиновых производных являются ацетилен, альдегиды, синильная кислота, и аммиак в присутствии катализатора.

В качестве катализаторов используются оксиды алюминия- Al_2O_3 , хрома, кадмия- CdO , цинка- ZnO , фторид кадмия – CdF и др.

В Республике Узбекистан в условиях АО «Навоийазот» есть все необходимые условия для синтеза пиридиновых производных путем контакта ацетилена с аммиаком при участии катализаторных систем. Актуальность данной тематики заключается в нахождении оптимальных составов катализаторов на основе местных компонентов Навбахарского бентонита и Ангренского каолина, которые на данный момент закупаются из-за рубежа за определенную валюту.

Местное сырьё Навбахарский бентонит и Ангренский каолин будет использоваться в качестве носителя активного компонента. Для этого Республика Узбекистан располагает необходимым запасом минералов бентонита и каолина.

Рассматривая необходимость в народном хозяйстве пиридиновых оснований, считаем целесообразность производства данного вещества путем вовлечения в технологию местных компонентов в качестве каталитических систем, которые в свою очередь дают экономическую выгоду.

В.Б. Ходер, магистрант;
В.И. Козловский, канд. техн. наук, ст. преп.;
Д.Н. Боровский, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ SLA-ПЕЧАТИ МЕХАНИЧЕСКИМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ

Современный сектор промышленности при внедрении модели замкнутого цикла с вторичным использованием материальных ресурсов сталкивается с многочисленными проблемами методов переработки материалов. В частности, ярко выражена проблематика наладки цикличности материальных потоков при внедрении инновационных и мелкогабаритных методов производства, таких как трехмерная печать. Основной причиной является недостаток исследований в области рециклинга применяемых материалов.

Высокую популярность набирает метод лазерной стереолитографии (SLA). Основным материалом технологии являются фотополимерные смолы – термореактивные полимерные материалы, процесс сшивки которых, активизируется под действием ультрафиолетового или видимого излучения. Отверждение фотополимера необратимый процесс, что говорит о невозможности перевода сшитой структуры в исходное жидкое состояние. Структура конечного материала ограничивает рециклинг только механическими методами.

Одним из методов рециклинга отвержденных фотополимерных смол, предлагается получение мелкодисперсных частиц механическим измельчением и дальнейшее применение в качестве наполнителя. Важным фактором при оценке возможности рециклинга материала является обоснованный выбор метода и технологического маршрута переработки, а также оценка влияния различных технологических параметров измельчения на конечный продукт.

Целью исследования является оценка возможности и эффективности переработки термореактивных отходов SLA-печати методами диспергирования.

Объект исследования – отходы стандартной фотополимерной смолы Clear Resin компании Formlabs: поддерживающе структуры, занимающие до 60% материальных ресурсов конечных изделий или бракованные и отработанные образцы изделий.

Диспергированием твердых тел называют процессы уменьшения размеров исходного продукта в результате механического воздействия на материал – дробление или измельчение. Процесс дробления

производится на дробилках, в результате получают продукты преимущественно размером до 5–10 мм. При измельчении применяются мельницы различного типа, а материал на выходе, как правило, имеет размер фракции менее 5 мм [1]. Для получения частиц мелкой фракции используют ступенчатое измельчение, число стадий которого может достигать до 5 и более, в зависимости от применяемой технологии и требований к конечному размеру частиц.

Применяемые методы дробления и измельчения определяются характером поведения полимерного материала. Хрупкие материалы измельчаются раздавливанием, ударом и срезом, пластичные и эластичные – материалы лучше измельчаются срезом и истиранием. Однако чаще применяются смешанные методы измельчения [1].

В качестве показателей эффективности процесса помола применяют степень измельчения исходного сырья до необходимой фракции, определяемую как процентное отношение массы измельченного материала конкретной фракции к исходной массе.

Дробление полностью отвержденного материала производилось на крестовой ударной мельнице Retsh SK 100. При первичном дроблении материал ведет себя как абсолютно хрупкий, разрушается со сколами, однако при уменьшении размера частиц до 1,5–2 мм и менее проявляет пластичные свойства и в дальнейшем не измельчается.

На второй стадии производился помол с использованием истирающего воздействия на вибрационной и планетарной мельницах. Первично истирание производилось на вибрационной мельнице с использованием стального цильпесца в качестве мелющего тела в течение 2 минут. Выход продукта с размером фракции менее 80 мкм составлял менее 10%, что является малоэффективным.

Для повышения производительности мелющие тела заменяются на стальные шарики, а измельчение проводится в планетарной мельнице. Данное комбинирование позволяет совместить удар и истирание в размольных барабанах при высокочастотных колебаниях корпуса. Выход продукта с размером фракции в диапазоне 50–80 мкм составил не более 25%, что также требует повторения циклов измельчения. Многочисленное истирание приводит к активному нагреву материала и помольной машины периодического типа, а также повышения общего времени измельчения продукта, понижает эффективность процесса. В связи с этим в дальнейшем применялась вибрационная мельница, незначительно понижающая выход продукта, нагрев в которой происходит менее интенсивно.

Второй из причин низкой эффективности метода является накопление статической энергии материалом при нагреве. Частицы

мелкой фракции притягиваются к более крупным, покрывая их поверхность, что отрицательно влияет на процесс истирания и активно повышает температуру материала. Кроме того, высокая статичность мелкодисперсного материала не позволяет дальнейшее разделение фракции ситовым методом, из-за чего процесс необходимо останавливать на несколько часов. Данный эффект визуально наблюдается при просеве на ситах размером более 80 мкм. Практическим методом снижения нагрева материала и как следствие снижением его электро-статичности является разделение материала по фракциям при измельчении и просеве. Результаты проведенного исследования представлены на рисунке 1.

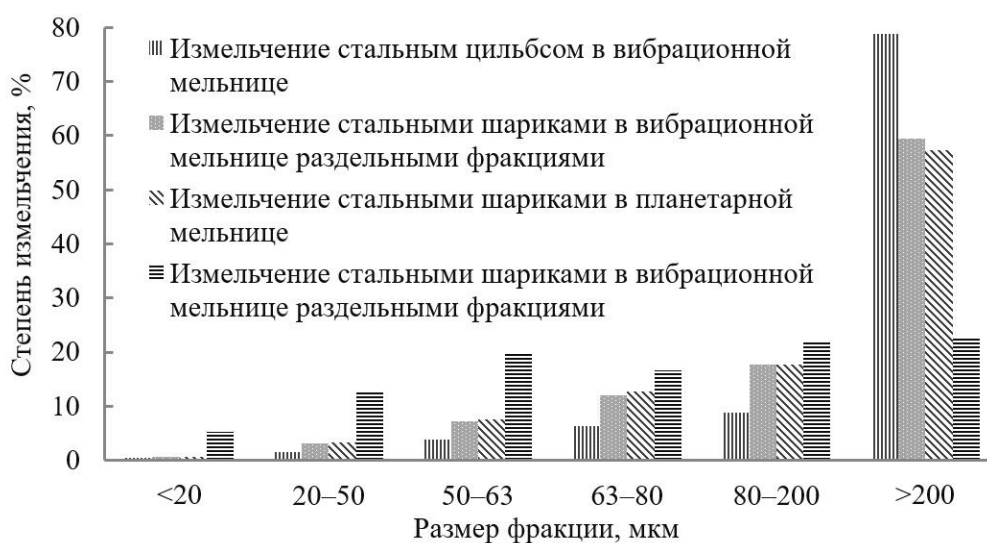


Рисунок 1 – Зависимость степени измельчения материала от метода измельчения

Таким образом, при измельчении термореактивных отходов для получения частиц с требуемым размером частиц 50–63 мкм наиболее эффективно применять метод измельчения стальными шариками с предварительным разделением по фракциям. Однако для получения порошка больших фракций разделение не требуется. Стоит отметить, что для получения мелкодисперсных порошков рекомендуется применять методы, повышающие хрупкость материала – охлаждение в процессе измельчения или криогенная заморозка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. I – С.-Пб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 848 с.

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Переработка вторичных материальных ресурсов, в частности вышедших из эксплуатации шин и других резиновых изделий, имеет большие технико-экономические и экологические значения. Рост потребности в природном сырье, становящемся все более дефицитным и дорогостоящим, требует изыскания путей его экономии. Одним из таких путей является переработка и использование вторичного сырья. Вопросу экономии материалов и использованию вторичных ресурсов в настоящее время уделяют большое внимание. Поэтому важной задачей промышленности является максимально полное использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов как источника получения сырья и энергии, а также вместо первичного сырья в резиновой промышленности для изготовления деталей технологического назначения, изделий ширпотреба, хозяйственного обихода. Для учета, правильного выбора способа переработки образующиеся отходы квалифицируются по некоторым определяющим признакам.

Отходы различают:

- по источникам образования (отходы формовых изделий, неформовых, рукавов, клиновых ремней, конвейерных лент и т. д.);
- по составу и степени структурирования (резиновые невулканизованные и вулканизованные, резинотканевые и т. д.);
- по возможности использования (неперерабатываемые), тоннажности, действию на организм человека и окружающую среду и т. д.

При определении направления переработки, рационального способа использования наиболее правильно квалифицировать отходы по составу, физическому состоянию, степени вулканизации. Такая квалификация получила наиболее широкое распространение. Согласно этой квалификации, отходы делятся на:

- резиновые (вулканизованные и невулканизованные);
- резинотканевые (вулканизованные и невулканизованные);
- резинометаллические и текстильные; эбонитовые; металлические; отходы клеев и растворителей и прочие.

Вулканизованные резиновые отходы – это в основном

выпрессовки от вулканизации формовых РТИ, обрезки вулканизованных изделий, образующиеся при обработке формовых РТИ, выравнивании длины неформовых РТИ, а также при механической обработке изделий, бракованные резиновые изделия. Невулканизованные резиновые отходы. – это бракованные закладки смесей, загрязненные резиновые смеси, остатки резиновых смесей из подготовительного оборудования (резиносмесители, червячные прессы, литьевые прессы), отходы сырья и материалов, которые не могут быть использованы по прямому назначению, подвулканизованные смеси. Вулканизованные резиноканевые отходы – это отходы прорезиненных вулканизованных тканей, вулканизованная кромка от приводных ремней, обрезки при производстве рукавов.

В связи с этим исследования по созданию новых материалов и изделий на основе отходов резинотехнических производств и утильных резин являются важными и актуальными. Представило интерес исследовать возможность полного исключения из состава эластомерных композиций каучука, создание на основе резиновой крошки полимерных композиций для изготовления резинотехнических изделий общего назначения [1 - 4]. В настоящее время предлагаются и разрабатываются различные стратегии рециклинга полимерных отходов, среди которых наибольший прогресс достигнут в механической и химической переработке [5]. При восстановлении материалов посредством химической переработки конечными продуктами являются мономеры, из которых в дальнейшем получают новое полимерное сырье. Измельчение (механическая переработка) позволяет сохранить свойства исходных материалов и дает возможность перерабатывать их в новые изделия или использовать в составе различных композиционных материалов. В связи с ростом промышленного производства и возрастающим дефицитом первичного сырья проблема комплексной переработки отходов приобретает в настоящее время важное значение.

Цель настоящей работы – создание и отработка рецептуры новых материалов с использованием отходов.

Объектами исследования были выбраны синтетические каучуки, для вулканизации использовалась серная ускорительная группа. В составе композиции использовались различные отходы производства предприятий Республики Беларусь.

Опытные образцы эластомерных композиций изготавливали на лабораторных вальцах ЛВ 320 160/160 при постоянном охлаждении валков, вулканизацию проводили в гидравлическом прессе при температуре $143\pm 3^{\circ}\text{C}$. Для оценки свойств резин определяли вулканизаци-

онные параметры на реометре «Монсанто» по ГОСТ 12535-84. Физико-механические показатели образцов определяли по методикам ГОСТ, соответствующих на эти показатели.

Нами проведен комплекс исследований по установлению механизма действия частиц отходов в полимерных матрицах. В результате разработана рецептура эластомерного материала. Показано, что при введении значительных количеств отходов (10–20 %) показатели основных физико-механических характеристик композиционных материалов остаются достаточно высокими, что позволяет рекомендовать такие материалы в качестве конструкционных. Показано, что разработка состава композиций была направлена на получение определенного уровня упруго-прочностных свойств, твердости, эластичности.

Таким образом, как показали проведенные исследования, необходимо использовать вещества, участвующие в образовании вулканизационной сетки при вторичных процессах вулканизации. Содержание этих компонентов должно составлять 5–10 мас. долей на 100 мас. долей каучука. Для вулканизации использовалась серная ускорительная группа. Полученный комплекс свойств композиций в зависимости от их назначения позволяет рекомендовать данные композиции для изготовления различных изделий, которые работают в условиях невысоких статических нагрузок. Эти изделия предлагаются взамен изделий, изготовленных на основе дефицитного сырья (каучуки, которые в Республике Беларусь не производятся). Кроме того, это позволяет повысить эффективность использования вторичного сырья и решать проблемы охраны окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М: Химия, 2000. – 288 с.
2. Шутилин, Ю.Ф. Справочное пособие по применению эластомеров / Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
3. Н.Р. Прокопчук [и др.] Разработка технологии использования отходов резиновой промышленности с целью получения новых изделий / Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С.121.
4. Донцов, А.А. Процессы структурирования эластомеров / А.А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 287 с.
5. Вторичная переработка пластмасс / Под ред. Ф. Ла Манита. СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.

УДК 678.073/.074 (047.31)

Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.;
Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси, проф.;
О.М. Касперович, канд. техн. наук, доц.;
А.Ф. Петрушеня, канд. техн. наук, доц.;
А.Г. Любимов, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Введение в полимерную матрицу дисперсных веществ органической или неорганической природы осуществляется с целью изменения физико-химических, механических, термических, электрических свойств. В настоящее время возрастает интерес к композициям, обладающим бактерицидными, огнестойкими, теплопроводящими свойствами. Еще одним перспективным направлением является разработка многофункциональных композиций, обеспечивающих одновременно повышение нескольких важных эксплуатационных характеристик. Использование соединений металлов в полимерных матрицах может приводить к значительному повышению описанных свойств.

В статье [1] представлено влияние микрочастиц соединений серебра и оксида цинка на свойства ПЭ пленки, применяемой для упаковки молочной продукции. Результаты показали, что соединения металлов оказываются бактерицидными свойствами, при этом миграция добавок в молоко остается в пределах нормы, что позволяет применять добавки в пищевой промышленности. Применение гидроксида магния, обработанного силиконовым маслом, в композициях ПП приводит к повышению огнестойкости и стойкости к термоокислению [2].

Одним из наиболее широко применяемым в полимерной промышленности является диоксид титана. Его уникальные структурные, физико-химические, оптические и электрические свойства позволяют отнести его к многофункциональным материалам, что дает возможность использовать его для придания текстильным волокнам различных свойств, включая фотокаталитическое самоочищение, антимикробную активность, защиту от УФ-излучения, электропроводность и, как следствие, антистатические свойства, а также повышенную термическую стабильность [3]. Использование диоксида титана в процентном содержании 2–4% приводит к существенному повышению стабильности электростатического состояния ПЭВД вследствие уменьшения концентрации носителей заряда в полимере из-за их захвата на глубокие ловушки в оксиде [4].

Целью данной работы было изучение влияния оксидов цинка,

кремния и титана на физико-механические и технологические свойства ПЭВД. Добавки вводили в концентрации до 1% масс. Установлено, что с увеличением содержания оксидов металлов для всех композиций наблюдается повышение модуля упругости по сравнению с исходным полимером на 10–15%. Следует отметить, что происходит значительное снижение относительное удлинение при разрыве при введении в полимер относительно небольших концентраций наполнителей. Например, при содержании оксидов металлов 1% масс. относительного удлинения при разрыве снижается на 33% для оксида титана, на 73% – для оксида кремния, на 59% – для оксида цинка. В то же самое время резкого изменения прочностных характеристик не наблюдается, в зависимости от композиции происходит понижение или повышение прочности на величину до 17%. Твердость по Шору Д повышается для всех исследуемых композиций: максимальное увеличение на 8% для композиций с оксидом цинка. Наблюдается закономерное увеличение плотности композиций при увеличении концентрации оксидов. Также происходит некоторое снижение ПТР до 10% в зависимости от композиции при увеличении концентрации оксидов до 1% масс., что не оказывает значительного влияния на условия переработки материалов. Полученные данные являются предварительными, на дальнейшем этапе исследования будет изучено влияние оксидов металлов на свойства композиций при их совместном применении с другими добавками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов, Г.В. Полиэтиленовая упаковка с микрочастицами серебра и цинка, и ее влияние на качество молока / Г.В. Родионов [и др.] // Изв. вузов., Химия и хим. технология. – 2021. – Т. 64, Вып. 3. – С. 82–91.
2. Effect of surface modification on flammability, thermal stability and crystallization behaviors of PP/Mg (OH)₂ composites / X.-L. Chen [et al.] // Polym. Mater. Sci. Technol. Engineering – 2009. – Vol. 25, № 5. – P. 60–63.
3. Rashid, M.M. Recent advances in TiO₂-functionalized textile surfaces / M.M. Rashid, B. Simonci, B. Tomcsic // Surfaces and Interfaces. – 2021. – pp. 1–33.
4. Гороховатовский, Ю.А. Влияние дисперсного наполнителя диоксида титана (рутил) на электретные свойства пленок полиэтилена высокого давления / Ю.А. Гороховатовский [и др.] // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. – 2013. – № 154. – С. 76–80.

Е.В. Батурина, канд. техн. наук, доц.;
Е.А. Рудыка, канд. техн. наук, доц.
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация)

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ТЕХНОСФЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СПИРТА

Большинство предприятий, занимающихся переработкой растительного сырья, сталкиваются с проблемой загрязнения водных ресурсов жидкими отходами [1]. Производство спирта также влияет на экологическую и техносферную безопасность.

Спиртовая барда, является основным жидким отходом, образующимся в процессе производства спирта. В настоящее время большинство предприятий занимается выделением сухой части барды [2]. Барда разделяется на твердую фазу – кек и жидкую – сточные воды.

Если предприятия, производящие спирт, будут сбрасывать сточные воды напрямую в городские очистные сооружения, предварительно их не очистив, возрастет нагрузка на городские очистные сооружения, может произойти гибель активного ила в аэротенках.

Забор проб сточной воды проводился после технологического процесса и предварительной механической очистки. Экспериментальная работа проводилась на протяжении 480 дней.

В аэротенк стоки поступают с постоянной скоростью, а активный ил, культивируемый в резервуаре аэротенка, создается постоянно. Это непрерывное культивирование дает возможность контролировать как скорость окисления, так и концентрацию субстрата. Скорость роста растений, поглощение кислорода должна соответствовать скорости подачи загрязненной сточной воды.

Цель работы – исследование процесса двухстадийной биологической очистки технологических сточных с определением эффективных режимов для расчета очистных сооружений.

Концентрация растворенного кислорода в аэротенке 1 ступени поддерживалась 1,5–2 мг/л, в аэротенке 2 ступени 2–4 мг/л. Избыточный ил из обеих ступеней периодически удалялся через выпуски. В процессе исследований проводился микроскопический контроль состояния биоценоза активного ила. Очищенная вода сбрасывалась через выпуск. Установка работала в непрерывном режиме.

В процессе опытов расход сточной воды составлял 12 л/сут. Аэрация при изменении объемов аэротенков - от 8,6 до 13,6 л соответственно в первой и второй ступенях менялась от 17,3 до 27,4 часов.

Было испробовано несколько вариантов работы установки:

1 вариант: период аэрации в аэротенке первой ступени – 17,3 ч, объем аэротенка 8,6 л, период аэрации в аэротенке второй ступени – 27,4 ч при объеме аэротенка 13,6 л;

2 вариант: период аэрации в аэротенке первой ступени – 27,4 ч, объем аэротенка 13,6 л, период аэрации в аэротенке второй ступени равен 17,3 ч – объем аэротенка 8,6 л.

Доза ила в аэротенке 1 ступени поддерживалась на уровне 4–5 г/л, на 2 ступени 2–2,8 г/л в зависимости от технологического режима.

При биологической очистке происходило снижение показателей органических загрязнений при 1 режиме работы по БПК_{полн} до 1804 и 42 мг/л на двух ступенях аэротенка, а значения ХПК соответственно составляли 4356 и 282 мг/л. Показатели при втором режиме работы начали снижаться, значения БПК_{полн} начали составлять 615 и 22 мг/л соответственно, а значения ХПК 2906 и 202 мг/л.

Эффективность аэротенка на 1 ступени процесса очистки по для первого режима составила 64%, а по ХПК 55%, на 2 ступени по БПК_{полн} 98%, а по ХПК 94%. Для второго режима эффективность процесса составила по 88 и 96%, а по ХПК 69 и 93% по ступеням соответственно.

Эффективность аэротенка на 1 ступени процесса очистки по для первого режима составила 64%, а по ХПК 55%, на 2 ступени по 8%, а по ХПК 94%. Для второго режима эффективность процесса составила по БПК_{полн} 88 и 96%, а по ХПК 69 и 93% по ступеням соответственно.

Остаточная предельная концентрация органических загрязнений на 1 ступени по ХПК составляет 1700 мг/л, на 2 ступени – 192 мг/л при БПК_{полн} – до 20 мг/л. На второй ступени аэротенка процесс очистки от органических загрязнений идет глубже, происходит окисление консервативных и трудноокисляемых веществ.

В процессе биологической очистки происходило снижение показателей взвешенных веществ до 56 и 10 мг/л для первого режима, на 1 и 2 ступени аэротенка, соответственно, а содержание фосфора при этом составляло 6,3 и 2 мг/л.

Эффект очистки сточных вод при этом по взвешенным веществам по ступеням составил 58 и 82%, содержание фосфатов снизилось на 73% и 70% соответственно.

Для второго режима получены следующие данные: эффект очистки по взвешенным веществам 68 и 74% при их снижении по ступеням до 50 и 8 мг/л, соответственно, эффект очистки по фосфатам 72 и 70% при соответствующих значениях по ступеням 5,8 и 1,8 мг/л.

Сточные воды характеризуются наличием в них органического азота, (аминокислоты, протеины и др.) [3].

На первой стадии окислительная мощность составила – 5600 г/м³*сут, на второй стадии – 2500 г/м³*сут. Окислительную мощность можно повысить при увеличении дозы активного ила за счет введения на первой стадии промежуточного отстойника. Скорость протекания реакции будет неизменной, причем наибольшей, если концентрация биологического субстрата высока. Скорость будет зависеть от количества фермента.

Эффективность процесса очистки будет выше, если разнести его на несколько стадий. Это возможно при распределении скоростей в плавном режиме. На первой стадии соотношение и удельной скорости будет – 51 мг/л на 9,03 мгБПК/г*ч, что в два раза меньше, чем при двухстадийной обработке.

На первой стадии – 59,4 мг/г*час – это удельная скорость окисления, а на второй стадии – 32,4 мг/г*час. Следовательно, двухступенчатый процесс позволяет значительно повысить эффективность очистки, полностью окислить органические вещества на второй стадии.

Исследования подтвердили перспективы двухэтапной биологической обработки высококонцентрированных сточных вод от производства спирта. Это значительно повысит экологическую и техносферную безопасность при производстве спирта. Мощность окисления составляет 5600 г/м³*сут на 1 ступени аэротенка, а на 2 ступени – 2500 г/м³*сут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по производству спирта. Сырьё, технология и техноконтроль/ Яровенко В.Л., Устинников Б.А., Богданов Ю.П. и др. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 336 с.
2. Получение сухих кормовых дрожжей на зерновой барде по технологии ГНУБНИИПБТ Ликероводочное производство и виноделие / Римарева Л.В., Лозанская Т.И., Худякова Н.М. – 2007. № 4. – С. 18–19.
3. Тихонова Г.Г, Шамуков С.И. Полный цикл переработки полеспиртовой барды / Г.Г. Тихонова, С.И. Шамуков. Экология производства. - 2010. № 5. – С. 15–18.

О.В. Боголепова, асп.;

В.А. Седых, канд. техн. наук, проф.

(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация);

Е.А. Гринфельд, канд. хим. наук, зав. лаб. синтетических латексов

(ВФ ФГУП «НИИСК» им. С.В. Лебедева, Санкт-Петербург, Российская Федерация)

ВЫБОР МЕТОДОВ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ЛАТЕКСОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ МЕДИЦИНСКИХ ПЕРЧАТОК

С целью обеспечения защиты рук, создания барьера между пациентом и медицинским работником при выполнении им своих профессиональных обязанностей применяются средства индивидуальной защиты (СИЗ) – перчатки. Медицинские перчатки подразделяют на две основные группы: стерильные – хирургические и нестерильные – диагностические/смотровые. Различие сфер применения обуславливают их основные отличия по толщине и прочности, регламентируемые по ГОСТ Р 52238-2004 и ГОСТ Р 52239-2004.

Перчатки медицинского назначения получают из латексов методом коагулянтного макания (ионного отложения). Для этих целей широко применяют натуральный латекс. Несмотря на ряд преимуществ перед другими видами сырья для перчаток, натуральный латекс содержит в своем составе значительное количество природных компонентов – белков, которые могут вызывать аллергии при ношении изделий и стать серьезной проблемой для некоторых пользователей. Среди путей решения данного затруднения можно выделить очистку натурального латекса от белковых веществ [1] и второй – замена синтетическими (нитрил-, хлорсодержащими) и искусственными (на основе термоэластопластов, изопренового и бутилкаучука) латексами [2].

В настоящее время в России отсутствует производство полихлоропренового латекса. Бутадиен-нитрильные латексы отдельными партиями производятся Воронежским филиалом ФГУП НИИСК. Нарастает свое производство бутадиен-нитрильных латексов Красноярский завод синтетического каучука. Единственными потенциальными производителями перчаток являются Армавирский и Калининский заводы резиновых изделий. В связи с обострением эпидемиологической обстановки в стране, резким ростом спроса на перчатки нынешних производственных мощностей недостаточно. Возросшая потребность в СИЗ удовлетворяется за счет импортных поставок, как сырья, так и готовой продукции.

С этой целью актуально производство и расширение ассортимента

новых синтетических полимерных дисперсий отечественного производства, предназначенных для изготовления диагностических и хирургических перчаток, а также замена ими импортных аналогов.

Для достижения поставленной цели необходимо, в первую очередь, выбрать основные свойства латексов, которые непосредственно влияют на процесс пленкообразования, определяющий возможность их переработки в тонкостенные резиновые изделия. На пленкообразующую способность латексов, помимо природы полимера, оказывают влияние его структура и молекулярно-массовые характеристики [3].

О влиянии структуры полимера на пленкообразование можно судить по его реологическим свойствам, которые задаются его химическим строением и регулируются в процессе синтеза. Косвенно эти характеристики оцениваются вязкостью по Муни, жесткостью по Дефо и эластическому восстановлению полимера латекса.

Основными коллоидно-химическими свойствами латексов являются массовая доля сухого вещества, размер полимерных частиц, вязкость, поверхностное натяжение, а также устойчивость к механическим воздействиям. Устойчивость латексов к разбавлению, к действию порошкообразных ингредиентов, различных электролитов и добавок является очень важным свойством, определяющим возможность его перевозки и практического применения в производстве резиновых изделий. Устойчивость латекса можно регулировать путем изменения величины рН и введением ПАВ. Такие показатели как: содержание сухого вещества латекса, его вязкость, концентрация водородных ионов и поверхностного натяжения являются основными регламентируемыми характеристиками товарных латексов. При изготовлении маканых изделий они подвергаются изменениям (разбавление, добавление вулканизирующих компонентов и др.) на стадии приготовления латексной композиции, что указывает на их влияние, но не ключевую роль в процессе.

Среди параметров, не регулируемых стандартами, но важными для получения прочных, эластичных и легко растяжимых изделий необходимо дополнительно оценивать такие параметры, как эластичность сырого геля и физико-механические показатели полимера латекса. Исследования свойств сырого геля на стадиях макания, синерезиса и сушки важны для определения усадки и предупреждения появления дефектов пленки. Предварительный анализ физико-механических свойств латексных пленок позволит еще до отправки латекса на завод по производству маканых изделий сделать выводы о конечных эксплуатационных и конструкционных свойствах изделий.

Для изучения излагаемых выше характеристик в работе были использованы следующие латексы, разработка которых ведется Воронеж-

ским филиалом ФГУП НИИСК:

– гетерополимерные латексы, полученные безэмульгаторной затравочной полимеризацией мономеров на высококарбокислированных затравочных частицах;

– высококарбокислированные латексы, полимеры которых выполняют роль оболочек частиц гетерополимерных латексов.

Таблица – Свойства латексов

Показатели	Высококарбокислированные латексы		Гетерополимерные латексы
	кислые	щелочные	
Массовая доля сухого вещества, %	30,0–40,0	30,0–40,0	35,0–45,0
Поверхностное натяжение, мН/м	45,0–60,0	35,0–40,0	40,0–50,0
pH	3,3–5,0	7,5–10	8,5–10,0
Размер частиц, нм	50,0–100,0	90,0–250,0	100,0–200,0
Дефо полимера, гс	–	2000–4000	700–1500
Вязкость по Муни МБ (1+4) 100°С	–	–	30–100
Эластичность сырого геля, %	>1600	700–800	от 750 до >1600

Проведены исследования по влиянию условий синерезиса (среда, время, температура) и предложена методика его проведения для образца высококарбокислированного латекса с получением максимально однородной структуры геля и высокой эластичностью. Установлено, что наиболее оптимальные результаты достигаются в процессе водного синерезиса при температуре среды не менее 40 °С и времени не менее 15 минут. Дальнейшие этапы работы будут связаны с исследованием влияния размера частиц латексов на гелеобразование пленки и появление дефектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Возняковский, А.П. Депротенизация натурального каучука как метод обеспечения его безопасного применения в медицине / А.П. Возняковский, И.В. Шугалей [и др.] // XX Вишняковские чтения. Вузовская наука: условия эффективности социально-экономического и культурного развития региона: материалы международной научной конференции, Бокситогорск, 23 марта 2017 г. – Бокситогорск: Ленинградский гос. университет, 2017. – С. 161–164.

2. Вережников, В.Н. Синтез латексов [Текст] / В.Н. Вережников, Е.А. Гринфельд. – Воронеж: Изд. ВГУ, 2006. – 48 с.

3. Полимеризационные пленкообразователи [Текст] / Под ред. В. И. Елисевой. – М.: Химия, 1971. – 214 с.

В.М. Болотов, д-р техн. наук, проф.;
П.Н. Саввин, канд. техн. наук, доц.;
Е.В. Комарова, канд. техн. наук, доц.
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация)

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ «СУЛЬФИТНО-АММИАЧНОГО» САХАРНОГО КОЛЕРА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕЛАНОИДИНОВ

Среди сахарных колеров «сульфитно-аммиачный» сахарный колер E150d имеет наибольшее содержание красящих соединений, а поэтому производители предпочитают использовать именно этот продукт в качестве пищевого красителя.

Рецептура колера E150d предусматривает применение при его производстве сульфитных и аммиачных солей с целью получения максимального количества красящих соединений.

Использование сульфитов щелочных металлов (например, сульфита натрия) предполагает создание в реакционной массе водного раствора углевода щелочной среды за счет гидролиза соли, а восстановительные и нуклеофильные свойства сульфит-аниона способствуют подавлению реакций окисления альдегидных групп углеводов, протекающих при высокой температуре в присутствии кислорода воздуха, что способствует увеличению содержания красящих веществ [1].

Однако сульфит-анион обладает также нуклеофильными свойствами и вступает в реакцию присоединения по карбонильной группе углеводов, что ингибирует реакции кротоновой конденсации, вызывающей образование значительного количества окрашенных органических молекул.

Блокирование карбонильной группы углеводов сульфит-анионом ингибирует и реакции образования иминосоединений, протекающих между редуцирующими сахарами и аммонийными солями.

Нами проведены исследования по влиянию компонентов стандартной рецептуры сахарного колера E150d на интенсивность окраски красящих соединений в зависимости от порядка внесения реагентов в реакционную массу и введение в процесс образования меланоидинов органических аминосоединений.

Сахарный колер E150d получали термической обработкой глюкозо-фруктозного сиропа с массовой долей углеводов 70% при температуре 140–150°C с добавлением в реакционную массу сульфитных и аммонийных солей, органических аминосоединений различного строения в плоскодонном термоизолированном стакане из нержавеющей

стали при непрерывном перемешивании и температурном контроле [2] с анализом RGB [3].

При проведении исследований применяли сульфит натрия безводный и раствор гидроксида аммония, а также алифатические аминсоединения.

Содержание красящих веществ сахарного колера определяли измерением оптических плотностей на фотоэлектроколориметре КФК-2 при длинах волн 590 и 670 нм с последующим расчетным экстраполированием величины оптической плотности для длины волн 610 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм 0,1% раствора сахарного колера.

Для изучения влияния порядка внесения реагентов стандартной рецептуры сахарный колер E150d получали двумя способами.

По способу 1 (колер E150d1) к водному раствору глюкозо-фруктозного сиропа добавляли сульфит натрия, а затем после нагрева реакционной массы до температуры 100°C вводили необходимое количество раствора гидроксида аммония. При температуре процесса 140–150°C смесь становилась вязкой темно-коричневого цвета, далее добавляли горячей воды.

По способу 2 (колер E150d2) к нагретому до температуры 80–90°C водному раствору сиропа добавляли двумя порциями раствор гидроксида аммония, а при температуре реакционной массы 110°C – сульфит натрия. При температуре 120°C смесь становилась вязкой темно-коричневого цвета. При температуре 140°C процесс получения колера прекращали и в краситель добавляли горячей воды.

Основные результаты физических свойств полученных сахарных колеров представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные физические показатели сахарных колеров, полученных из глюкозо-фруктозного сиропа различными способами

№ п/п	Наименование показателя	Нормируемые значения	Значение показателя	
			E150d1	E150d2
1	Плотность при 20°C, г/см ³	1,26	1,34	1,36
2	Массовая доля сухого вещества, %	40,0–75,0	70,0	75,0
3	Содержание красящих веществ, оптическая единица плотности при $\lambda = 610$ нм	0,10–0,60	0,15	0,32

Результаты таблицы 1 показывают, что сахарный колер, полученный по 2 способу имеет в 2 раза больше содержание красящих веществ.

Введение в стандартную рецептуру органических алифатических аминсоединений при термической обработке углеводов увеличивает содержание красящих веществ (таблица 2).

Таблица 2 – Основные физические показатели сахарных колеров E150d с добавлением аминоксоединений с вторичным и первичным радикалами

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя втор.радикал/перв.радикал
1	Плотность при 20 °С, г/см ³	1,35/1,37
2	Массовая доля сухого вещества, %	83/85
3	Содержание красящих веществ, оптическая единица плотности при $\lambda = 610$ нм	0,37/0,45

Таким образом, проведенные исследования показали, что эффективность технологии производства «сульфитно-аммиачного сахарного колера» определяется химическим составом рецептурных компонентов и порядком их внесения в реакционную массу получаемого красителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Болотов, В.М. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение [Текст] / В.М. Болотов, А.П. Нечаев, Л.А. Сарафанова. – СПб.: ГИОРД, 2008. – 240 с.
3. Суровцев, И.С. Информационные системы и цифровые технологии в аналитике и контроле биологически активных веществ [Текст]: монография / И.С. Суровцев, Л.В. Рудакова, О.Б. Рудаков. – Воронеж, 2013. – 300 с.

УДК 547.979.8

Е.В. Комарова, канд. техн. наук, доц.;
В.М. Болотов, д-р техн. наук, проф.
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ БАС ЛЕКАРСТВЕННЫХ ТРАВ

Большое внимание к природным биологически активным соединениям, которые выделяют из фармацевтического растительного сырья, с каждым днем растет. Это благодаря преимуществам: более легким терапевтическим воздействием, невысокой токсичностью, не имеют побочных эффектов.

Таковыми соединениями являются биологически активные вещества (БАВ), зверобоя продырявленного и травы горца птичьего лекар-

ственных, которые с давних времен применяются в народной медицине по всему миру. Ключевым компонентом входящего в химический состав зверобоя лекарственного, это и обеспечивает его фармакологическую активность, считаются производные антрацена: гиперицин, псевдогиперицин и гиперфорин. Гиперфорин – усиливает действие гиперицина и оказывает противовоспалительное действие. Кроме этого, он является сильнейшим бактериостатиком, блокирует простагландинов

и липоксигеназы, это и является сильным противовоспалительным агентом, ускоряет обновлению кератиноцитов, создает антивозрастной эффект.

Лекарственная трава горца птичьего обладает многочисленными фармакологическими качествами, от этого зависит содержание биологически активных соединений в растении.

В траве горца птичьего имеется большое количество аскорбиновой кислоты, витамин К и провитамин А (каротин), а также флавоноловый гликозид авикулярин, дубильные и соединения кремниевой кислоты. Кроме этого в листьях данной травы содержатся эфирные масла, флавоноиды: кверцетин, кемпферол, азорамнетин, сапонины, кумарины, витамин С, органические кислоты, пектин, полисахариды и многие другие соединения.

Сложный химический состав, достаточно высокая реакционная способность органических соединений, а также межмолекулярная ассоциация молекул с хромофорными и ауксохромными группами обуславливают особенности технологий получения БАС. Изучение литературы и проводимые исследования показывают, что свойства природных соединений определяются не только их химической структурой, но и природой межмолекулярных взаимодействий, как между собой, так и с другими органическими соединениями.

Проявляется большой интерес к определению антиоксидантной активности биологически активных веществ. Установлена прямая связь между содержанием свободных радикалов и возникновением наиболее опасных заболеваний. Концентрация свободных радикалов возрастает из-за снижения активности естественной антиоксидантной системы человека, связанной с воздействием радиации, УФ облучения, курения, алкоголизма, постоянных стрессов, инфекционных болезней, некачественного питания. Это состояние называется окислительным стрессом. За счет вредных воздействий свободных радикалов повреждаются стенки сосудов, мембраны, окисляются липиды. Наибольшую опасность представляет цепное окисление полиненасыщенных

жирных кислот (перекисное окисление липидов), при этом образуются гидроперекиси, обладающие высокой реакционной способностью и повреждающим действием. Все эти нарушения приводят к серьезным патологическим изменениям, в частности к сердечно-сосудистым, онкологическим заболеваниям, астме, артриту, диабету, катаракте, болезням Альцгеймера и Паркинсона, а также к преждевременному старению. В настоящее время более 100 опасных болезней связывают с окислительным стрессом.

Воздействие на организм свободных радикалов можно уменьшить за счет систематического употребления лекарственных растительных препаратов, биологически активных добавок, продуктов питания и напитков, обладающих высокой антиоксидантной активностью.

Основные природные антиоксиданты – это витамины E и C, флавоноиды, ароматические оксикислоты, антоцианы и другие. Особую значимость представляют биофлавоноиды, обладающие антиканцерогенными, антисклеротическими, противовоспалительными и антиаллергическими свойствами. Биофлавоноиды по антиоксидантной активности в десятки раз превосходят витамины C и E.

Для приготовления экстрактов БАС растительного сырья травы зверобоя и горца птичьего использовали водно-этанольные растворы и этиловый спирт концентрации 96 об. д, %. Травы зверобоя и горца птичьего взвешивали по 10 г каждой, помещали взвешенные травы в две плоскодонные колбы, нагревали этиловый спирт до 60⁰С и заливали спиртом на 1,5 см выше травы, закрывали колбу. Оставляли настаиваться в течение 7 суток, в темном месте при нормальном атмосферном давлении 760 мм ртутного столба и температуре 20⁰С. После полученный раствор отфильтровывали через складчатый фильтр.

Экстракты представляют собой концентрированные извлечения из лекарственного растительного сырья. Для экстрагирования лекарственного растительного сырья применяли воду, этиловый спирт различной концентрации и другие экстрагенты, с добавлением кислот, щелочей, глицерина.

Сохранность биологически активных веществ анализировалась спектрофотометрическим методом. Как показали результаты анализа, что экстрагированием БАС позволяет извлекать флавоноидные и гидрофилизированные каротиноидные пигменты, о чем свидетельствуют полученные спектральные характеристики.

Как правило, каротиноиды идентифицируют по положениям максимумов светопоглощения, которые варьируют в зависимости от длины полиенового фрагмента, наличия в структуре циклических концевых групп, стерических эффектов, природы используемого рас-

творителя и др. Полиеновая структура каротиноидов обуславливает интенсивное поглощение электромагнитного излучения в интервале от 400 до 500 нм, что соответствует окраске, присущей этим соединениям, – желтой, оранжевой, красной или их сочетанию.

Для а-каротина, также содержащего в своей структуре 10 сопряженных связей, но уже два концевых цикла, максимумы электронной плотности смещены в коротковолновую область и фиксируются при 422, 445, 473 нм.

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. Ser. «international conference on production and processing of agricultural raw materials – technology of sugars, saccharine products and alcohol» 2021. С. 052001.

2. Комарова Е.В, Болотов В.М., Саввин П.Н. Получение антоциановых и каротиноидных соединений из растительного сырья и применение их для повышения антиоксидантной активности продуктов питания. Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологии и образования: материалы конференции. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2017. – С. 43–50.

УДК678.7:691.173

О.В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой ГОСПиТБ;
А. С. Москалев, ст. преп.; Ю. Ф. Шутилин, д-р техн. наук, проф.
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДОНАБУХАЮЩИХ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕНТОНИТА

В строительстве для гидроизоляции зданий и сооружений широко применяются водонабухающие эластомерные материалы (ВЭМ). К таким материалам предъявляются требования высокой эластичности, стойкости к атмосферным воздействиям, а главное - высокой способности к набуханию [1]. Для их производства применяются эластомеры в комбинации с различными водопоглощающими добавками.

В настоящее время на мировом рынке преобладают водонабухающие уплотнители производства США, КНР, Польши и Японии. Поэтому разработка конкурентоспособных водонабухающих эластомерных материалов строительного назначения производства РФ явля-

ется актуальной задачей.

В качестве компонента, обеспечивающего набухание эластомерных композиций в воде, выбран бентонит производства ООО «АзРосПромИнвест» марки П1Т1. Бентонит является доступным и широко применяемым материалом.

Учитывая, что этиленпропиленовые каучуки характеризуются удовлетворительными технологическими свойствами в сочетании с высокой стойкостью к атмосферному старению, был выбран каучук марки СКЭПТ-50 в качестве полимерной основы для разработки ВЭМ на основе бентонита.

Смешение каучука с бентонитом (150 мас. ч.) осуществляли на вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$. Высокая степень наполнения композиций потребовала введения технологических добавок, способствующих лучшему распределению бентонита в эластомерной матрице [2].

Высокая исходная влажность бентонита (5,1 %), по нашему мнению, является одной из основных причин низкого набухания ВЭМ, а также возникновения пузырей на поверхности резиновых смесей при их вальцевании, затрудняющих дальнейшее получение монолитного профиля.

Для интенсификации удаления поверхностной и внутренней влаги предложен двухэтапный процесс сушки: в течение 18 ч при 50°C , затем в течение 2 ч при 120°C . В результате содержание влаги составило не более 2%.

Для улучшения свойств бентонитовых порошков их активировали – обогащали катионами натрия «сухим» способом с его солей NaCl, Na_2CO_3 . Активация происходила за счёт остаточной влажности бентонита [3].

Подобрано содержание активаторов бентонита, обеспечивающее требуемую степень набухания ВЭМ.

Установлено, что все активаторы способствуют увеличению степени набухания эластомерных композиций. Введение Na_2CO_3 более

5 мас.ч. отрицательно сказывается на водопоглощение композиций. Увеличение дозировки NaCl выше 4 мас.ч. не приводит к увеличению степени набухания. На рис. 1 представлены данные кинетики набухания образцов ВЭМ, наполненных азбентонитом, активированных 4 мас.ч. NaCl, 5 мас.ч. Na_2CO_3 и их комбинацией с общим содержанием 7 мас.ч., соответственно на 100 мас.ч. бентонита.

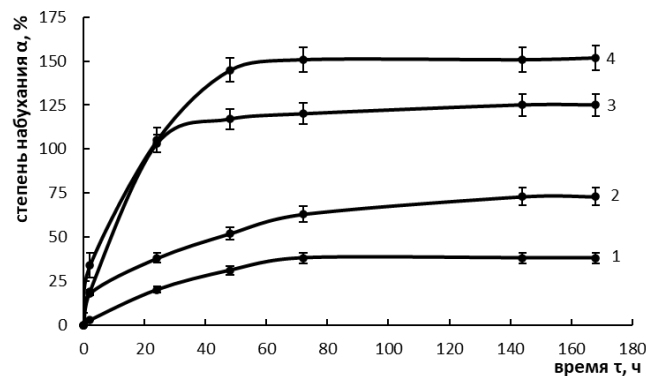


Рисунок 1 - Кинетика набухания ВЭМ на основе бентонита (150 мас.ч.) с использованием различных активирующих добавок: 1 – без добавок; 2 – NaCl; 3 – Na₂CO₃; 4 – NaCl + Na₂CO₃

Анализ данных показал, что введение активаторов в бентонит позволяет увеличить набухание композиций с 38% до 152%. Таким образом наилучшие сорбционные свойства бентонита в составе ВЭМ обеспечивает комбинированная добавка NaCl + Na₂CO₃.

Проведен анализ водных сред после экспозиции образцов ВЭМ в течение 168 ч при помощи оптико-эмиссионного спектрометра, где определялось содержание ионов Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. На рисунке 2 представлены данные содержания вышеуказанных ионов в воде после экспозиции образцов ВЭМ.

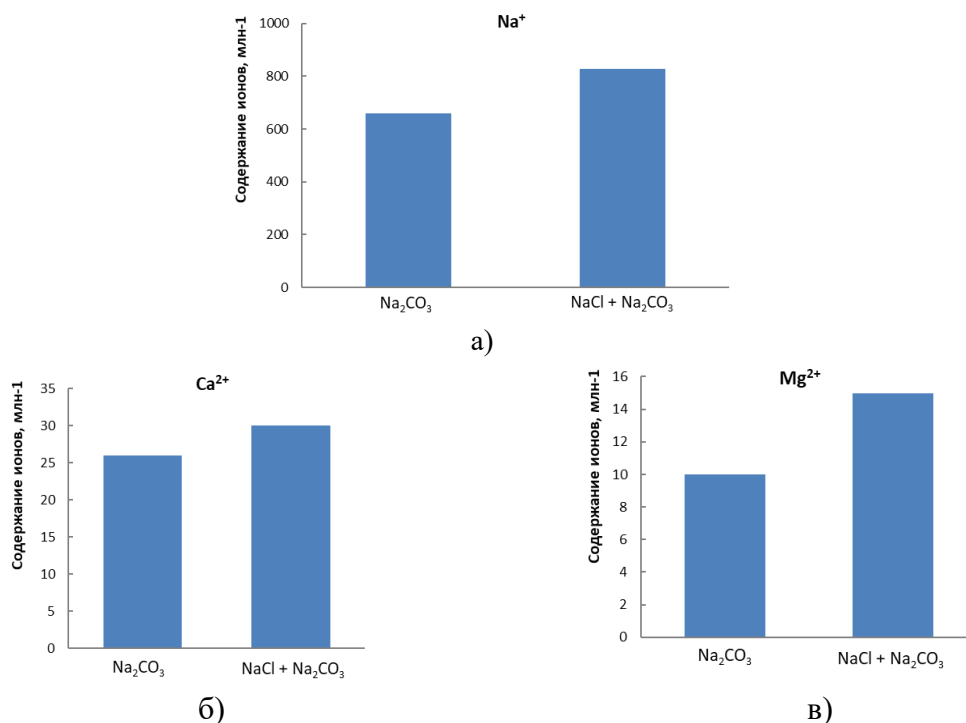


Рисунок 2 – Содержание ионов Na⁺ (а), Ca²⁺ (б) и Mg²⁺ (в) в воде после экспозиции ВЭМ на основе бентонита, активированного различными добавками

Полученные данные подтверждают, что сорбционная способность бентонита, распределенного в эластомерной матрице, обусловлена протеканием ионно-обменных реакций, преимущественно за счёт катионов натрия. Установлено, что активация бентонита комбинацией добавок $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ способствует замещению большего количества ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в структуре бентонита в сравнении с активацией отдельно каждой добавкой, что обеспечивает более высокую степень набухания ВЭМ в их присутствии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов В.В., Чумаченко А.Н. Гидроизоляция в современном строительстве. – Москва : АСВ, 2003 – 118 с.
2. Попова Л.В., Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Корястин С.И. Использование сопутствующих продуктов масложировой промышленности в рецептурах резиновых смесей //Каучук и резина. 2008. № 4. С. 45–46.
3. Карманова О.В., Москалев А.С., Шутилин Ю.Ф., Власова Л.А. Эластомерные невулканизованные гидроизоляционные материалы строительного назначения // Вестник ВГУИТ. – 2016. – № 4. – С. 228–232.

УДК 678

Н.С. Никулина, канд. техн. наук
(ВИПКС ГПС МЧС, г. Воронеж, Российская Федерация);
Л.А. Власова, канд. техн. наук;
В.Н. Вережников, д-р хим. наук, проф.;
С.С. Никулин, д-р техн. наук, проф.
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация)

ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В КАЧЕСТВЕ КОАГУЛЯНТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

Для поднятия конкурентоспособности производство синтетических полимеров непрерывно совершенствуется. Внедрение новых технологий и оборудования позволяет решить ряд экологических проблем [1].

Эмульсионные каучуки обладают рядом требуемых свойств для их разнопланового применения [2].

В последние годы широкое применение в качестве коагулянтов находят четвертичные соли аммония, соли двухвалентных металлов (например, хлориды магния, цинка, кальция и др.), позволяющие уменьшить содержание загрязняющих компонентов в сточных водах и

тем самым сократить загрязнение окружающей среды. Однако и до настоящего времени хлорид натрия находит свое применение в некоторых технологических процессах производства данного вида каучуков [3]. Поэтому поисковые исследования, направленные на снижение расхода солевого коагулянта или полного его исключения, имеют важное и актуальное значение [4].

Приоритетными являются соединения с многофункциональными свойствами. Практический интерес представляют ароматические амины: они способны выполнять функцию не только коагулирующего агента, но и антиоксиданта. Захватываемый крошкой каучука анилин и его производные будут повышать стойкость каучука к старению, выполнять функцию ингибитора коррозии технологического оборудования и др. [5].

Исследование процесса снижения агрегативной устойчивости бутадиен-стирольного каучукового латекса СКС-30 АРК вели по классической технологии с использованием в качестве коагулирующих веществ водных растворов следующих солей: натрия хлористого (НХ)

(с массовой долей 2,0 ед.), солянокислого анилина (АСК), солянокислого N,N-диметиланилина (СКДМА) и m-фенилендиамина (ДФА) с массовой долей 0,02 ед. После введения, перечисленных выше солей, в латекс бутадиен-стирольного каучука систему гомогенизировали

~ 3–4 минуты, а затем и при постоянном перемешивании вводили водный раствор, содержащий, подкисляющий агент (серную кислоту) из расчета 15 кг/т каучука.

Систему дополнительно перемешивали в течение ~ 3-5 минут. Образующуюся крошку каучука извлекали из водной фазы (серума), промывали водой и высушивали при температуре 80–85°C.

Промышленный латекс СКС-30 АРК имел следующие характеристики: водородный показатель – 9,6; поверхностное натяжение – 57,4 мН/м; содержание сухого остатка – 21,2 % мас.; содержание связанного стирола – 22,6 % мас.

Результаты, полученные в ходе экспериментальных работ, подтвердили предположение о том, что расход вышеуказанных солей значительно ниже, чем расход хлористого натрия. Температурный режим процесса выделения каучука из латекса в случае применения хлорида натрия не оказывает существенного влияния на его расход.

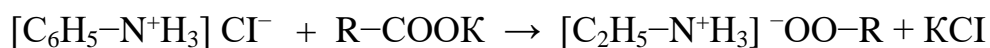
Применение в качестве коагулирующих агентов солей ароматических аминов показало, что полнота выделения каучука из латекса зависит не только от расхода солевого компонента, но и от температурного режима: полнота выделения при 1–2 °С при использовании

солей анилина достигалась при их расходе 5,0 кг/т, хлорида натрия – 140 кг/т каучука.

Повышение температуры коагуляции до 20°C привело к увеличению расхода солей анилина до 10,0 кг/т, а хлорида натрия до 150 кг/т каучука.

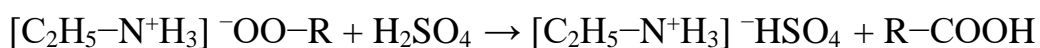
При дальнейшем повышении температуры коагуляции до 60°C было отмечено возрастание расхода солей анилина, необходимых для достижения полного выделения каучука из латекса: ДФА – до 15 кг/т каучука, СКДМА – до 20 кг/т, АСК – до 40,0 кг/т каучука.

Процесс коагуляции синтетического бутадиен-стирольного латекса с применением солей ароматических аминов будет протекать по нейтрализационному механизму с образованием слабо диссоциирующих ионно-солевых комплексов:



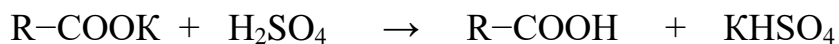
Выделяющийся хлорид калия будет оказывать положительное влияние на данный процесс за счет концентрационного механизма коагуляции.

Образующийся комплекс будет захватываться выделившейся крошкой каучука и разлагаться серной кислотой при её введении в коагулируемую систему в виде водного раствора:



Образовавшаяся сернокислая соль анилина будет переходить в водную фазу, а образующаяся высшая карбоновая кислота будет «захватываться» крошкой каучука.

Мыла на основе высших карбоновых кислот, оставшиеся в водной фазе, а также «захваченные» крошкой каучука, будут переводиться в карбоновые кислоты подкисляющим агентом:



Аналогичные процессы будут протекать при использовании для выделения каучука из латекса сульфата анилина, m-фенилендиамина и N,N-диметиланилина.

Установлено, что по всем основным показателям вулканизаты на основе контрольного образца каучука и экспериментальных образцов соответствуют требованиям ТУ на данную марку каучука.

По устойчивости к тепловому старению образцы вулканизатов, приготовленных на основе экспериментальных образцов, превосходят контрольный, т.е. анилин и его производные, «захватыва-

емы» крошкой каучука в процессе коагуляции, выполняют функцию антиоксиданта.

Таким образом, соли анилина могут быть использованы в качестве коагулянтов в производстве эмульсионных каучуков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кербер, М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, В.С. Головкин [и др.] СПб : Профессия. 2018. 640 с.
2. Пугачева, И. Композиционные материалы на основе эмульсионных каучуков / И. Пугачева, С. Никулин, LAP LAMBERT Academic Publishing. Deutschland. 2017. 219 с.
3. Аверко-Антонович, Л.А Химия и технология синтетического каучука / Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович, И.М. Давлетбаева, П.А. Кирпичников П.А. М.: Химия, КолосС. 2008. 357 с.
4. Никулин С.С. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов / С.С. Никулин, В.Н. Верезников. Химическая промышленность сегодня. 2004. № 4. С. 26–37.
5. Николаев Ю.Т. / Т.Я. Николаев, А.М. Якубсон, М.: Химия, 1984. 152 с.

УДК 664.14 : 543.432

П.Н. Саввин, канд. техн. наук, доц.;
В.М. Болотов, д-р техн. наук, проф.;
Е.В. Комарова, канд. техн. наук, доц.
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация)

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА САХАРНЫХ КОЛЕРОВ

Натуральные пищевые красители широко применяются для производства разнообразных кондитерских изделий и напитков. Большую роль для технологии играют колоранты, позволяющие воспроизводить гамму цветов от бледно-желтого до черно-коричневого. Чаще всего для этой цели применяют сахарный колер. В зависимости от технологии производства различают 4 разновидности колера, но наибольшее применение нашли простой колер (E150a) и аммиачно-сульфитный (E150d).

Простой сахарный колер – карамельный краситель, получаемый при контролируемой термообработке пищевых углеводов, представляющий собой вязкотекучую жидкость или твердое вещество темно-коричневого цвета.

Сульфитно-аммиачный сахарный колер – карамельный краси-

тель, получаемый при контролируемой термообработке пищевых углеводов в присутствии как сульфитов, так и аммонийных соединений, представляющий собой вязкотекучую жидкость или твердое вещество темно-коричневого цвета [1].

Объектом исследования служили промышленные образцы колеров E150a и E150d, а также напиток CasaCala Zero. Образцы растворов колера готовили методом разбавления. Навеску колера объемом 1 см³ помещали в мерную колбу объемом 25 см³ (рабочий раствор 1), доводя до метки дистиллированной водой. Далее 10 см³ рабочего раствора помещали в колбу на 100 см³ (рабочий раствор 2), доводя до метки дистиллированной водой.

Образцы для цветометрического анализа подбирались, исходя из результатов визуальной оценки – окраска от бледно-желтого до темно-красного, почти черного. Диапазон концентраций при этом варьировался в достаточно широких пределах в зависимости от наименования колера. Напиток на основе колера исследовали сканерометрически без предварительного разбавления после дегазирования.

Важнейшим показателем колера, как и любого другого красителя, является его окраска. Для ее оценки использовались органолептический и цветометрический методы.

Для визуальной оценки цвета анализируемые растворы колеров помещались в стеклянную кювету с толщиной поглощающего слоя 10,0 мм. Окраска оценивалась при естественном освещении на белом фоне.

Численные характеристики окраски исследуемых образцов определяли цветометрическим (сканерометрическим) методом с использованием планшетного сканера HP ScanJet 3570 C с применением компьютерной обработки изображений в цветовом режиме RGB. Объекты сканировали в цветовом режиме True Color, оптическое разрешение

300 dpi, размер не менее 100×100 pix. Для стандартизации результатов и исключения погрешности цветопередачи сканирование проводили в присутствии белого листа с нанесенной спектральной шкалой и шкалой яркости (для автоматического определения баланса белого). Цифровое изображение обрабатывали при помощи некоммерческой программы ImageJ 1.46. За результат принимали среднеарифметическое значение для каждой из цветовых компонент, а также интенсивность окраски. Растворы помещали в оптические кюветы с толщиной поглощающего слоя 10,0 мм и сканировали с помощью специальной приставки [2].

Отмечается, что в исследуемом ряду образцы растворов колеров окрашены в цвета от бледно-желтого до темно-красного. При этом,

цветовая палитра колера 150а (бледно-желтый – желтый – желто-оранжевый – оранжевый – красный – темно-красный) несколько отлична. Палитра колера E150d уходит в желто-коричневую область спектра. Визуально, окраска напитка Coca Cola Zero соответствует образцам колера E150d.

Результаты цветометрической оценки приведены на рис. 6, интенсивность окраски растворов на рисунке 1. На диаграммах колера E150d отмечены точка, цветометрически соответствующая Coca Cola Zero.

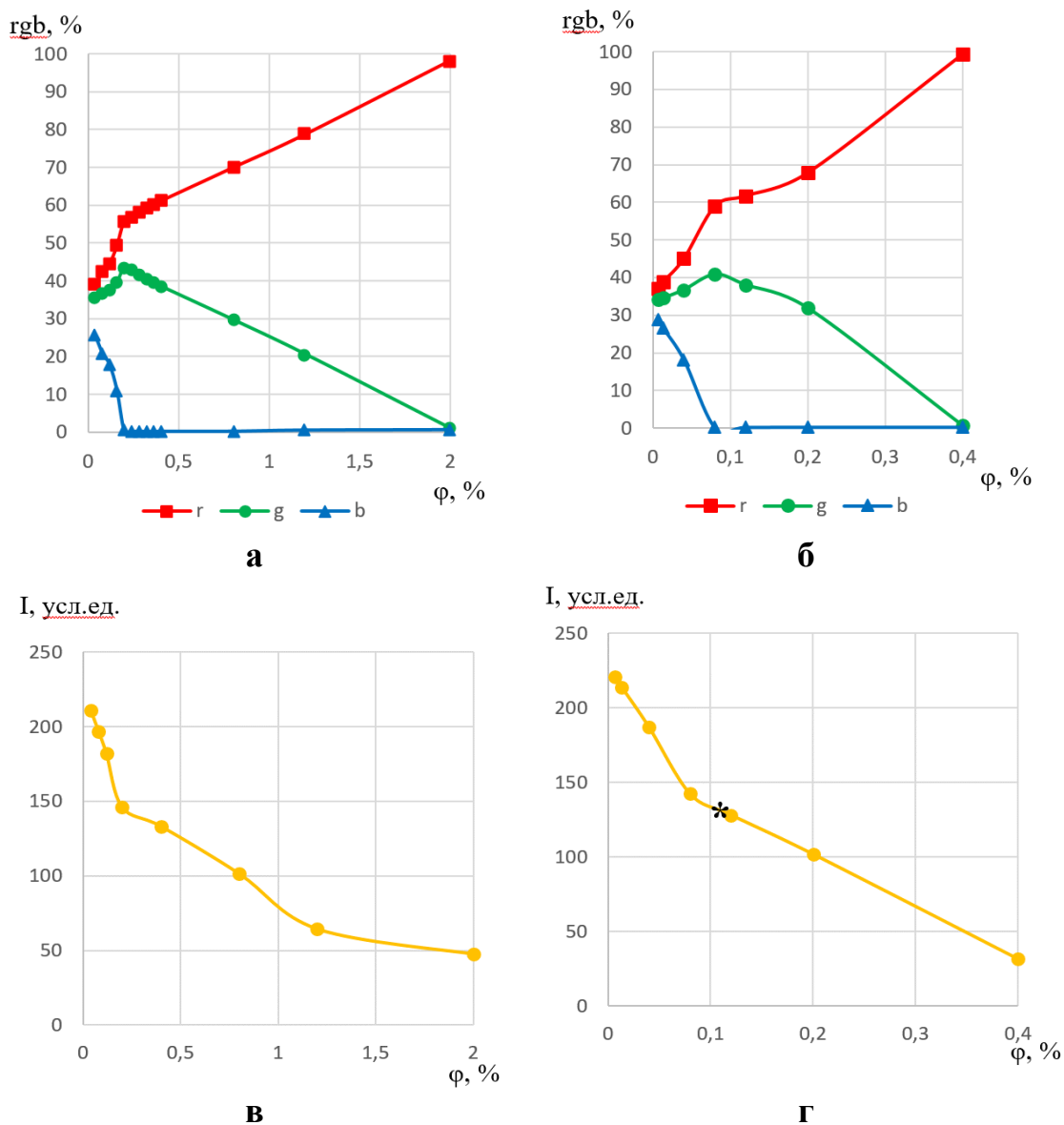


Рисунок 1 – Цветометрические показатели растворов колеров: нормированный цвет а – E150a; б – E150d; интенсивность окраски в– E150a; г – E150d

Анализ результатов цветометрической оценки показал, что в

области малых концентраций наблюдается снижение доли синей компоненты (увеличение желтизны колера), которая после определенной концентрации остается на уровне 0–1%. Одновременно с этим наблюдается увеличение доли красной и зеленой цветовых компонент, а после точки перегиба зеленая компонента идет на спад, что свидетельствует и росте красного цвета в оттенке колера.

Описанные зависимости носят идентичный характер для всех исследуемых образцов колера. Интенсивность окраски (как мера светлого/темного) монотонно снижается с переломом в точке смены оттенка. При этом отмечается, что интенсивность окраски 75 усл. ед. для колера E150a достигается при концентрации 1,00 %, E150d – 0,27 %.

Изучение цветометрических характеристик напитка Coca Cola Zero показало, что он соответствует колеру E150d для объемной доли колера 0,11-0,12 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сарафанова, Л.А. Пищевые добавки: Энциклопедия / Л.А. Сарафанова. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб: ГИОРД, 2004. – 808 с.
2. Пономарева, Е.И. Цветовые характеристики зерна ржи, подготовленного разными способами / Е.И. Пономарева [и др.] // Вестник воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2013. – №4. – С. 120–122.

УДК: 541.18.041

Н.Ю. Санникова, канд. хим. наук, доц.;
Е.В. Батурина, канд. техн. наук, доц.;
Л.А. Власова, канд. техн. наук, доц.;
С.С. Никулин, д-р техн. наук, проф.
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация)

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПИЩЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ПРОЦЕСС ВЫДЕЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ ИЗ ЛАТЕКСА

Одним из самых распространенных продуктов органического синтеза являются каучуки. Для повышения их конкурентоспособности технология производства постоянно совершенствуется. Внедрение новых технологий, приборов и оборудования, а также новых иницилирующих систем и коагулирующих агентов позволяет решить ряд экологических проблем, снизить материальные и энергетические затраты и др. Однако, полностью, комплексно решить все проблемы в произ-

водстве синтетических каучуков не удастся. Все это относится и к каучукам, получаемым эмульсионной полимеризацией [1].

В настоящее время в промышленных масштабах начинают использоваться четвертичные соли аммония, полидиметилдиаллил-аммоний хлорид (ВПК-402). Использование данного полимерного катионита позволяет исключить применение в технологии выделения каучука из латекса хлорид натрия, химически связать ряд компонентов эмульсионной системы, и тем самым, снизить загрязнение окружающей среды. Однако не во всех технологических процессах производства эмульсионных каучуков могут найти применение полимерные катионные электролиты. Это связано с рядом особенностей действующих технологических процессов.

Наибольший интерес для промышленности синтетического каучука представляют коагулирующие агенты полученные на основе отходов продуктов действующих производств. Использование данных отходов позволит решить ряд экологических проблем, связанных с их утилизацией. Интерес в этом плане могут представлять отходы пищевых производств, содержащие белковые компоненты и другие азот содержащие органические соединения.

Отход пивоваренного производства представлял собой дрожжи, утратившие бродильную активность. Белки составляют 50–70 % сухого вещества дрожжей. При этом 10% общего азота дрожжей приходится на долю низкомолекулярных соединений. Более 70% липидов дрожжей приходится на ненасыщенные жирные кислоты.

Цель данного исследования – изучить влияние азотсодержащего отхода пивоваренного производства (отработанных дрожжей) в технологии выделения эмульсионных каучуков из латекса.

Коагуляцию каучукового латекса СКС-30 АРК проводили согласно общепринятой методике [1]. В качестве коагулирующих агентов использовали водный раствор хлорида натрия с концентрацией 20% и водную дисперсию отхода пивоваренного производства (ОПП) с концентрацией 20%. В емкость для коагуляции вводили каучуковый латекс и помещали в термостат для поддержания заданного температурного режима. Термостатировали 10–15 мин., затем латекс совмещали с водной дисперсией ОПП. После чего вводили в коагулируемую систему водный раствор подкисляющего агента (2 % раствор серной кислоты). Затем раствор гомогенизировали в течение 5 мин. и от водной фазы (серума) отделяли образующуюся крошку каучука, которую промывали водой и обезвоживали в сушильной камере при температуре 80–85 °С. Эксперимент выполняли как натуральным ОПП, так и подкисленным до рН = 3. Расход подкисляющего агента выдерживался

постоянным – 15 кг/т каучука. рН водной фазы – около 3.

Проведенными исследованиями установлено, что выход крошки каучука зависит от расхода коагулирующих агентов. С увеличением расхода коагулирующих агентов выход крошки каучука закономерно возрастал. Так, при использовании в качестве коагулирующего агента хлорида натрия полноту выделения каучука достигали при расходе 170–175 кг/т каучука [3], а дрожжей – 15–20 кг/т каучука (таблица 1).

Таблица 1 – Зависимость выхода крошки каучука от расхода ОПШ

Показатели	Экспериментальные результаты							
<i>Температура 0°С</i>								
Расход ОПШ, кг/т каучука	1	2	3	5	7	10	15	20
Расход серной кислоты, кг/т	15	15	15	15	15	15	15	15
Выход коагулюма, %	80,0	82,6	84,2	86,3	90,5	94,9	95,6	96,8
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп	кп
<i>Температура 20°С</i>								
Расход ОПШ, кг/т каучука	1	2	3	5	7	10	15	20
Расход серной кислоты, кг/т	15	15	15	15	15	15	15	15
Выход коагулюма, %	65,6	74,5	80,2	86,0	89,2	90,6	91,5	96,6
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп
<i>Температура 60°С</i>								
Расход ОПШ, кг/т каучука	1	2	3	5	7	10	15	20
Расход серной кислоты, кг/т	15	15	15	15	15	15	15	15
Выход коагулюма, %	48,5	51,2	56,4	60,5	66,0	72,5	80,0	81,5
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп
<i>Примечание. Кнп – коагуляция не полная; кп – коагуляция полная</i>								

Изучено влияние температуры на процесс выделения каучука. Более низкие температуры при применении отхода пивоваренного производства являются более предпочтительными, так как позволяют повысить выход крошки при снижении концентрации коагулирующего агента в 2 раза. Это связано с тем, что при повышенных температурах протекает процесс гидролиза дрожжевых отходов.

Подкисление ОПШ позволяет повысить выход крошки каучука. Это обусловлено тем, что в кислой среде происходит предварительная зарядка азотсодержащих компонентов дрожжей, выполняющих функцию коагулирующих агентов. При этом наблюдается меньший расход его на проведение процесса выделения каучука из латекса по сравнению с незаряженным ОПШ (таблица 2).

Исследования по физико-механическим показателям полученных вулканизатов на основе каучуков, выделенных с применением с дрожжевого коагулянта, показали, что по всем основным параметрам они соответствуют предъявляемым требованиям.

**Таблица 2 – Зависимость выхода крошки каучука
от расхода подкисленного ОПП (рН=3)**

Показатели	Экспериментальные результаты							
1	2							
<i>Температура 0°С</i>								
Расход ОПП, кг/т каучука	1	2	3	5	7	–	–	–
Расход серной кислоты, кг/т	15	15	15	15	15	–	–	–
Выход коагулюма, %	91,4	92,7	94,9	98,9	98,9	–	–	–
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп	–	–	–
<i>Температура 20 °С</i>								
Расход ОПП, кг/т каучука	1	2	3	5	7	10	15	-
Расход серной кислоты, кг/т	15	15	15	15	15	15	15	-
Выход коагулюма, %	80,0	86,0	90,5	91,5	92,5	97,9	98,1	-
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп	-
<i>Температура 60 °С</i>								
Расход ОПП, кг/т каучука	1	2	3	5	7	10	15	20
Расход серной кислоты, кг/т	15	15	15	15	15	15	15	15
Выход коагулюма, %	42,5	49,2	60,4	71,5	86,0	90,1	96,7	97,3
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп

Примечание. Кнп – коагуляция не полная; кп – коагуляция полная

В ходе эксперимента установлено, что в технологическом процессе производства каучука СКС-30 АРК может быть использован побочный продукт пивоваренного производства – дрожжи. Наилучшие результаты достигаются в случае применения для выделения каучука из латекса дрожжей подкисленных серной кислотой до рН = 3,0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Распопов И.В., Никулин С.С., Рыльков А.А., Шаповалова Н.Н. Усовершенствование аппаратного оформления и технологии выделения эмульсионных каучуков из латексов. Производство и использование эластомеров. 1997. № 12. С. 3–7.
2. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Издательский дом Академии Естествознания. 2011. 124 с.
3. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж: ВГУИТ. 2015. 315 с.

УДК: 541.18.041.2: 541.64

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

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА

Повышение экологической безопасности является актуальным направлением совершенствования производства эмульсионных каучуков. Применение полимерных коагулянтов на стадии выделения позволяет существенно уменьшить отрицательное влияние на окружающую среду за счет исключения сброса в водоемы неорганических солей и связывания биологически неразлагаемого лейканола, который остается в каучуке. Для бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных латексов в работе [1] представлено большое количество полимерных коагулянтов различной природы, расход которых в 50 - 100 раз меньше, чем у хлорида натрия и других неорганических солей. Но наиболее эффективными оказываются катионные полиэлектролиты на основе четвертичных солей аммония, особенно поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорид, выпуск которого осуществляется в промышленных масштабах под торговой маркой ВПК-402 [2]. Однако высокая стоимость данного продукта отражается на себестоимости каучука, что сдерживает его внедрение в технологический процесс. Поэтому поиск новых полимерных коагулянтов, позволяющих улучшить стадию выделения каучука из латекса, как с экологической, так и с экономической точки зрения остается актуальным. Перспективными в этом направлении представляются полимеры на основе акриламида, поскольку полиакриламиды обладают высокой флокулирующей способностью, доступностью, сравнительно низкой стоимостью и малой токсичностью [3].

Полиакриламид (ПАА) получен в водном растворе с применением персульфата калия в качестве инициатора при температуре 60°C.

В качестве объекта исследования использован латекс бутадиен-стирольного каучука СКС-30 АРК, получаемый методом эмульсионной полимеризации, со следующими характеристиками: сухой остаток – 21,7 % мас., рН – 9,3, средний радиус частиц – 50,8 нм, поверхностное натяжение – 61,3 мН/м.

Эффективность коагулирующего действия полимерных продуктов оценивали гравиметрически – по массе образующегося коагулюма

и визуально – по прозрачности серума (таблица 1). Коагуляцию проводили в колбе, снабженной мешалкой, в которую помещали 10 мл раствора латекса и после термостатирования при определенной температуре в течение 10 мин при перемешивании вводили расчетные количества водного раствора полимера. Расход подкисляющего агента (2,0%-ная серная кислота) составлял 10–12 кг·т⁻¹ каучука. Образующийся коагулом отделяли от серума, промывали водой и сушили до постоянной массы при 75–80°C. Каучуки выделялись в виде крупной, нелипкой, хорошо сформированной однородной крошки.

Таблица 1 - Экспериментальные результаты, полученные при выделении каучука из латекса СКС-30 АРК с применением ПАА

Вид коагулянта	ПАА			
	10–20			
Температура, °С				
Расход ПАА, кг/т каучука	0,10	0,20	0,40	0,80
Выход коагулома, %	82,7	92,9	95,5	98,0
Оценка полноты коагуляции	кнп	кп	кп	кп
Примечание: расход серной кислоты – 10-12 кг/т каучука; кнп – коагуляция не полная; кп – коагуляция полная.				

Анализ резиновых смесей и вулканизатов приготовленных на основе каучука СКС-30 АРК выделенного из латекса ПАА соответствуют требованиям ТУ (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства каучуков, резиновых смесей и вулканизатов приготовленных на основе каучука СКС-30 АРК

Показатели	NaCl	ПАА
Массовая доля антиоксиданта, % : ВС-30А	1,2	1,2
Массовая доля лейканола в серуме, %	0,04	0,003
Вязкость по Муни каучука	52,0	50,0
Пластичность по Карреру р/см усл.ед.	0,34	0,33
Условная прочность при растяжении, МПа	24,2	25,1
Относительное удлинение при разрыве, %	550	540
Относительная остаточная деформация, %	12	14
Коэффициент старения (100°C, 72 ч):		
– по прочности	0,55	0,61
– по относительному удлинению	0,37	0,40

Установлено, что исследуемый полимерный коагулянт обеспечивает получение каучуков, вулканизация которых по своим показателям не уступают каучукам, полученным с применением известных коагулянтов, в том числе и с хлористым натрием. По устойчивости к старению вулканизаты на основе экспериментальных образцов каучука превосходят контрольные. Это может быть связано с тем, что ПАА является азотсодержащим соединением, который захватывается ча-

стично образующейся крошкой каучука и выполняет функцию аминного антиоксиданта. Установлено небольшое снижение эффективности флокулирующего действия полимеров при повышенных температурах. Для процесса выделения каучука из латекса рекомендуется температура в интервале 10–20°C. Пониженную коагулирующую способность с повышением температуры можно объяснить, по-видимому, вероятным увеличением растворимости образующихся ионно-солевых комплексов.

Таким образом, применение изучаемых полимеров позволяет стабилизировать процесс коагуляции, снизить загрязнение окружающей среды (содержание лейканола в серуме при выделении каучука снижается в 10 раз), уменьшить расход коагулирующего агента (расход ПАА в 150–200 раз меньше расхода хлорида натрия и до 2,5 раз ниже расхода катионного полиэлектролита ВПК-402), снизить водопотребление и повысить показатели вулканизатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов, Ю.Н. Влияние степени полимеризации катионного полиэлектролита на его дозировку при проведении коагуляции латексов синтетических эмульсионных каучуков / Ю.Н.Орлов // Вестник ВГУИТ. 2019. Т.81, № 1 (79). С. 318–324.

2. Вострикова, Г.Ю. Катионные полиэлектролиты в технологии выделения каучуков из латекса // Г.Ю. Вострикова, С.С. Никулин Изд-ль: LAP LAMBERT Academic Publishing.2020. 104 с.

3. Полиакриламид / Абрамова Л.И. и др. под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия, 1992. 189 с.

УДК 678.021

О.В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой ГОСПиТБ;
А.А. Голякевич, асп.; А.С. Казакова, канд. техн. наук, доц.
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация);

В.Н. Щербаков, канд. техн. наук
(ООО «Совтех», г. Воронеж, Российская Федерация);

А.В. Лешкевич, канд. техн. наук, ассист. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ОКСИДА ЦИНКА НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ВУЛКАНИЗАТОВ

Развитие промышленности и транспорта в России и странах СНГ способствует росту производства резиновых изделий, способных эксплуатироваться в различных условиях: температуры, агрессивные среды и т.д. В этой связи в области рецептуростроения эластомеров

большое внимание уделяется не только выбору полимерной основы, но компонентам, оказывающим влияние на изменение структуры и свойств, получаемых вулканизатов, например, вулканизирующим системам, включающим соединения различных классов, отличающихся по механизму действия [1].

В основе получения большинства резиновых изделий общего назначения лежит процесс серной вулканизации. В серных вулканизирующих системах применяются активаторы ускорителей вулканизации, роль которых заключается в образовании действительных агентов вулканизации и формировании в ходе сшивания каучука пространственной структуры с повышенной частотой вулканизационной сетки. Для большинства рецептур на основе диеновых каучуков в качестве активатора вулканизации применяется оксид цинка [2].

В процессе производства и эксплуатации 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 без ухудшения физико-механических показателей резин. Повышение требований экологической безопасности резинотехнических изделий требует разработки рецептур, содержащих пониженную дозировку оксида цинка при сохранении технических свойств резин [3–4].

С целью обеспечения снижения содержания оксида цинка в рецептурах при сохранении требуемых вулканизационных характеристик и физико-механических показателей готовых резиновых изделий изучена возможность применения в качестве активатора серной вулканизации оксида цинка, отличающегося от стандартизованных цинковых белил марки БЦОМ (ГОСТ 202-84) степенью дисперсности. Предполагается, что увеличение площади удельной поверхности оксида цинка может обеспечить снижение их содержания в рецептуре резиновой смеси [5–6].

В качестве объектов исследования использовали образцы цинковых белил (ЦБ) с удельной поверхностью от 4,4 до 18,1–20 м²/г (производитель – ООО «Завод БЕЛХИМ).

С использованием опытных продуктов на вальцах ЛБ-320-160/160 с фрикцией 1:1,14 изготовлены резиновые смеси содержащие следующие компоненты в мас.ч. на 100 мас.ч. каучука СКИ-3: сера – 1,75; альтакс – 1,0; цинковые белила – 3,0; стеариновая кислота – 1,0; технический углерод ПЗ24 – 50,0. Вулканизаты получены при 145°С в течение 40 минут (серия экспериментальных образцов резин А).

Известно [2], что увеличение количества центров формирования вулканизационных узлов пространственной сетки вулканизата

позволяет получать резины с более высокой концентрацией поперечных связей, но такие цинковые белила плохо диспергируются при смешении в каучуке и имеют склонность к агломерации, приводящей к снижению физико-механических показателей резин. Одним из путей решения этой проблемы является получение премиксов на основе оксида цинка. В работах [7-9] представлены результаты исследований по созданию комплексного активатора вулканизации на основе оксида цинка, жирных кислот и наполнителей, применение которых позволяет не только улучшить технологичность резиновых смесей, но и снизить содержание оксида цинка при замене стандартной активационной группы.

На лабораторной установке синтезированы опытные комплексные активаторы вулканизации на основе ЦБ с различной удельной поверхностью: 4,4 м²/г, 5,2 м²/г, 7,5 м²/г, 18,1 м²/г. С использованием опытных продуктов получены образцы резиновых смесей и резин, в которых заменяли цинковые белила на комплексные активаторы вулканизации и исключали из рецептуры стеариновую кислоту (серия экспериментальных образцов – В).

При получении композиций отмечено улучшение диспергирования комплексных активаторов вулканизации по сравнению с цинковыми белилами с высокой степенью дисперсности.

Установлено, улучшение физико-механических показателей резин на основе комплексных активаторов вулканизации, полученных при использовании цинковых белил дисперсностью 4,4 и 5,2 м²/г (образцы серии В) по сравнению с аналогичными образцами серии А.

Увеличение удельной поверхности цинковых белил до 18,1 м²/г при их использовании как в виде индивидуального компонента, так и в составе комплексного активатора вулканизации обуславливает некоторое снижение модулей и условной прочности при растяжении резин, а также плотности сшивки вулканизатов., что может быть связано с изменением характера реакций при формировании действительных агентов вулканизации и требует дополнительного изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Материалы и создание рецептур резиновых смесей для шинной и резинотехнической промышленности: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 240100.62(240502.65) «Технология переработки пластических масс и эластомеров», Волгоград: ВолгТУ. – 321 с.

2. Шершнева, В.А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 /

В.А. Шершнева // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31-37.

3. Карманова О. В. Технологические активные добавки на основе сопутствующих продуктов производства растительного масла // Каучук и резина. – 2009. – № 5. – С. 18-21.

4. Glebova Y., Severin N., Rabe J. P., Shershnev V. Nitrogen-doped graphene as an alternative to ecotoxic zinc oxide in rubbers // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – Vol. 135. – No 17. – P. 46116.

5. Карманова О.В., Калмыков В.В. Особенности формирования структуры вулканизатов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 2. С. 112–116.

6. Przybyszewska, M.; Zaborski, M. The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer. Express Polym. Lett. 2009, 3, P. 542–552.

7. Pogodaev A.K., Tikhomirov S.G., Karmanova O.V., Balashova E.A., Fatneva A.Y., Podvalny S.L Modeling elastomer properties in presence of a composite vulcanization activator // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. Т. 53. № 5. С. 807–815.

8. Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Голякевич А.А. Применение новых активаторов вулканизации в производстве резинотехнических изделий / Материалы XXVI научно-практической конференции «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии» М.: ООО НИИШП», 2021. – С. 107–108.

9. Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Попова Л.В., Фатнева А.Ю. Исследование свойств резин в присутствии композиционного активатора вулканизации // Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 1. С. 28–31.

УДК 678.762.2-134.622

В.В. Бердников, асп.;

О.В. Карманова, д-р. техн. наук, зав. кафедрой ТОСПиТБ
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация);

А.Г. Харитонов, канд. техн. наук, и.о. зав. лаб.;

А.В. Фирсова, канд. техн. наук, ст. научн. сотр.;

Е.Л. Полухин, канд. хим. наук, ст. научн. сотр.,
(ВФ ФГУП «НИИСК», г. Воронеж, Российская Федерация)

СИНТЕЗ СТАТИСТИЧЕСКИХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ АЛКОГОЛЯТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В связи с расширением ассортимента выпускаемых автомобильных шин и возрастанием требований к их эксплуатационным характеристикам, таким как снижение сопротивления качению, улучшение сцепления с мокрой и обледенелой дорогой, стоит задача разработки

новых подходов к совершенствованию рецептур резин, в первую очередь модернизации полимерной основы, которая определяет комплекс важнейших свойств резин [1]. В настоящее время особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку процессов модификации растворных каучуков. Модификация обеспечивает регулирование микроструктуры полимерной цепи, что способствует понижению коэффициента сопротивления качению и улучшению сцепления протекторных резин с мокрой, заснеженной и обледенелой дорогой.

К числу наиболее перспективных эластомеров для шинной промышленности относятся статистические сополимеры бутадиена-1,3 со стиролом, синтезируемые в растворе в присутствии модифицированных алкиллитиевых катализаторов.

Данный метод позволяет получить каучук с конверсией мономеров до 100 %, не содержащий олигомеров [2]. Представленная работа является продолжением исследования по синтезу бутадиен-стирольных сополимеров, проводимых в институте с использованием поливалентных алкилсодержащих смешанных алкоколятов натрия, калия и кальция [3–4].

Целью работы явилось получение полимеров со статистическим распределением винил-ароматических и диеновых компонентов в полимерной цепи и установление возможности регулирования микроструктуры диеновой части сополимера при использовании алкоксидов.

Синтез алкоксидов осуществлялся путем взаимодействия спиртов (N,N,N',N'-тетра(оксиалкил)этилендиамина (лапрамола-294), тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС) и бутилцеллозольва – модификатор М-11ЛБЦ или этилцеллозольва – модификатор М-ЛЭЦ) со щелочами в толуоле, с удалением воды путём отгонки и последующей обработкой полученных алкоксидов металлическим кальцием при температуре 115–120°C [5–6].

Состав полученных алкоксидов представлен в таблице 1. В качестве образца сравнения использовали серийный каучук ДССК-2560, полученный на промышленном модификаторе М-11, представляющий собой смешанный натрий-кальциевый алкоколят на основе лапрамола-294 и ТГФС.

Таблица 1 – Характеристики применяемых алкоксидов (модификаторов)

Наименование показателей	М-11	М-11 ЛБЦ	М-11 ЛЭЦ
Общая щелочность, моль/дм ³	2,31	2,38	2,35
Концентрация в растворе, моль/дм ³ :			
кальция	0,44	0,45	0,43
натрия	1,21	1,26	1,27
лапрамола-294	0,22	0,22	0,22
бутилцеллозольва	–	0,88	–
этилцеллозольва	–	–	0,88
ТГФС	0,88	–	–

При взаимодействии *n*-бутиллития с алкоксидами щелочных и щелочноземельных металлов образуется каталитический комплекс, который позволяет проводить сополимеризацию бутадиена со стиролом с высокой скоростью, со 100% конверсией мономеров, при температурах 55–65°C.

В таблице 2 представлены результаты исследования влияния состава алкоксидов на свойства и микроструктуру статистических сополимеров бутадиена со стиролом в сравнении с серийным образцом.

Таблица 2 – Влияние состава алкоксидов на свойства и микроструктуру статистических сополимеров бутадиена со стиролом

Тип модификатора (М)	Молярное соотношение М: <i>n</i> -BuLi	Характеристическая вязкость, дл/г	Вязкость по Муни, усл. ед.	Микроструктура, мас% (звенья)		
				1,2-	1,4- <i>цис</i>	1,4- <i>транс</i>
М-11	1:1	1,01	53	68,0	27,1	6,9
М-11ЛБЦ-1	1:1	1,85	56	66,8	23,2	13,4
М-11ЛБЦ-2	1:1	1,32	54	68,1	23,1	18,2
М-11 ЛЭЦ	1:1	2,05	56	57,6	20,0	22,4

Установлено, что при использовании опытных модификаторов с неизменным молярным соотношением «модификатор : бутиллитий», равным 1 : 1, возрастает характеристическая вязкость раствора сополимера, особенно для образца, полученного на основе М-11 ЛЭЦ (снижение в 2 раза по сравнению с серийным), при этом вязкость по Муни лежит в пределах 53-56 ед. В присутствии опытных модификаторов уменьшается содержание 1, 4-*цис*-звеньев в каучуке. Следует отметить, что применение модификатора М-11 ЛЭЦ обусловило уменьшение содержания 1,2-звеньев в сополимере с 68 % мас. до 57,6 % мас. Применение опытных модификаторов способствует увеличению 1,4-*транс* звеньев в макроцепи.

Из приведённых примеров синтеза следует, что предлагаемый способ позволяет получать статистические сополимеры бутадиена со стиролом со 100% выходом и с регулируемым содержанием 1,2-, 1,4-*транс*- и 1,4-*цис*-звеньев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куперман Е.Ф. Новые каучуки для шин. Приоритетные требования. Методы оценки. – Москва, 2005. – 329с.
2. Седых В.А., Гусев А.В., Разумов В.В., Жвакин А.Е., Шутилин Ю.Ф., Карманова О.В. Технология производства каучуков растворной полимеризации. Воронеж: ВГТА, 2010. 308 с.
3. Фирсова А.В., Карманова О.В., Глуховской В.С., Земский Д.Н. Изучение влияния смешанных алкоколятов оксипропилирован-

ных ароматических вторичных аминов на структуру диеновых полимеров // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2014. № 4 (62). С. 147–150.

4. Глуховской В.С., Блинов Е.В., Бердников В.В., Земский Д.Н. Синтез смешанных алкоколятов щелочных и щелочноземельных металлов // Каучук и резина. – 2018. – Т. 77. – №3. – С. 148–151.

5. Глуховской В.С., Харитонов А.Г., Бердников В.В., Папков В.Н., Земский Д.Н., Комаров Е.В. Способ получения поливалентных алкококсисодержащих смешанных алкоколятов // Патент на изобретение 2756589 С2, 01.10.2021. Заявка № 2020105600 от 05.02.2020.

6. Гусев А.В., Рачинский А.В., Ситникова В.В., Ткачев А.В., Киреев В.В., Глуховской В.С. Технический синтез статистических бутадиенстирольных сополимеров // Каучук и резина. – 2010. – №1. – С. 12–14.

УДК 678.04

К.В. Вишневецкий, канд. техн. наук., директор РНПЦ НХТиП
(БГТУ, г. Минск);

В.В. Головахин, мл. науч. сотр.; Н.С. Лазаренко, мл. науч. сотр.
(НГТУ, г. Новосибирск, Российская Федерация)

ПРИМЕНЕНИЕ КОРУНДОВЫХ МИКРОСФЕР В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Развитие современной техники требует создания все новых материалов с улучшенным комплексом свойств. При этом четко прослеживается тенденция: чем сложнее и совершеннее создаваемая техника, тем больше в ней используются резиновые технические изделия, и более жесткие требования предъявляются к изделиям и эластомерным материалам.

Основные тенденции проводимых разработок в области создания конкурентоспособных эластомерных материалов – повышение работоспособности их при все более высоких и низких температурах, износостойкости, воздействию различных, в том числе высокоагрессивных сред, повышение огне- и радиационной стойкости, улучшение других специфических свойств, определяемых условиями применения.

Эффективным направлением являются работы, направленные на регулирование состава и структуры известных типов каучуков и эластомерных материалов на их основе за счет рецептурно-технологических факторов, опираясь на полученные фундаментальные знания о процессах смешения, формования, вулканизации, усиления и модификации, об особенностях поведения их в процессе переработки и в условиях эксплуатации.

Эластомерные композиции на основе НК характеризуются удо-

влетворительной клейкостью, хорошими каландруемостью и шприцуемостью, высокой когезионной прочностью, кроме того, вулканизаты на основе обладают высокой прочностью, относительным удлинением, однако, сопротивление истиранию недостаточно.

Целью работы было повышение сопротивления истиранию резин на основе натурального каучука (НК). Определение сопротивления резин истиранию при скольжении проводилось согласно ГОСТ 426-77. Для повышения сопротивления истиранию использовались корундовые микросферы, которые вводились в количестве 2,5 и 5,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Полые корундовые микросферы (Hollow Corundum Microspheres – НСМ) имеют сферическую форму, большую площадь поверхности.

За счет того, что НСМ изготовлены из оксида алюминия, соответственно они однородны по химическому составу основным зернам абразива (как правило, это плавленный оксид алюминия) и инертны химически агрессивным добавкам (связке) в абразивном инструменте, в отличие от других наполнителей – стеклянной или алюмосиликатной микросфере, которые растворяются в химически активной связке и тем самым повышают твердость абразивного инструмента.

Полая корундовая микросфера имеет внутреннюю закрытую полость определенного размера, размер полости зависит от размера микросферы и толщины стенки. Зачастую, прочность контртела выше, чем прочность полимера и микросферы НСМ, поэтому режет металл в основном зерно абразива, а вскрывшаяся микросфера "мягко" подрезает образовавшиеся мелкие заусенцы и разрушается, образуя новые острые кромки. Сферическая форма полой корундовой микросферы позволяет легко вводить их в резиновую смесь и равномерно распределять по всему объему, а развитая поверхность микросфер надежно удерживает их в материале.

За счет того, что НСМ изготовлены из оксида алюминия, они однородны по химическому составу и химически инертны к агрессивным добавкам, в отличие от других наполнителей, которые могут взаимодействовать физически или химически с воздействующим абразивом.

Из приведенных данных видно, что введение исследуемых добавок в значительной степени влияет на такой физико-механический показатель, как сопротивление истиранию или обратную величину – истираемость. Так, истираемость образца сравнения, который не содержал добавок корундовых микросфер составляла 48,92 м³/Дж, при этом, близкие результаты были получены для образцов, содержащих НСМ-70 в обеих дозировках и НСМ-40 с дозировке 2,5 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука (истираемость находилась в пределах 45,08–

46,90 м³/ТДж). Наименьшей истираемостью – 26,35–29,38 м³/Дж, характеризуются образцы содержащие корундовые микросферы марки НСМ-5, которые обладают наименьшим размером. По-видимому, это связано с большей удельной поверхностью добавки НСМ-5.

Исходя из полученных значений можно сделать вывод о том, что введение корундовых микросфер в резиновые смеси, значительно повышает такой показатель как сопротивление истиранию и подтверждает теорию о повышении износостойкости резин при добавлении полых корундовых микросфер.

УДК 674.812

Д.В. Кузёмкин, канд. техн. наук, доц.;
А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. каф. НГПиНХ;
Е.В. Дубоделова, канд. техн. наук, доц.;
Е.П. Шишаков, канд. техн. наук, ст. научн. сотр.;
А.В. Акимов, студ. (БГТУ, г. Минск);
А.Н. Гончар, зам. гендиректора по науке
(СООО «СинерджиКом», г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫМ ЛИГНИНОМ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ДЕРЕВООБРАБОТКЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ

В настоящее время в отечественной деревообработке наибольшее применение получили карбамидоформальдегидные смолы (КФС) и фенолоформальдегидные смолы (ФФС). Они в основном используются для производства таких плитных материалов, как плиты ДСП, МДФ и фанера [1].

КФС относятся к термореактивным полимерам и являются продуктами реакции поликонденсации карбамида и формальдегида; ФФС – это продукты поликонденсации фенола (фенольных соединений) с формальдегидом, бывают резольного и новолачного типов. В производстве плитных материалов используются ФФС резольного типа.

В настоящее время одной из основных проблем деревообрабатывающих предприятий является ужесточение требований нормативных актов в отношении токсичности синтетических смол и плитных материалов.

Эта проблема может быть решена путем создания новых видов смол и клеев на их основе и обоснования химических процессов, протекающих при взаимодействии химических модификаторов с олигомерами. Так в ранее проведенных исследованиях показана возмож-

ность синтеза малотоксичных ФФС и КФС с применением таких химических модификаторов, как дифенилолпропан, технические лигносульфонаты, глиоксаль и ряда других химически активных веществ [1]. Причем, по нашему мнению, наиболее эффективными в этом направлении могут быть лигнинсодержащие модификаторы. Поэтому для модификации КФС и ФФС в процессе их синтеза был использован поликарбоксилатный лигнин, являющийся окисленной формой гидролизного лигнина и обладающий высокой плотностью отрицательного заряда.

В связи с этим в лабораторных условиях по схожим с промышленными рецептурами были синтезированы КФС и ФФС с их модификацией в процессе синтеза добавкой поликарбоксилатного лигнина «S-Drill CL марка А» с расходом 4% и 7% к массе абсолютно сухой смолы соответственно. В качестве контроля в аналогичных условиях синтезировалась КФС и ФФС без использования модификатора.

Показатели качества КФС, определенные в соответствии с ГОСТ 14231-88, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели качества КФС

Показатель	КФС (контроль)	КФС с добав- кой	По ГОСТ 14231-2008
Вязкость по ВЗ-4, с	23,6	78,6	30–80
Продолжительность желатинизации, с	82,0	92,8	40–65
Массовая доля сухого остатка, %	59,4	64,1	66 ± 2
рН	8,0	7,8	7,5–8,5
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,38	0,01	0,25–0,9
Адгезионная прочность клеевого шва при растяжении, кН			
– в сухом состоянии	340	406	–
– во влажном состоянии	136	233	–

Как видно из таблицы 1, у модифицированной поликарбоксилатным лигнином КФС по сравнению с нормативными требованиями наблюдается превышение показателя продолжительности желатинизации на 42,8%. В тоже время содержание свободного формальдегида снизилось до 0,01%, при этом показатель адгезионной прочности клеевого шва больше на 19,4%, чем аналогичный показатель у контрольной смолы. Важно отметить и улучшение влагостойкости смолы: так прочность клеевого шва, состоящего из смолы с добавкой, во влажном состоянии, в 1,7 раза выше прочности контрольной смолы.

Показатели качества ФФС, определенные в соответствии с ГОСТ 20907-2016, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели качества ФФС

Показатель	ФФС (контроль)	ФФС с добавкой	По ГОСТ 20907-2016
Вязкость по ВЗ-4, с	20,6	123,3	17–130
Массовая доля сухого остатка, %	45,1	45,3	46–52
Массовая доля щёлочи, %	6,4	5,4	6,0–7,5
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,26	0,22	≤0,1
Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры после кипячения в воде в течение 1 ч, МПа	2,53	3,45	≥1,47

Как видно из таблицы 2, модифицирование поликарбосилатным лигнином ФФС позволило на 18,2% снизить содержание свободного формальдегида в готовой смоле по сравнению с контрольным образцом, однако абсолютное значение этого показателю не соответствует требованию норматива. В тоже время значение предела прочности при скалывании по клеевому слою фанеры на основе данной смолы после кипячения в воде в течение 1 ч в 1,4 раза больше, чем у контрольного образца.

Таким образом, использование поликарбосилатного лигнина в синтезе КФС и ФФС позволяет снизить содержание свободного формальдегида и существенно повысить прочность клевого шва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез карбамидоформальдегидных смол с пониженным содержанием формальдегида / Д.В. Кузёмкин [и др.] // Нефтехимия – 2021: материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–24 ноября 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. – С. 40–43.

УДК 547.52:547.553

Э.Т. Крутько, д-р техн. наук, проф.;
А.А. Мартинкевич, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

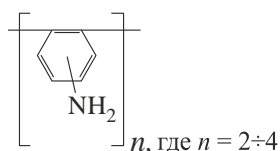
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ОЛИГОАМИНОФЕНИЛЕНА СТЕРЕОИЗОМЕРНЫМИ ДИАНГИДРИДАМИ ЦИКЛОГЕКСАНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Изучение закономерностей реакции ацилирования ди- и полиаминов диангидридами ароматических и циклоалифатических тетракарбонновых кислот представляет большой научный и практический интерес в связи с тем, что эта реакция является первой стадией полу-

чения полиимидов по двухстадийному методу синтеза. Такие исследования проводятся на различных объектах с использованием в основном методов УФ и ИК спектроскопии. В настоящей работе кинетику взаимодействия стереоизомерных диангидридов циклогексантиетракарбоновой кислоты с олигоаминофениленом изучали термодимическим методом. Конструкция микрокалориметра и методика измерения тепловыделения [1], позволяющая обеспечивать быстрое и надежное смешение реагирующих веществ, а также высокая чувствительность прибора обеспечивают устранение основных недостатков метода ИК-спектроскопии, который дает большие ошибки по определению концентрации прореагировавших веществ в процессе протекания реакции. За ходом реакции ацилирования следили по кривым тепловыделения, получаемым в ходе эксперимента, проводимого с использованием изотермического микрокалориметра при температуре 25°C и суммарной концентрации эквимольных количеств исходных реагентов 0,02 моль/л в диметилформамиде, предварительно осушенном и перегнанным над гидридом кальция в вакууме.

Определение энтальпий взаимодействия (ккал/моль) проводили по результатам, полученным в трех опытах по методике, описанной ранее [2]. Погрешность в определении энтальпии составляла 2%.

Сtereoизомерные диангидриды и олигогидроксиаминофенилен очищали перекристаллизацией из соответствующих растворителей. Их температуры плавления соответствовали литературным данным. Элементный анализ подтвердил соответствие их химического строения. Синтез олигоаминофенилена формулы:



осуществляли по методике, описанной в работе [3]. Синтез диангидридов циклогексантиетракарбоновой кислоты проводили по методике [4] кипячением 1,2,3,4 циклогексантиетракарбоновой кислоты в хлористом ацетиле или в уксусном ангидриде.

Отсутствие перегибов на кривых тепловыделения реакций полиацилирования свидетельствуют о преимущественном образовании в условиях проведения эксперимента макромолекул полиаминоамидокислот линейного строения. Менее реакционным среди исследованных стереоизомерных (цис- и транс)- диангидридов циклогексантиетракарбоновой кислоты оказался цис-диангидрид циклогексантиетракарбоновой кислоты.

Как показали полученные экспериментальные данные кинетические кривые тепловыделения во всех изученных системах имеют плавный характер. Но скорость тепловыделения и энтальпия реакций ацилирования существенно зависит от химического строения исходных мономеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воложин А.И., Крутько Э.Т., Паушкин Я.М. и др.// Весці АН БССР, сер. хім. навук, 1978. №2. С. 40–43.
2. Воложин А.И., Якимцова Л.Б., Крутько Э.Т. и др. // Весці АН БССР, сер. хім. навук, 1990. №1. С. 80–82.
3. Паушкин Я.М., Омаров О.Ю., Левашова В.И.// Докл. АН БССР. 1972. Т. 16, № 10. С. 132–134.
4. Глоба А.И., Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Химическая модификация алкидного олигомера в процессе синтеза и свойства покрытий на его основе // Полимерные материалы и технологии. 2021. Т. 7. №3. С.20–29.

УДК 678.073

А.Ф. Петрушеня, канд. техн. наук, доц.;
О.М. Касперович, канд. техн. наук, доц.;
Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.;
А.Г. Любимов, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ

Диоксид кремния применяется в качестве наполнителя в полимерных материалах для улучшения физико-механических свойств получаемого изделия. Он применяется для улучшения реологических свойств материалов, повышения термоустойчивости, диэлектрических свойств, устойчивости изделий из полимеров к перепадам температур, благодаря низкому коэффициенту линейного температурного расширения [1]. Диоксид кремния применяется в качестве антиблокирующей добавки в полимерных пленках, придавая их поверхности микрошероховатость, что приводит к уменьшению слипания полимерных пленок. В качестве антиблокирующей добавки применяется либо синтетический диоксид кремния (аэросил, белая сажа) с размером частиц 5–20 нм, либо микронизированный натуральный диоксид кремния (кристаллическая или аморфная формы) со средним размером частиц до 8 мкм. Кристаллическая форма позволяет повысить качество печати на полимерных пленках [2]. Диоксид кремния может применяться для увеличения теплопроводности полимерных пленок. В работе [3]

показано, что увеличивается теплопроводность композиций на основе линейного полиэтилена низкой плотности с увеличением концентрации и уменьшением размера частиц наполнителя диоксида кремния в ней. Авторам работы [4] удалось добиться увеличения разрушающего напряжения при растяжении, ударной вязкости образцов с надрезом, изгибающего напряжения при статическом изгибе и модуля упругости при растяжении при введении диоксидов кремния в композиции на основе ПА-6. В работе [5] автор показал, что введение растительного кристаллического диоксида кремния после емкостной плазменной обработки в полиэтилен в количестве 1% приводит к увеличению прочности композиции на 33%, а введение того же наполнителя в количестве 0,5% в полиуретан – на 21%. В работе [6] авторы показали, что добавление аэросила к полиэтилену снижает его показатель текучести расплава (ПТР). В этой связи, работы направленные на изучение композиций полимеров с диоксидом кремния представляют значительный интерес с целью возможности регулирования прочностных и технологических (ПТР, температура плавления, усадка) свойств материалов.

В представленной работе были исследованы композиции на основе порошкообразного полиэтилена марки LLDPE M3204RUP и наноразмерные порошки диоксида кремния, синтезированные в Институте теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук (табл), которые вводились в полимер в количестве до 20%.

Таблица – Марки наноразмерных порошков диоксида кремния

Марка SiO ₂	Средний размер частиц, нм
T-50	50
T-80	36
T-110	25

В работе нам хотелось изучить возможность введения наполнителя в достаточно большом процентном соотношении. Предполагая возможные технологические сложности, связанные со значительным увеличением вязкости или абразивным износом оборудования, нами было принято решение применить технологию прессования для получения экспериментальных образцов. Однако данный способ имеет сложности с гомогенизацией получаемых композиций и требует, чтобы смеси были подготовлены до стадии прессования соответствующим образом. С этой целью полимер был выбран в порошкообразном виде и механически смешивался с порошком диоксида кремния перед прессованием.

В ходе исследований было установлено, что все исследованные марки наноразмерных порошков диоксида кремния снижают ПТР полимерных композиций (рисунок 1). Зависимость ПТР от концентрации диоксида кремния для исследованных марок носит линейный характер и при введении наполнителя в количестве 20% ПТР снижается с 4 г/10 мин до значений в 1,5–2,0 г/10 мин. Полученные результаты свидетельствуют о возможности переработки материала методом экструзии при содержании наполнителя диоксида кремния не более 20%.

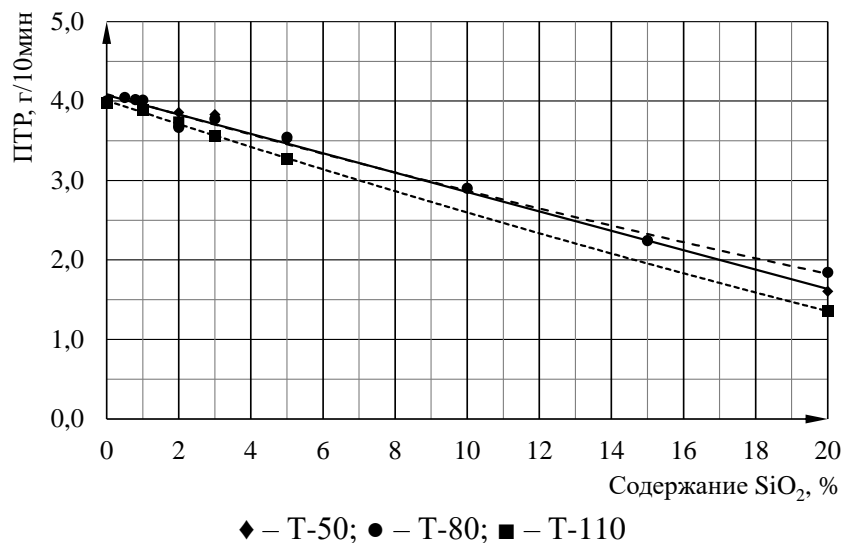


Рисунок 1 – ПТР композиций полиэтилена, в зависимости от марки и содержания диоксида кремния

В результате определения прочности (рисунок 2) и относительного удлинения при разрыве исследованных композиций можно отметить следующее. При введении 10% диоксида кремния марки Т-80 и 20% марки Т-50 у исследованных композиций достигается увеличение прочности при разрыве на 44%, при этом падает относительное удлинение более чем на 80%. Что свидетельствует о значительной потере пластических свойств материала. Вместе с этим происходит и увеличение модуля упругости на 48%.

Твердость композиций при наполнении диоксидом кремния возрастает с 54,5 ед. по шкале Шор D, до 59,0 для марки диоксида кремния Т-50 в количестве 20%. При наполнении полиэтилена исследованными марками диоксида кремния в количествах до 2% твердость композиций не изменяется, а ее колебания остаются в пределах погрешности измерения.

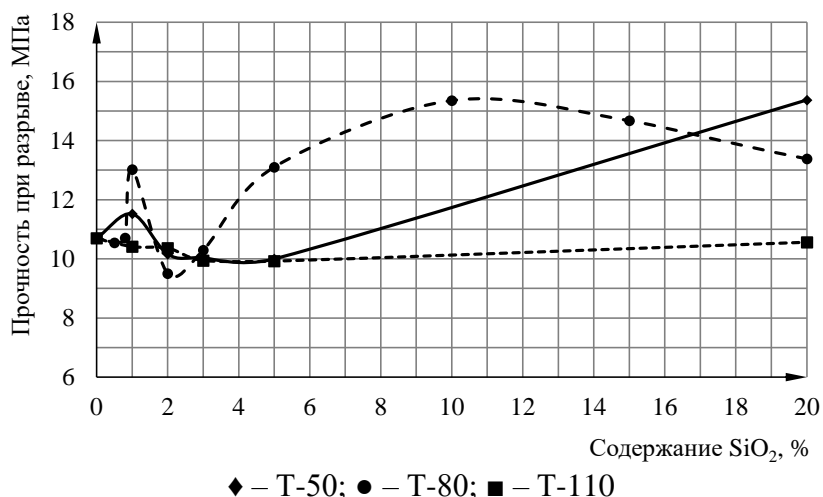


Рисунок 2 – Прочность при разрыве композиций полиэтилена, в зависимости от марки и содержания диоксида кремния

При исследовании зависимости технологической усадки от дисперсности и массового содержания диоксида кремния, которая увеличивалась с увеличением содержания SiO₂ марок Т-50 и Т-110 в количестве до 3%, и из рентгеноструктурного анализа образцов с содержанием 2, 3 и 10% диоксида кремния, установлено влияние данного наполнителя на морфологический состав композиций. Так при введении небольших количеств, до 3%, наноразмерного диоксида кремния происходит незначительное увеличение степени кристалличности, а размер кристаллической фазы уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства наполненных полимерных композиций на основе полиэтилена и плазмообработанного диоксида кремния / Фарвазева А. А., Сугоняко Д. В., Хынг Нгуен Зуй, Нгия Нго Хонг, Зенитова Л. А. // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, №8. – С. 53–57.
2. Концентраты антиблокирующих добавок БАСКО™ ПФ0015, комбинированные концентраты антиблокирующих и скользящих добавок ПФ0016 и ПФ0017 [Электронный ресурс]. – 2015. – URL:: <http://bars2.com/wp-content/uploads/%D0%90%D0%BD%D1%82%D0%B8%D0%B1%D0%BB%D0%BE%D0%BA.pdf> (дата обращения: 19.10.2021).
3. Dependence of physical properties of linear low-density polyethylene on the silicon dioxide filler size. / М.М. El-Tonsy, I.M. Fouda, А.Н. Oraby, R.M. Felfel, М.І. El-Henawey // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2014. – V. 29(6).
4. Изменение свойств гетероцепных полимеров при обработке исходных гранул коллоидными растворами диоксида кремния /

А.Ф. Мануленко, Н. Р. Прокопчук, А. В. Евсей, Е. М. Курило // Труды Белорус. Гос. технол. ун-та. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2008 – Т. 1. – № 4. – С. 79–81.

5. Нгуен Зуи Хынг. Полимерные композиционные материалы, наполненные диоксидом кремния растительного происхождения: диссертация кандидата технических наук: 05.17.06 / Нгуен Зуи Хынг. – ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2019. – 23 с.

6. Каримов И. А. Изучение комплекса свойств короноэлектретов на основе композиций полиэтилена с аэросилом. / Каримов И. А., Галиханов М. Ф. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – С. 127–130.

УДК 669.1

Н.И. Мороз, асп.; Н.Г. Валько, канд. физ.-мат. наук, доц.
(ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно)

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ

В настоящее время, несмотря на продолжительную историю непрерывного улучшения свойств электротехнических сталей, дальнейшее развитие способов их модификации до сих пор остается интересной сферой промышленных и прикладных научных исследований. Существующие теории формирования текстуры в сталях достаточно спорны [1, 2], поскольку отсутствуют количественные модели процессов, протекающих в материале. Поэтому актуальным является исследование влияния различных воздействий, в частности термической обработки, на структуру и свойства электротехнических сталей, для выявления закономерностей и зависимостей, которые могли бы помочь производителям избежать дорогостоящих испытаний в производственных условиях для оптимизации технологии и получения необходимых результатов [3].

В работе представлены результаты исследования влияния термической обработки на структуру и свойства электротехнической стали, используемой при изготовлении сердечников трансформаторов тока.

Объектами исследования служили образцы электротехнической стали марки 27JGSD090.

Целью работы было изучение влияния термической обработки в интервале температур от 25 °С до 800°С без последующей закалки на структуру и свойства электротехнической стали, применяемой при

производстве сердечников трансформаторов тока.

Для исследования структуры и свойств использовались образцы электротехнической стали марки 27JGSD090, толщиной 0,23 мм, размером 20 x 30 мм. Термическая обработка производилась в электрической печи SNOL, снабженной микроконтроллером omron E5CC. Скорость нагрева в печи составляет 10 °С/ч.

Термическая обработка в печи происходила следующим образом, образцы электротехнической стали помещали в печь, имеющую постоянную заданную температуру: 25 °С, 200 °С, 400 °С, 600 °С. Образцы нагревались до заданной температуры и выдерживались в печи при заданной температуре в течение 20 мин.

Общая продолжительность нагрева, т. е. общее время $t_{\text{общ}}$ пребывания образцов в нагревающей среде, состояло из времени $t_{\text{н}}$ нагрева до заданной температуры и времени $t_{\text{в}}$ выдержки при этой температуре:

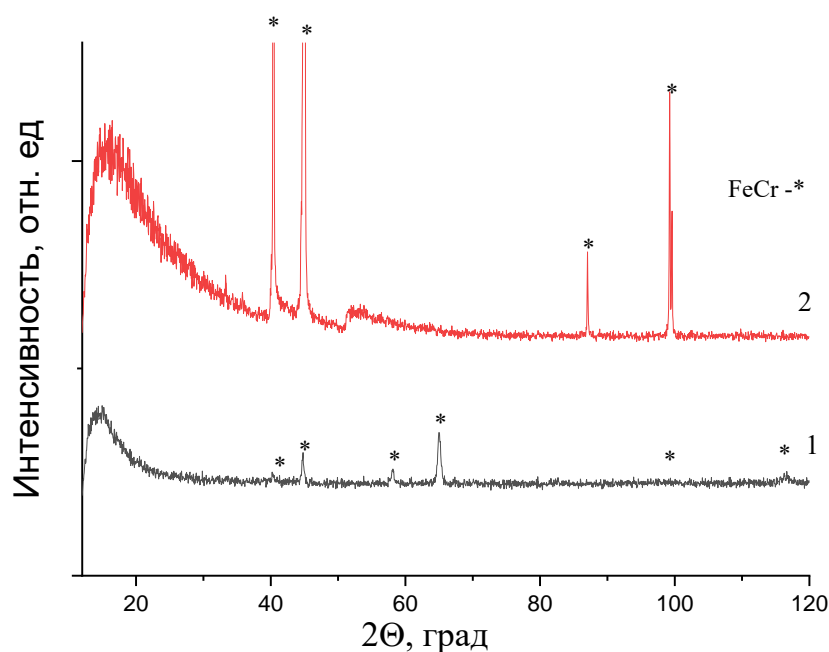
$$t_{\text{общ}} = t_{\text{н}} + t_{\text{в}}$$

Охлаждение образцов проходило на воздухе при температуре воздуха 25 °С.

Для оценки влияния термической обработки на структуру электротехнических сталей методом рентгеноструктурного анализа были проведены экспериментальные исследования фазового состава, степени аморфности и размеров областей когерентного рассеяния до и после термической обработки. Исследования проводились на дифрактометре ДРОН 3М в $\text{CuK}\alpha$ излучении. На дифрактограммах видно, что после термической обработки положение основных рефлексов не изменилось, что указывает на то, что термическая обработка в заданном интервале температур от 25°С до 800°С не приводит к изменению структурно- фазового состояния.

Однако, стоит отметить, что интенсивность рефлексов значительно выросла, а сами рефлексы стали значительно уже, что свидетельствует об уменьшении плотности дислокаций в сталях марки 27JGSD090 вследствие термической обработки. Сравнивая участки дифрактограмм до и после термической обработки видно перераспределение интенсивностей рефлексов стали. Так преимущественная ориентация образцов до термической обработки вдоль кристаллографического направления (111), а после воздействия – (100). Изменение преимущественно ориентации стали вследствие термической обработки может привести к возможному изменению магнитных и электрических свойств электротехнических сталей, что в свою очередь позволяет значительно уменьшить сечение магнитопровода за счет большой допустимой магнитной индукции, а также диаметр витков

обмотки, массу и габаритные размеры трансформаторов [3].



**Рисунок 1 – Результаты рентгенографического исследования электротехнической анизотропной стали марки 27JGSD090
1 – до термической обработки; 2 – после термической обработки**

Таким образом, приведенные результаты исследования влияния термической обработки в интервале температур от 25° С до 800° С без последующей закалки на структуру и свойства электротехнической стали марки 27JGSD090 показали что интенсивность рефлексов значительно выросла, а сами рефлексы стали значительно уже, что свидетельствует об уменьшении плотности дислокаций в стали 27JGSD090 вследствие термической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xia Z. Developments in the production of grain-oriented electrical steel / Z. Xia, Y. Kang, Q. Wang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2008. P. 307–314.
2. Günther K. Recent Technology Developments in the Production of Grainoriented Electrical Steel / K. Günther, G. Abbruzzese, S. Fortunati, G. Ligi // Steel research int. 2005. V. 76. № 6. P. 413–421.
3. Воробьев Г. М., Гречный Я. В., Котова Л. И. Влияние степени совершенства текстуры и величины зерна на магнитные и электрические свойства трансформаторной стали. Сталь, 1965, № 1, с. 67–71.

Н.Г. Валько, канд. физ.-мат. наук, доц.;
Д.И. Богдевич, магистрант
(ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно);
А.В. Касперович, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПКМ
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛКИДНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Анализ ситуации на мировом рынке указывает на рост производства и потребления реакционноотверждаемых лакокрасочных материалов (ЛКМ). Одним из перспективных направлений современной науки является модификация ЛКМ различного назначения УФ-излучением. Способ отверждения покрытий УФ-излучением получил промышленное развитие в конце 60-х годов прошлого века и в настоящее время считается одним из наиболее перспективных, благодаря ряду неоспоримых достоинств: относительно высокой производительности, малым затратам энергии, несложности технологического оборудования [1].

В работе представлены результаты исследования влияния ультрафиолетового излучения на коррозионную стойкость покрытий на основе алкидных лакокрасочных материалов.

Коррозионная стойкость покрытий исследовалась методом ускоренных испытаний посредством получения полярографических кривых в насыщенном растворе хлорида натрия. Регистрацию поляризационных кривых осуществляли с помощью полярографа ПУ-1 (Гомель, Беларусь), сопряженного с интерфейсным блоком Графит-2, при скорости развертки 10 мВ/с [2].

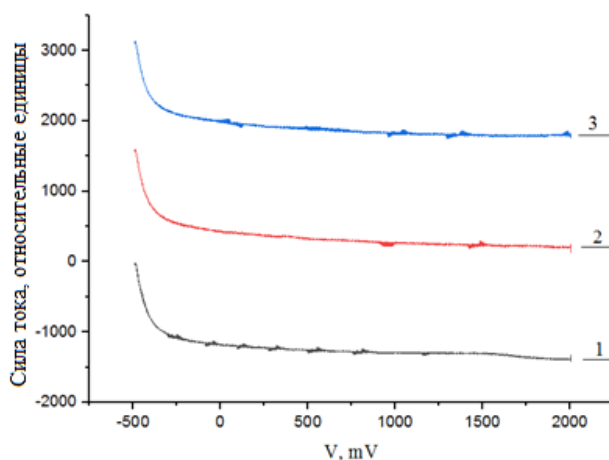
Величину потенциала покрытия измеряли посредством измерения разности потенциалов между рабочим электродом (РЭ) и электродом сравнения (ЭС). В качестве ЭС использовали хлорсерябряный (Х.С.Э) ЭВЛ-4. Х.С.Э. был помещен в электролитический ключ 1Е5.184.307, заполненный насыщенным раствором хлористого калия, который подвешивался к обратной стороне РЭ. ЭДС цепи, составленной из стандартного водородного потенциала и ЭС Х.С.Э. равно 0,199 В при 25°C.

Полярографические кривые регистрировались через 20 мин коррозионных испытаний.

Результаты полярографических исследований, покрытий отвержденных при воздействии УФ-излучением в течение 15 и 60 мин, показали, что коррозионная стойкость покрытий на основе алкидных ла-

лакокрасочных материалов зависит от времени отверждения УФ-излучением. Так, при нормальных условиях потенциал разложения покрытия равен $-88,12$ мВ, а при воздействии УФ-излучением в течение 60 мин равен $1049,75$ мВ. Следовательно, потенциал разложения смещается в электроположительную область при отверждении УФ-излучением.

На рисунок 1 приведены полярографические кривые, характеризующие процесс коррозионного разрушения покрытий на основе алкидных лакокрасочных материалов, отвержденных при нормальных условиях и при воздействии УФ-излучением в течение 15 и 60 мин после 20 мин коррозионных испытаний в растворе NaCl.



- 1 – образец, отвержденный при нормальных условиях;
- 2 – образец, отвержденный при воздействии УФ-излучением 15 мин;
- 3 – образец, отвержденный при воздействии УФ-излучением 60 мин

Рисунок 1 – Полярографические кривые от алкидных лакокрасочных покрытий, отвержденных при нормальных условиях и при воздействии УФ-излучения в течение 20 мин

По расположению кривых видно, что для покрытий, отвержденных при нормальных условиях минимум кривой смещен в электроположительную область в сравнении с полярографической кривой от покрытия, отвержденного при воздействии УФ-излучения в течение 60 мин. При этом, значение силы тока при заданном приложенном напряжении заметно ниже. Эти особенности кривых анодного растворения указывают на увеличение коррозионной стойкости покрытий, отвержденных при воздействии УФ-излучения.

Таким образом, результаты полярографических исследований покрытий на основе алкидных лакокрасочных материалов, отвержденных при нормальных условиях, и при воздействии УФ-излучения показали, что коррозионная стойкость покрытий зависит от режимов

отверждения. Обнаружено, что потенциал разложения покрытий при увеличении времени воздействия УФ-излучением увеличивается. Так в частности, потенциал разложения покрытия, отвержденного при нормальных условиях – 88,12 мВ, а потенциал разложения покрытия, отвержденного при воздействии УФ-излучения в течение 60 мин составляет 1049,75 мВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин О.Е. Полимерные покрытия УФ-отверждения: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во «СПбГУКиТ», 2012. – 47 с.
2. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии: учеб. пособие. – Москва: Изд-во «Физико-математическая литература», 2002. – 335 с.

УДК 620.173.2

А.Г. Любимов, канд. техн. наук, доц.;
А.Л. Наркевич, канд. техн. наук, доц.;
Л.А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.;
А.Ф. Петрушеня, канд. техн. наук, доц.;
О.М. Касперович, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
В.А. Гордиевич, инж. (ООО «Риона», г. Каменец)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ АУКСЕТИКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АДДИТИВНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ, ПРИ СЖАТИИ

Ауксетика (от греческого «auxetos» – «разбухающий») - материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона [1]. Бурный рост исследований в области ауксетиков можно связывать как с потребностью в материалах с особыми свойствами, так и с все большим внедрением в промышленное производство аддитивных технологий, позволяют получать различные ячеистые материалы требуемой структуры. Анализ литературных источников показал разнообразие конфигураций элементарных ячеек ауксетических структур, а также перспективность ауксетиков на базе нескольких типов ячеек и с градиентные структуры на базе одного типа ячеек [2–8].

В данной работе рассмотрены ауксетические материалы с регулярной структурой, полученные аддитивным технологическим процессом экструзии термопластичных материалов. Интерес представляет изучение поведения ауксетиков при сжатии - как типичный вид деформирования в изделиях, предназначенных, например, для поглощения ударных нагрузок.

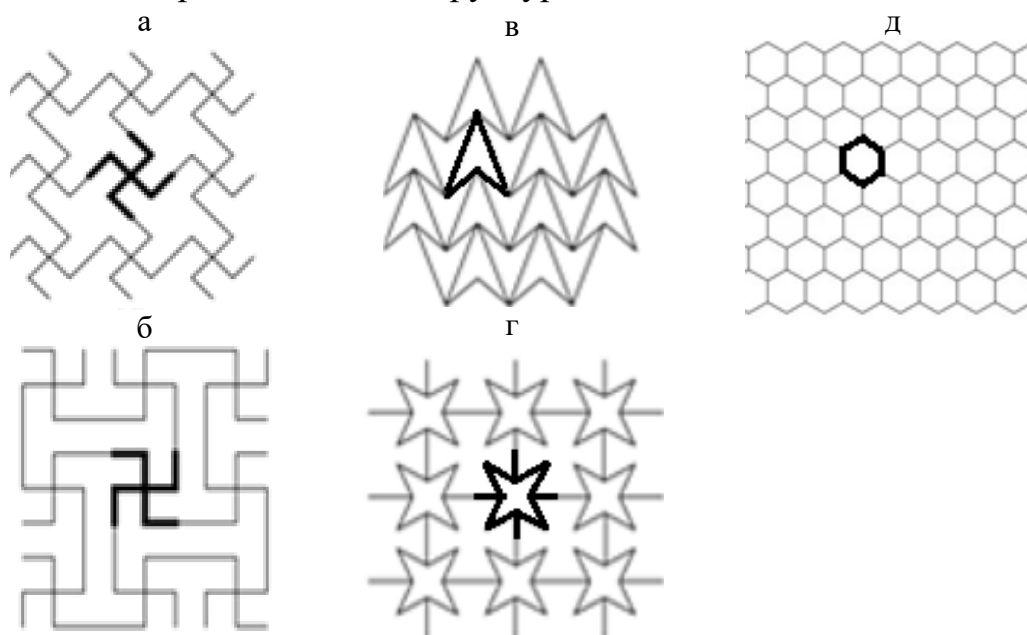
Цель работы – выявить влияние типа ауксетической структуры и ее параметров на коэффициент Пуассона путем испытания на сжатие.

В качестве базовых структур на начальном этапе исследования поведения ауксетических материалов выбраны структуры, представленных на рис. 1; элементарная ячейка – выделена. Гексагональная сотовая структура выбрана для сравнения.

Для исследований в данной работе работе варьировали следующие параметры:

– материал для изготовления ячеистых материалов (полилактид, ПЛА, печать на принтере Creality Ender 3 Pro; акрилонитрил стирол акрилат, АСА, печать на принтере Fortuc 450МС);

– плотность заполнения стенками ячеек объема образца (0,12; 0,18; 0,25); при этом толщина стенки ячейки и количество элементарных ячеек в образце для всех структур – одинаковы.



а – с симметрией пар ячеек; б – регулярная с поворотом ячейки на 45°);
в – «наконечник стрелы»; г - «звезда»; д – гексагональная сотовая структура

Рисунок 1 – Хиральные базовые структуры

Проектирование ауксетических структур производили в программе автоматизированного проектирования, которая позволяет задавать геометрические параметры ячеек через переменные и создавать на основе одной ячейки массивы и трехмерные модели. На основании предельных значений испытательной машины (MTS Criterion 43) и ее оснащения спроектированы образцы для испытания. Модель структуры подготавливали к печати в соответствующем программном обеспечении.

Для качественного анализа поведения ауксетических структур под сжимающей нагрузкой также проводили виртуальное нагружение (моделирование) в программном обеспечении, предназначенном для инженерного анализа и численного моделирования методом конечных элементов.

По перемещениям периферийных точек, лежащих практически на взаимоперпендикулярных осях образца вычисляли коэффициент Пуассона.

При испытании ауксетиков на сжатие абсолютную деформацию образца в продольном направлении фиксировали по показаниям перемещения траверсы, а абсолютную деформацию в поперечном направлении определяли по сумме фиксируемых показаний цифровых индикаторов, жестко закрепленных на штативах; инденторы цифровых индикаторов, оснащенные специальными насадками соприкасались с боковыми поверхностями образца. В процессе нагружения строили автоматическом режиме диаграмму деформирования до наступления предельного состояния образца. На начальном линейном участке фиксировали соответствующие значения для определения коэффициента Пуассона.

Для хиральных структур при деформировании характерны повороты стен ячеек относительно узла-крестовины. Все симметричные структуры деформировались симметрично, а структура с поворотом ячеек – проявляла сдвиговые деформации. Для «наконечника стрелы» наблюдали изгиб вертикальных стенок, а для сотовой структуры – распрямление наклонных стенок.

На рисунке 2 представлены реальное и смоделированное поведение исследованных ячеистых структур (показаны половины образцов).



Рисунок 2 – Поведение образцов при испытании в области пропорционального деформирования и моделей при виртуальном нагружении

После достижения определенных уровней нагрузки для структур «наконечник стрелы» и «звезда» характерным была потеря устойчивости вертикальных стенок (рисунок 3, а). Происходили одновременно два явления: общая потеря устойчивости образца и «закрытие» (полная деформация ячейки до соприкосновения стенок между собой) последовательно каждого из рядов ячеистой структуры. На рисунке 3, б видим, пример того, как последовательно «закрылись» все ряды, кроме одного. На диаграмме деформирования этот процесс отражался своеобразными падениями и подъемами.

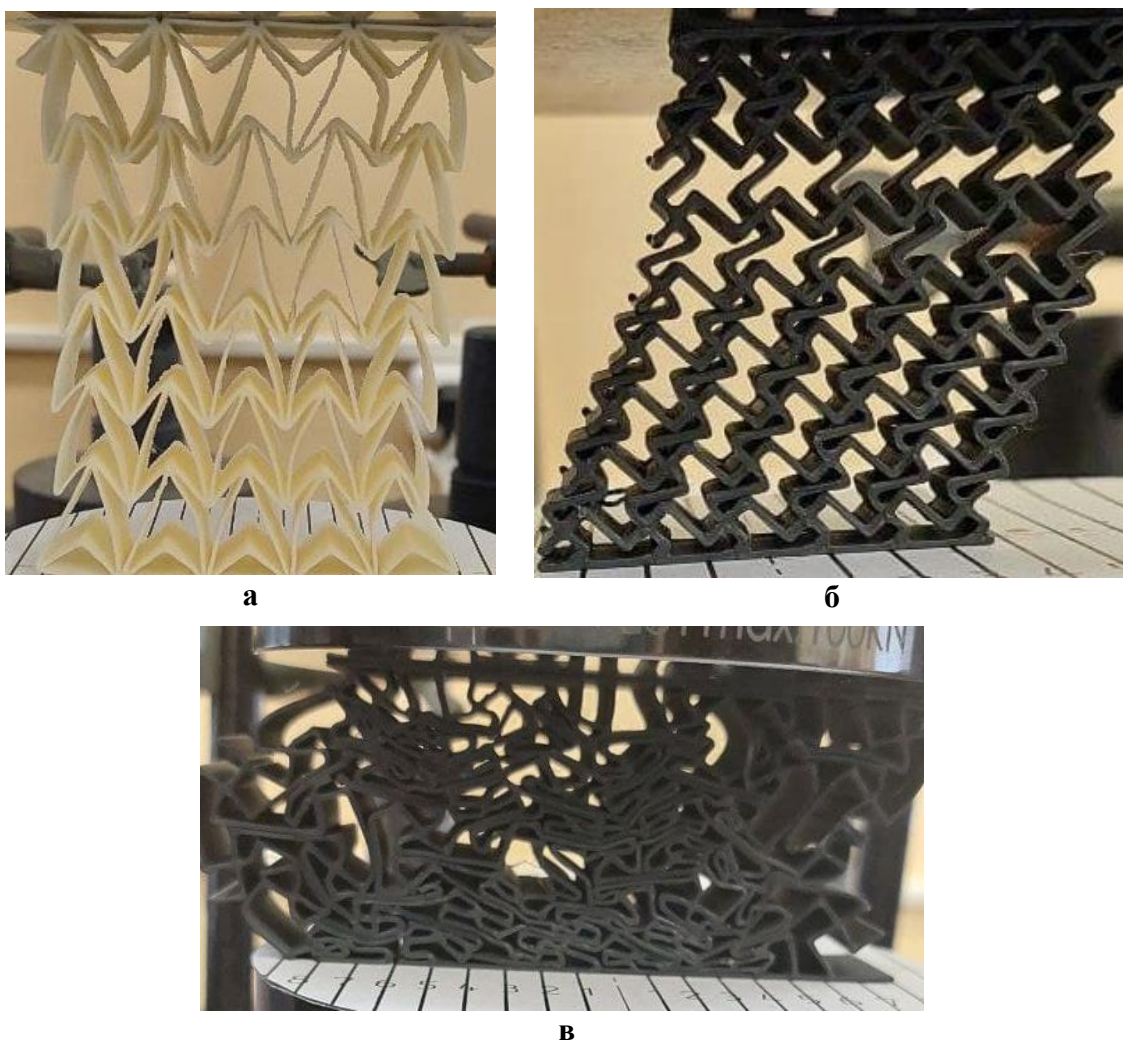


Рисунок 3 – Поведение ауксетических структур после достижения предела пропорциональности

После «закрытия» всех рядов наблюдали сжатие уплотненной структуры (рисунок 3, в), а на диаграмме деформирования это проявлялось резким возрастанием нагрузки, после чего нагружение прекращали. Для звездной структуры так же, как и для гексагональной сотовой проявился положительный коэффициент Пуассона.

По результатам работы получены следующие выводы:

- природа полимерного материала для формирования ячеистой структуры может влиять на значения коэффициента Пуассона и поведение вне начального участка пропорционального деформирования;
- относительная плотность заполнения объема образца ячеистыми структурами влияет на значения коэффициента Пуассона;
- хиральные структуры и структура наконечник стрелы имеют отрицательные коэффициенты Пуассона – их рекомендуется использовать в качестве базовых структур для более детального изучения поведения ауксетиков;
- звездная структура проявляет положительное значение коэффициента Пуассона;
- моделирование адекватно описывает реальное поведение ячеистых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yanping Liu, Hong Hu A review on auxetic structures and polymeric materials //Scientific Research and Essays Vol. 5 (10), pp. 1052–1063, 18 May, 2010.
2. C. Huang, L. Chen, Negative Poisson's Ratio in Modern Functional Materials, *Adv. Mater.* (2016). <https://doi.org/10.1002/adma.201601363>.
3. H.M.A. Kolken, A.A. Zadpoor, Auxetic mechanical metamaterials, *RSC Adv.* (2017). <https://doi.org/10.1039/c6ra27333e>.
4. Z.G. Nicolaou, A.E. Motter, Mechanical metamaterials with negative compressibility transitions, *Nat. Mater.* (2012). <https://doi.org/10.1038/nmat3331>.
5. K.E. Evans, M.A. Nkansah, I.J. Hutchinson, S.C. Rogers, Molecular network design, *Nature.* (1991). <https://doi.org/10.1038/353124a0>.
6. T.C. Lim, Functionally graded beam for attaining poisson-curving, *J. Mater. Sci. Lett.* (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1021688009461>.
7. Y. Hou, R. Neville, F. Scarpa, C. Remillat, B. Gu, M. Ruzzene, Graded conventional-auxetic Kirigami sandwich structures: Flatwise compression and edgewise loading, *Compos. Part B Eng.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.084>.
8. C. Lira, F. Scarpa, R. Rajasekaran, A gradient cellular core for aeroengine fan blades based on auxetic configurations, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* (2011). <https://doi.org/10.1177/1045389X11414226>.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДИЦИНСКОГО ШОВНОГО МАТЕРИАЛА С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Медицинский шовный материал – это хирургические нити, предназначенные для различных хирургических случаев. От их качества зависит скорость заживления раны и выздоровление пациента.

В настоящее время существует множество разновидностей медицинских шовных материалов и их перечень продолжает расширяться по мере развития науки, техники и производства.

Проанализировав современную научную литературу установили, что патогенная микрофлора способна выжить в присутствии антибиотиков в количествах до 100 раз больших, чем минимальная подавляющая концентрация. Это связано с образованием биопленки микроорганизмов на имплантатах, шовном материале.

Как показала хирургическая практика, введение только антибиотиков не приводит к достаточному эффекту, поэтому рациональным способом борьбы с биопленками, возникающими на шовном материале, является обработка данного материала различными антимикробными соединениями, которые внутри раны воздействуют на микроорганизмы.

К веществам, которые могут найти применение в качестве пропиток шовного материала предъявляется ряд требований: во-первых, они должны быть гипоаллергенными, во-вторых – обладать высокой эффективностью подавления роста микроорганизмов и высвобождения активной субстанции, в-третьих – иметь не высокую себестоимость.

В качестве антибактериального покрытия, в настоящее время, используются следующие компоненты: антибиотики фторхинолоновой группы, триклозан (синтетическое органическое соединение, антибактериальный и противогрибковый агент широкого спектра действия), хлоргексидин биглюконат (эффективен в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, простейших, вирусов, грибов), протеолитические ферменты, гемостатики, цитостатики, местные анестетики и др. С помощью данных веществ снижается баксеменение (рост, развитие возбудителя) и, как следствие, острые воспалительные реакции.

В данном исследовании перед нами стояла задача определить

антимикробную активность образцов шовного материала с различными антибактериальными пропитками и без них. Антимикробными агентами являлись триклозан и хлоргексидин биглюконат.

Для оценки антимикробных свойств шовного материала в качестве тест-культур использовали санитарно-показательные бактерии из коллекции кафедры биотехнологии: *Escherihia coli* ATCC 8739, *Pseudomonas aeruginosa* В-126, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Bacillus subtilis* 168.

Антимикробную активность шовного материала устанавливали до и после экспозиции *in vitro* в стерильной дистиллированной воде (ГОСТ 6709-72) при температуре 37°C, модуль ванны составлял не менее 30:1. Время экспозиции шовных материалов *in vitro* соответственно 0, 1, 3, 5, 7, 14 суток. Исходные пробы в виде отрезков шовного материала длиной 15-20 мм укладывали на засеянный тест-культурой питательный агар (сразу после извлечения из воды) и инкубировали при температуре 37°C 24 ч.

В ходе эксперимента было установлено, что в нулевой точке образцы, пропитанные хлоргексидином биглюконатом, не образуют зон задержки роста микроорганизмов, но рост тест-культур в месте контакта образца с поверхностью среды – отсутствует. При дальнейшем высеве после выдержки заданного времени экспозиции рост тест-культур отмечен и под образцами (в месте контакта образца с поверхностью среды).

Образец, пропитанный триклозаном, в ходе эксперимента, проявил антимикробную активность в отношении трех тест-культур *Escherihia coli* ATCC 8739, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Bacillus subtilis* 168, по отношению к *Pseudomonas aeruginosa* В-126 образец оказался нейтральным.

В ходе исследования было установлено, что образец с антибактериальным покрытием триклозан не теряет антибактериальных свойств на протяжении всего времени экспозиции в отношении тест-культур *Escherihia coli* ATCC 8739, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Bacillus subtilis* 168, в то время как образцы, пропитанные хлоргексидином биглюконатом, не проявили никаких антибактериальных свойств, но и не подверглись биообрастанию.

А.А. Климович, магистрант;
О.С. Игнатовец, канд. биол. наук, доц. (БГТУ, Минск)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИИ НА ВЫХОД ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ЦВЕТКОВ ПУПАВКИ БЛАГОРОДНОЙ (*CHAMAEMELUM NOBILE L.*)

Chamaemelum nobile L., так называемая пупавка благородная или римская ромашка, - многолетнее растение семейства сложноцветные, Астровые. Она произрастает в Юго-Западной Европе (Франция, Испания и Португалия), но встречается во всей Европе, Северной Африке и Юго-Западной Азии [1].

Ромашка римская достигает высоты от 15 до 30 см и обычно цветет с июня по сентябрь. В результате размножения некоторые из трубчатых цветков, присутствующих у дикого растения, стали лигулированными, и эта «двойная» или «полумахровая» головка цветка образует коммерческое лекарственное средство [1].

Цветки римской ромашки содержат флавоноиды в основном в гликозидной форме, такие как: антемозид, космосиозид, апиин и хамамелозид, лютеолин 7-О-β-D-глюкоза, кверцетин 3-О-α-L-рамнозид и кемпферол. Свободные агликоны обнаруживались только в поврежденных цветках после высыхания [1].

При получении лекарственных форм на основе лекарственных растительных средств одним из основных этапов является предварительное извлечение биологически активных веществ методом экстракции водой или органическими растворителями с целью перехода целевых компонентов из лекарственных растительных средств в растворитель. Эффективность процесса извлечения биологически активных веществ из природного сырья зависит от выбора условий экстракции.

Цель работы – изучение влияния различных параметров процесса экстракции на выход флавоноидов из цветков пупавки благородной.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования являлись высушенные цветки ромашки римской ($w = 9,52\%$).

Для изучения влияния концентрации спирта, температуры и продолжительности процесса экстракции на степень извлечения флавоноидов из цветков ромашки римской и определения оптимальных значений данных параметров проводили серии экспериментов с варьированием указанных факторов. При изучении влияния первого параметра (концентрации этилового спирта) экстракцию проводили по методике, приведенной в работе [2] для традиционной экстракции (тем-

пература – 50 °С, продолжительность – 60 мин, соотношение массы сырья к объему экстрагента – 1:20). В каждой последующей серии экстрагирование сырья проводили при оптимальном значении изучаемого параметра.

Определение суммарного содержания флавоноидов в извлечениях проводили спектрофотометрическим методом, основанном на реакции комплексообразования флавоноидов с хлоридом алюминия. Для этого в колбу объемом 5 мл помещали 0,4 мл экстракта, добавляли 0,4 мл 1 %-ного раствора алюминия хлорида в 96 %-ном этиловом спирте и 0,1 мл 33 %-ного раствора уксусной кислоты. Объем раствора доводили до метки 96 %-ным этиловым спиртом и оставляли на 20 мин в темном месте. Оптическую плотность полученного раствора измеряли при длине волны 411 нм и толщине слоя 10 мм (в контрольной пробе раствор алюминия хлорида был заменен 96 %-ным этиловым спиртом).

В качестве стандартного образца (СО) использовали рутин. Для приготовления раствора рутина в мерную колбу вместимостью 100 мл помещали 0,05 г высушенного при температуре 130°С рутина и растворяли его в 80 мл 96 %-ного этилового спирта при нагревании на водяной бане. Далее раствор охлаждали и доводили объем до 100 мл этим же растворителем. Затем измеряли оптическую плотность комплекса раствора рутина с хлоридом алюминия, приготовленного аналогично испытуемому раствору. Содержание суммы флавоноидов (X) на абсолютно сухое сырье рассчитывали по формуле [3]:

$$X = \frac{A_x C_{ст} V_э 1000}{A_{ст} m(1 - W) V_x 100}$$

где A_x и $A_{ст}$ – оптическая плотность испытуемого раствора и раствора СО рутина соответственно; m – масса навески, г; $C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора рутина, %; $V_э$ и V_0 – общий и исследуемый объем экстракта соответственно, мл; W – влажность растительного сырья, %; 1000 – перевод граммов в миллиграммы; 100 – перевод из процентной концентрации в мг-экв/г.

Изучено влияние концентрации этилового спирта, температуры и времени экстракции на выход флавоноидов из цветков ромашки римской. Результаты представлены в таблице. Для экстракции применяли 30, 50 и 70 %-ные водные растворы этилового спирта. На следующем этапе экстракцию сырья проводили 50 %-ным этиловым спиртом в течение 60 мин, соотношение сырье:экстрагент составляло 1 : 20. Температуру изменяли при 37, 50 и 70°С. Далее экстракцию проводили 50 %-ным этиловым спиртом в течение 30 и 60 мин при температуре 70 °С. Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица – Результаты влияния параметров экстракции на выход флавоноидов из цветков римской ромашки

Концентрация этанола, %	Содержание флавоноидов, мг-экв рутина/г абсолютно сухого сырья	Температура, °С	Содержание флавоноидов, мг-экв рутина/г абсолютно сухого сырья	Время, мин	Содержание флавоноидов, мг-экв рутина/г абсолютно сухого сырья
30	7,26	37	34,27	30	48,05
50	37,45	50	41,12	60	45,68
70	14,02	70	45,68	-	-

Из таблицы видно, что при экстрагировании цветков ромашки римской 50%-ным этиловым спиртом достигается наиболее высокий выход флавоноидов. Поэтому на следующих этапах исследования использовали концентрацию спирта 50 %.

При увеличении концентрации этилового спирта от 50 до 70 % выход флавоноидов снижался в 2 раза. Это можно объяснить тем, что большинство флавоноидов в цветках ромашки римской содержатся в виде гликозидов, которые, в отличие от агликонов, лучше растворяются в водно-спиртовых растворах.

С ростом температуры выход флавоноидов увеличивался и достигал максимума при 70 °С. При этом, выход флавоноидов, при изменении температуры от 50 °С до 70 °С, изменялся незначительно. При более длительной экстракции (60 мин) выход флавоноидов незначительно уменьшался.

Таким образом, изучено влияние параметров экстракции (концентрации этилового спирта, температуры, продолжительности) на степень извлечения флавоноидов из цветков ромашки римской. Установлено, что максимальный выход целевых компонентов достигается при следующих параметрах процесса экстракции: экстрагент – 50 %-ный этиловый спирт, температура – 70°С, продолжительность – 30 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Assessment report on *Chamaemelum nobile* (L.) All., flos / Dezső Csupor // European Medicines Agency, HMPC, 2010.
2. Адамцевич Н. Ю. Влияние параметров экстракции на выход флавоноидов из листьев воробейника лекарственного (*Lithospermum officinale* L.) / Н. Ю. Адамцевич, В. С. Болтовский, В. В. Титок // Вести Нац. академии наук Беларуси. Серия биол. наук. – 2020. Т. 65, № 4. С. 402–244 .
3. Страх Я. Л. Изучение содержания фенольных соединений и флавоноидов различных популяций морошки приземистой *Rubus Chamaemorus* L. / Я.Л. Страх, О.С. Игнатовец // Вестник Фонда фундаментальных исследований – 2020, № 4, С. 69–78.

УДК 615.322:581.19:547.972.2

В.Н. Леонтьев, канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой биотехнологии;

Н.Ю. Адамцевич, ассист.;

О.С. Игнатовец, канд. биол. наук, доц.;

Е.В. Феськова, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.;

Ю.Г. Чернецкая, канд. фарм. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ РАНОЗАЖИВЛЯЮЩЕГО СРЕДСТВА

Для рынка лекарственных трав и сборов Республики Беларусь характерна стабильность, однако его доля в общем объеме рынка фармпрепаратов на сегодняшний день скромна (около 2%). В странах же Евросоюза аналогичная продукция занимает примерно 10% от общего объема лекарственного рынка. Оценивая современные тенденции на международном рынке фитопрепаратов полагают, что он представляет весьма перспективный сегмент для развития. В настоящее время интерес к фитопрепаратам проявляет целый ряд фармацевтических компаний. С точки зрения сырьевой растительной базы, наиболее перспективными из стран ближнего зарубежья является южно-восточный регион. В последние годы в Республике Узбекистан реализуются последовательные реформы в области охраны лекарственных растений, рационального использования природных ресурсов, организации плантаций лекарственных растений и их переработки. Страна богата лекарственными растениями. Из более 4,3 тысяч видов растений местной флоры 750 считаются лекарственными, из них 112 видов зарегистрированы для применения в научной медицине, 70 из которых активно используются в фармацевтической промышленности. Высокий уровень ультрафиолетового облучения в стране дает возможность растениям накапливать высокое содержание флавоноидов и определяет их высокий потенциал для фармацевтической промышленности. В связи с этим, актуальными являются исследования, направленные на поиск лекарственных растений зарубежного производства, которые являются перспективными для разработки фитопрепаратов с высокой биологической активностью.

Флавоноиды, принадлежащие к классу полифенольных соединений растительного происхождения, относятся к вторичным продуктам метаболизма растений. Клинические и лабораторные исследования выявили у флавоноидов антиоксидантные, кардиотропные, капилляропротективные, гепатопротекторные, противогипоксические и другие свойства. Природные флавоноиды не проявляют токсического действия, не являются кумулятивными и в больших дозах обычно не

вызывают каких-либо побочных отрицательных эффектов. Перспективность использования флавоноидов в современной медицине подтверждается многочисленными исследованиями *in vivo* и *in vitro*. Результаты по количественному и качественному анализу флавоноидов лекарственных растений присутствуют во многих научных работах. Активно выполняются исследования по изучению действия на организм человека богатых флавоноидами растительных экстрактов и отдельных представителей флавоноидов, предпринимаются разнообразные попытки усилить фармакологические свойства данных соединений путем химических модификаций или использования средств повышения их биодоступности. В настоящее время запатентовано разнообразное биологическое действие комплексов флавоноидов. В международных патентах встречаются сведения о способности флавоноидов интенсифицировать регенерацию нервных тканей, кожных покровов. В частности, отмечается, что комплекс флавоноидов в составе фисетина, изокверцитрина и кемпефола оказывает высокое ранозаживляющее действие [1].

Цель настоящей работы заключалась в поиске и отборе растений с высоким содержанием флавоноидов, в спектре которых присутствуют вышеуказанные химические соединения. По литературным данным нами были определены следующие объекты исследований: бессмертник песчаный (*Helichrysum arenarium* L.), шалфей мускатный (*Salvia sclarea* L.), душица обыкновенная (*Origanum vulgare* L.). Для определения оптимальных условий экстракции флавоноидов из исследуемых видов растительного сырья выполняли серии экспериментов с варьированием концентрации этилового спирта, температуры, отношения массы сырья к объему экстрагента, продолжительности экстракции и кратности. Экстракцию сырья осуществляли методом настаивания на водяной бане. Определение суммарного содержания флавоноидов в полученных экстрактах проводили спектрофотометрическим методом, основанном на реакции комплексообразования флавоноидов с хлоридом алюминия [2]. В качестве стандартного образца использовали рутин.

Как правило, для выделения флавоноидов из лекарственного растительного сырья проводят экстракцию растительного материала этиловым, метиловым спиртом или их водными растворами. При производстве фитопрепаратов в качестве экстрагента чаще используют этиловый спирт, который обладает такими преимуществами, как доступность и относительная дешевизна, бактериостатическое действие, инактивация ферментов. Поэтому в качестве экстрагента флавоноидов выбран этиловый спирт.

В таблице представлены результаты определения параметров экстракции, при которых достигался максимальный выход флавоноидов из цветков бессмертника песчаного, листьев шалфея мускатного и травы душицы обыкновенной. Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица – Параметры экстракции флавоноидов из лекарственного растительного сырья

Параметр	Растительное сырье		
	Цветки бессмертника песчаного	Листья шалфея мускатного	Трава душицы обыкновенной
Экстрагент	70 %-ный этиловый спирт	50 %-ный этиловый спирт	70 %-ный этиловый спирт
Красность	3	1	2
Температура, °С	65–70	65–70	65–70
Продолжительность, мин	35 (каждая порция)	60	40 (каждая порция)
Отношение массы сырья к объему экстрагента, г/мл	1 : 50 для первой порции, 1 : 25 для последующих	1 : 30	1 : 50 для первой порции, 1 : 25 для второй

При изучении влияния параметров (концентрации этилового спирта, температуры, отношения массы сырья к объему экстрагента, продолжительности, кратности) на степень извлечения флавоноидов из исследуемых видов растительного сырья установлено, что содержание данного класса биологически активных веществ в цветках бессмертника песчаного достигает 6 % от массы абсолютно сухого сырья (а.с.с.), в листьях шалфея мускатного – 1,5 % от массы а.с.с., в траве душицы обыкновенной – 5 % от массы а.с.с. На следующем этапе планируется идентификация флавоноидов в полученных экстрактах методом ВЭЖХ-МС.

Исследования проведены при поддержке БРФФИ

ЛИТЕРАТУРА

1. Stimulation of neuroregeneration by flavonoid glycosides [Электронный ресурс]. URL: www.google.com/patents/US20120087980 (дата обращения: 05.01.2022).
2. Куркина, А.В. Флавоноиды фармакопейных растений: монография / А.В. Куркина. Самара : ООО «Офорт», 2012. – 290 с.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА БИОЦЕНОЗА И СОСТОЯНИЯ АКТИВНОГО ИЛА ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ МАЛОЙ КАНАЛИЗАЦИИ

Для очистки сточных вод отдельно стоящих зданий и предприятий, небольших поселков, зон отдыха, фермерских хозяйств и т. п. применяются компактные установки заводского изготовления. Современные локальные сооружения биологической очистки сточных вод позволяют добиться практически полного удаления органических загрязнений [1].

Преимуществами компактных установок являются небольшая занимаемая площадь, возможность функционирования без первичного отстаивания, отсутствие неприятного запаха. Вместе с тем, они требуют постоянного обслуживания, характеризуются высоким расходом электроэнергии, чувствительны к залповым сбросам. Очистные сооружения малой канализации представляют собой сложные, трудноуправляемые биологические системы, работающие в неблагоприятном режиме постоянно изменяющегося состава сточных вод, резкого колебания расхода. Коэффициент часовой неравномерности поступления сточных вод на такие сооружения составляет 2, 5 [2].

Отмеченные обстоятельства неблагоприятны для протекания биологических процессов и обуславливают необходимость их систематического контроля, в частности, гидробиологического анализа активного ила.

Целью настоящей работы являлось установление особенностей состава биоценоза и состояния активного ила очистных сооружений малой канализации.

Объектами исследования являлись пробы активного ила, отобранные на трех очистных сооружениях: проба 1 – на малых очистных сооружениях коттеджа (производительность 1,2 м³/сут); проба 2 – на блочно-модульных очистных сооружениях гостиничного комплекса (производительность 8,0 м³/сут); проба 3 – на очистных сооружениях малого города (проектная производительность 900 м³/сут, реальный расход сточных вод составляет 2000–2500 м³/сут).

На всех сооружениях в качестве основы принята модифицированная технология университета Кейптауна (МУСТ), которая представляет собой последовательность анаэробной, двух аноксидных и

аэробной зон [3].

В таблице приведены основные показатели активного ила, на рис. 1 представлена динамика осаднения проб активного ила, на рис. 2 – распределение микроорганизмов активного ила каждой пробы по основным индикаторным группам [4–6].

Таблица – Основные показатели проб активного ила

	Номер пробы		
	1	2	3
Доза АИ по массе, г/дм ³	1,5	2,5	3,2
Доза АИ по объему, см ³ /дм ³	17	15	16
Иловый индекс, см ³ /г	110	61	50
Зольность АИ, %	16	23	33

Все три пробы являются хорошо оседающим илом с крупными, компактными хлопками. Доза ила по массе и его зольность возрастают от пробы 1 к пробе 3, поскольку доза ила по объему практически одинаковая для всех проб, иловый индекс выше для пробы 1 и уменьшается к пробе 3.

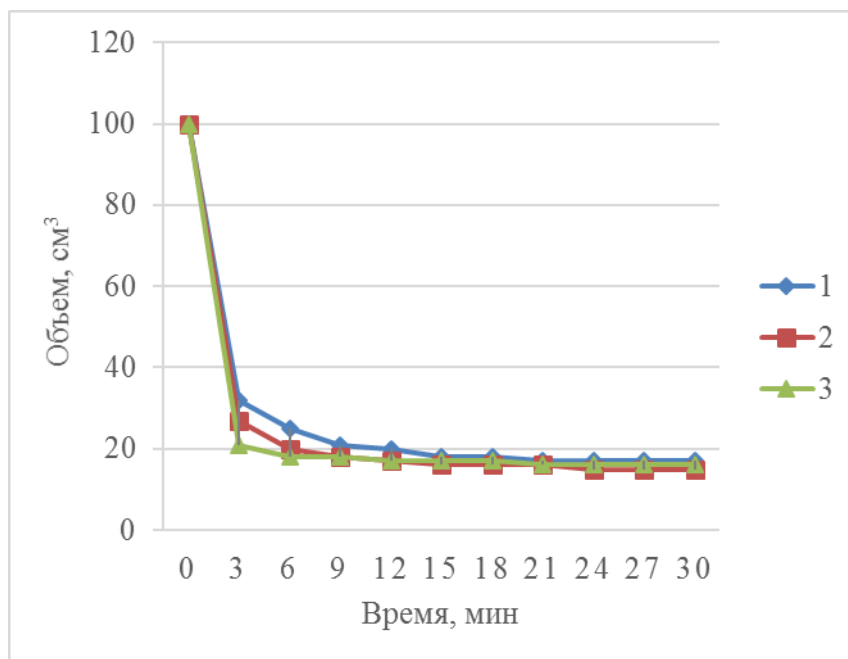


Рисунок 1 – Динамика осаднения проб активного ила

Отмеченные факторы можно считать свидетельством того, что активный ил пробы 1 функционирует в условиях самой низкой нагрузки, пробка 3 – в условиях самой высокой нагрузки, что обуславливает и более высокий прирост биомассы. Однако для всех проб эти параметры находятся в допустимых пределах.

Проба 1 относится к илам с высоким деструкционным потенци-

алом, характеризуется таксономическим разнообразием, без численного преобладания отдельных видов. Преобладают брюхоресничные и прикрепленные формы инфузорий, жизнедеятельность которых тесно связана с хорошо сформированными хлопками ила, присутствуют хищники. Такой ил имеет высокую нитрифицирующую способность.

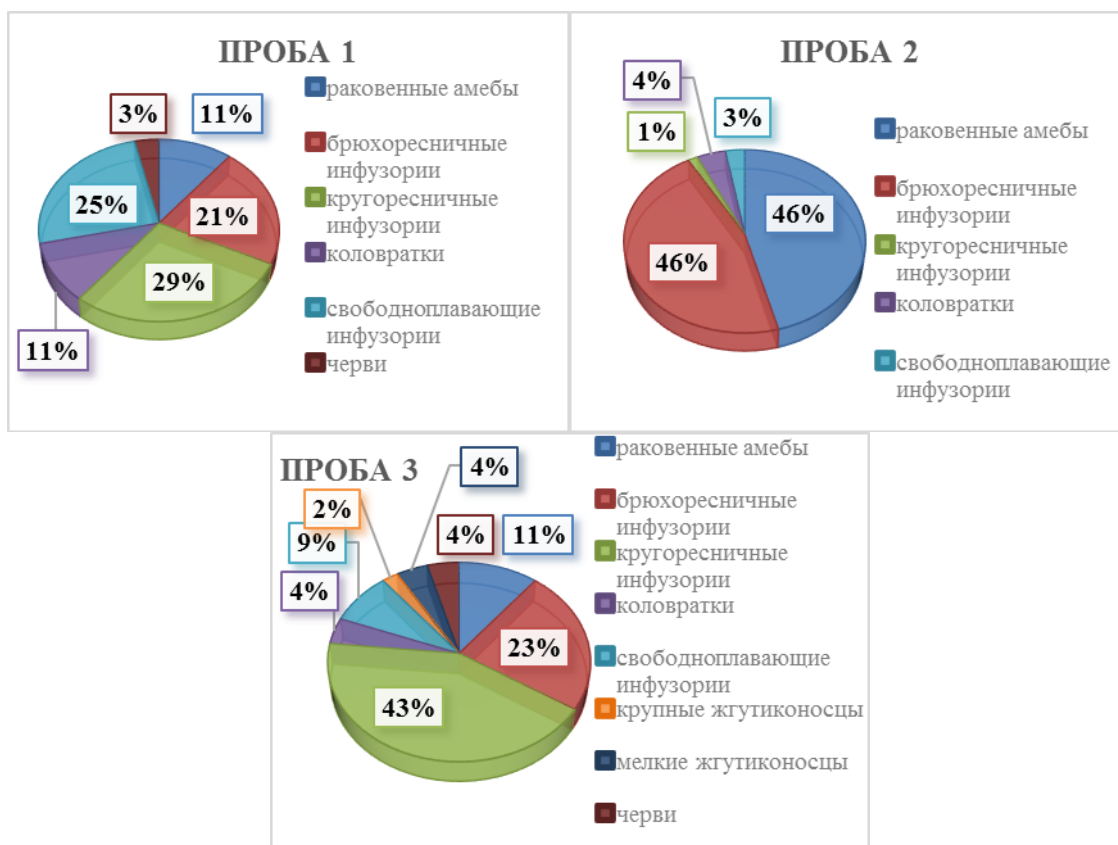


Рисунок 2 – Распределение микроорганизмов активного ила по основным индикаторным группам

Для пробы 2 характерны признаки деградации биоценоза активного ила: отсутствует видовое разнообразие простейших, отмечается преобладание раковинных амеб и брюхоресничных инфузорий. Об ухудшении состояния активного ила свидетельствует болотный запах, протекание восстановительных процессов.

Вместе с тем, само по себе наличие брюхоресничных инфузорий является положительным, свидетельствует о хорошо сформировавшихся хлопках, отсутствие жгутиконосцев и наличие хищников характерно для ила с нитрифицирующей способностью.

Биоценоз активного ила пробы 3 более разнообразен по сравнению со второй пробой, однако, и менее стабилен, более восприимчив к неблагоприятным факторам. Свидетельством тому, в частности, является присутствие мелких и крупных жгутиконосцев. Наличие пузырьков газа в надилловой воде является признаком денитрификации,

следовательно, и для данного ила характерна нитрифицирующая способность.

Таким образом, на основании результатов гидробиологического анализа активный ил пробы 1 отнесен к типу с высоким деструкционным потенциалом, активный ил пробы 2 имеет средний деструкционный потенциал, пробы 3 – выше среднего [4,5].

Выше отмечалось, что для сооружений малой канализации характерны резкие колебания расхода и состава сточных вод, следовательно, и нагрузки на активный ил. Для установления стабильности функционирования очистных сооружений необходим мониторинг состава биоценоза и состояния активного ила в течение определенного времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурдова, М.Г. Анализ эффективности работы компактных очистных сооружений для очистки сточных вод / М.Г. Бурдова, Н.В. Рыков // Изв. Тульского ГУ. Науки о земле. Вып. 3 Тула: изд-во ТулГУ, 2013. – С. 18–24.

2. Носенко, М.А. Анализ причин неэффективной работы очистных сооружений малой канализации в условиях крайнего севера / М.А. Носенко // Вестник Евразийской науки. – 2020. – № 4. – Том 12.

3. Бразовский, Э.Г. Базовая модель современных очистных сооружений / Э.Г. Бразовский // Передовые технологии в системах водоотведения населенных мест: материалы Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 12–13 февраля 2020 г. – Минск: БГТУ, 2020. – С. 27–31.

4. Методическое руководство по контролю процесса биологической очистки городских сточных вод: учебно-методическое пособие для студентов специальности 1-57 01 03 «Биоэкология» / Р.М. Маркевич [и др.] – Минск: БГТУ, 2009. – 161 с.

5. Методическое руководство по гидробиологическому и бактериологическому контролю процесса биологической очистки на сооружениях с аэротенками ПНД Ф СБ 14.1.92-96. – М.: АКВАРОС, 1996. – 99 с.

6. Активный ил: база данных [Электронный ресурс] / Регистрационное свидетельство № 1750900641 от 01.06.2009 г.; Государственный регистр информационных ресурсов; Владелец инф. ресурса учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет». – Электрон. дан. (1,3 Гб). – Мн.: Флюрик Е.А., Маркевич Р.М., Гребенчикова И.А., Рымовская М.В., Дзюба И.П., 2009. – 2 электрон. опт. диск (CD-ROM).

Д.С. Сергиевич, ассист.;
В.Н. Леонтьев, доц., канд. хим. наук, зав. кафедры биотехнологии
(БГТУ, г. Минск)

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ОЦЕНКЕ БИОДЕГРАДАЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Благодаря достижениям в области химической технологии и росту населения пластиковые материалы нашли широкое применение во всех сферах жизни и промышленности. Это превратило производство полимерных материалов в одну из основных мировых индустрий. Вместе с тем, наряду с расширением сфер применения полимерных материалов, встает важный вопрос о необходимости снижения влияния на окружающую среду полимерных отходов, представляющих собой угрозу экологии планеты в целом. Повышение количества синтетических полимерных отходов главным образом связано с высокой стойкостью подобных материалов к физико-химическому и биологическому разложению [1].

Следует учитывать, что различные полимеры существенно отличаются друг от друга по многим параметрам, определяющим свойства этих материалов. Поэтому сложно подобрать оптимальный метод исследования подверженности того или иного полимерного материала биодegradации в естественных природных условиях.

Поскольку многие физические и химические изменения в структуре полимера под действием различных факторов сопровождаются тепловыми эффектами, а при прохождении глубоких изменений снижением массы образцов, это позволяет применять для исследования ряда свойств полимеров термический анализ.

Термический анализ (ТА) – метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Термин «термический анализ» охватывает ряд методов, в которых физическое состояние вещества и (или) продуктов его реакций измеряется как функция температуры, в то время, как вещество подвергается воздействию температуры.

В последнее время наибольшее распространение получили дифференциальные термогравиметрические анализаторы (ДТГА), способные к одновременному измерению как термического поведения, так и изменения веса образца.

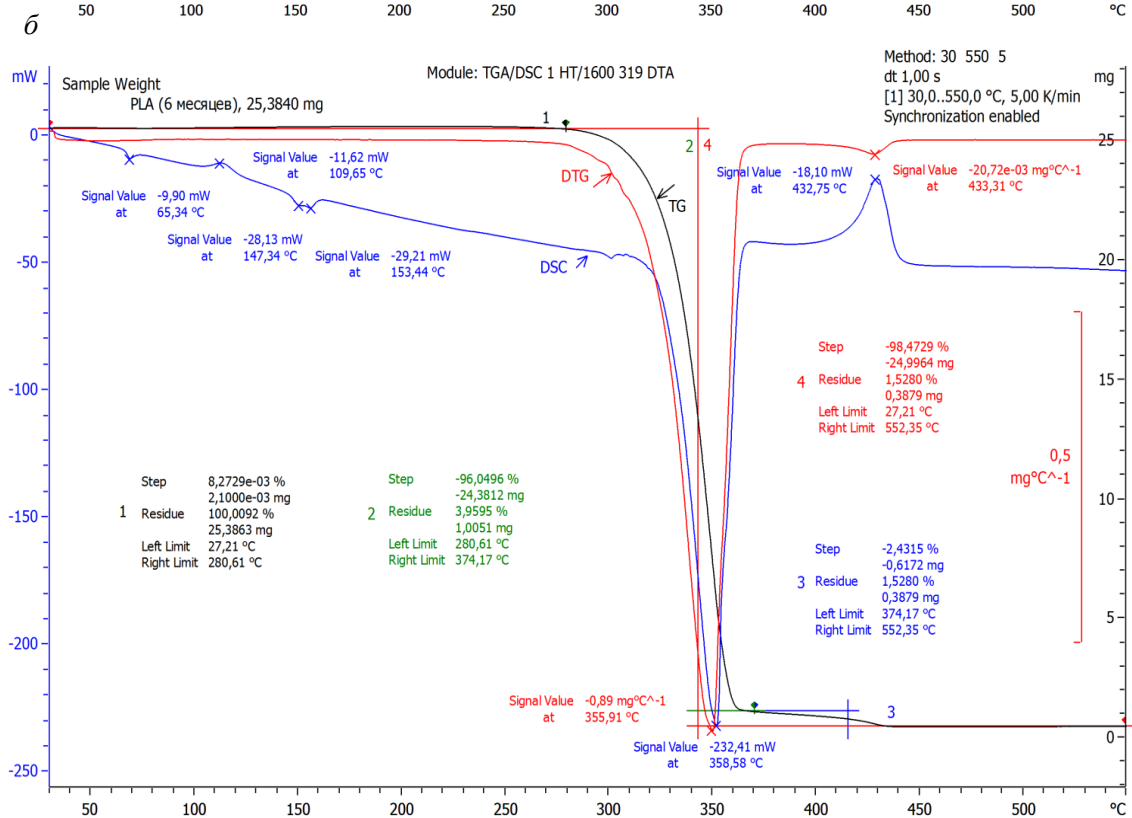
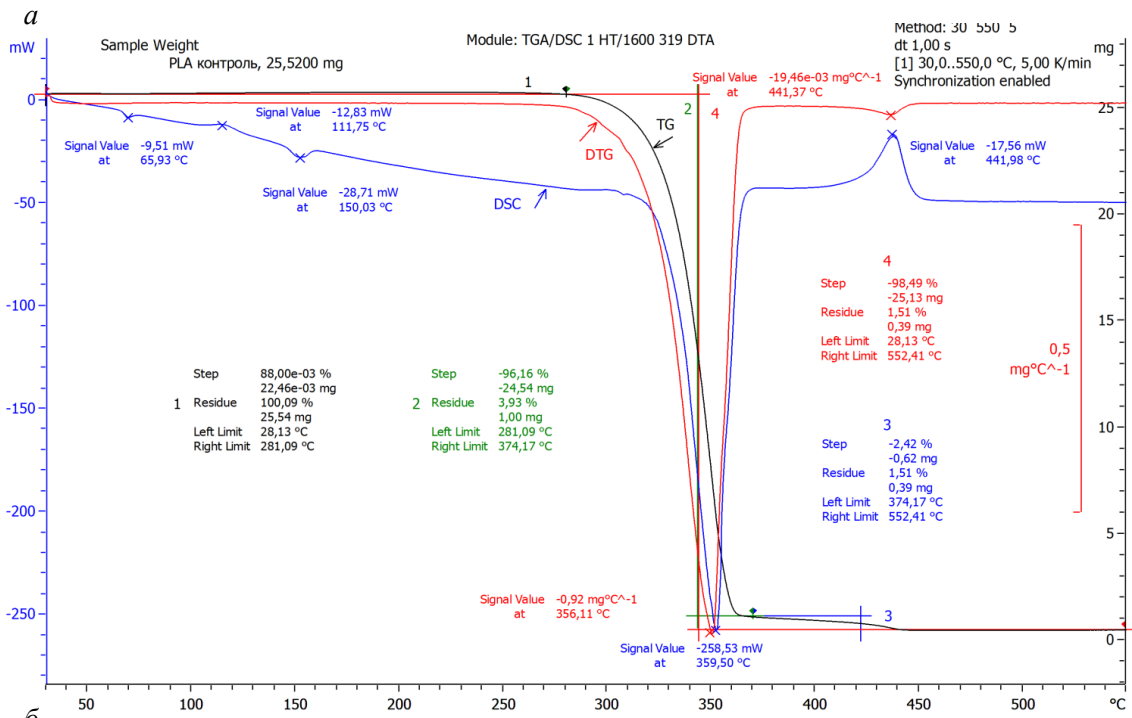
При синхронном ТГ-ДТА/ДСК анализе одновременно измеряется изменение теплового эффекта и массы образца как функция от температуры или времени. При этом, в зависимости от цели эксперимента, может использоваться различная контролируемая атмосфера, как инертного газа, так и содержащая кислород при моделировании процессов окисления.

На сегодняшний день методы термического анализа в химии полимерных материалов используют для определения температур стеклования (T_c), плавления ($T_{пл}$), кристаллизации (T_k), термической деструкции (кинетики и механизма деструкции), термостойкости, окислительной деструкции полимера, определения состава композиционных материалов, количества влаги и летучих компонентов, зольности и идентификации полимеров. Этими методами также определяют теплоты плавления, испарения, кристаллизации, разложения, энтропию межфазных переходов.

В проведенном исследовании биodeградации полилактида под воздействием бактериальной тест-культуры *Pseudomonas* sp. Л.4' в течение 6 месяцев совместного инкубирования в жидкой питательной среде [2] использовали совмещенный термический анализ методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГА) на термоаналитической системе ТА-4000 "Mettler Toledo" (Швейцария), оснащённой программной опцией «STAR». Режим работы дериватографа следующий: скорость нагрева/ охлаждения 5 град/мин, интервал измерений от 30 °С до 550 °С. В качестве продуваемого газа использовали воздух.

О глубине биodeградации судили по различиям температурных характеристик. В результате получена серия термограмм, наиболее характерные представлены на рисунке 1 (а, б).

Ранее нами уже была исследована биodeградация полимерных пленок, изготовленных из аналогичного полилактида, в ходе лабораторного компостирования в течение 6 месяцев. О глубине процесса биодеструкции судили также с помощью совмещенного термического анализа. В ходе, которого установлено, что при компостировании в мезофильных условиях (температуры 22-25 °С) основные температурные характеристики пленок полилактида изменяются в незначительных пределах: температура холодной кристаллизации снизилась на 1,2 °С; температура плавления не изменилась и составила 150,01 °С; температура максимальной скорости разложения упала на 0,25 °С.



a – Термограмма образца PLA не подвергавшегося воздействию бактерий;
б – Термограмма образца PLA подвергнутого воздействию бактерий *Pseudomonas* sp. Л.4'

Рисунок 1 – Термограммы порошка полилактида

Как видно из представленных термограмм, при инкубации полимерного порошка с тест-бактериями *Pseudomonas sp.* Л.4' на протяжении 6 месяцев произошли несущественные изменения термических характеристик: температура холодной кристаллизации снизилась на 2,1 °С; температура плавления аморфной части изменилась, разделившись на 2 локальных пика соответствующим температурам 147,3 °С и 153,1 °С; температура максимальной скорости разложения упала на 0,9 °С.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что биодegradация полилактида в мезофильных условиях протекает весьма медленно. В течение 6 месяцев не удается добиться существенного изменения полимерной структуры, о чем свидетельствует отсутствие существенных температурных сдвигов, характеризующих изменение степени полимеризации, изменение степени окисленности структурных единиц полимера.

Таким образом, методами термического анализа показано смещение температур холодной кристаллизации и плавления при процессах биологической деградации полилактида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лапицкая Н.П., Трояновская Е.Н., Кузьменкова Н.В., Ищенко Н.С. Экологические и экономические аспекты ресурсосбережения. // Актуальная биотехнология – 2015. – №2 (13). – С. 53-57.
2. Сергиевич, Д. С. Биодegradация пленочных композиционных материалов / Д. С. Сергиевич, Н. А. Беясова // Технология органических веществ: тезисы докл. 83-й науч.-техн. конф. профес.-препод. состава, науч. сотруд. и аспирантов, Минск, 4-15 февр. 2019 г. [Электронный ресурс] / БГТУ. – Минск, 2019. – С. 62.

Н.А. Коваленко, доц., канд. хим. наук;
Г.Н. Супиченко, ст.преп., канд. хим. наук;
Т.И. Ахрамович, доц., канд. биол. наук (БГТУ, Минск);
А.Г. Шутова, доц., канд. биол. наук
(Центральный ботанический сад НАН Беларуси, Минск)

АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРНОГО МАСЛА *PINUS PEUCE*

Эфирные масла представителей рода *Pinus* содержат ряд биологически активных компонентов и широко используются в медицине благодаря своим иммуномодулирующим, ранозаживляющим, антимикробным, противовоспалительным свойствам. Важную роль в проявлении лечебных свойств эфирных масел играет оптическая активность входящих в их состав веществ, поскольку оптические изомеры одного и того же соединения могут оказывать различное действие на организм человека.

Цель настоящей работы – изучение компонентного состава и антимикробных свойств эфирного масла *Pinus peuce* (сосны румелийской) из коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси.

Образцы эфирного масла были получены из свежесобранных охвоенных концов сосны румелийской методом гидродистилляции.

Разделение компонентов эфирного масла выполняли на хроматографе «Цвет 800», оснащенный пламенно-ионизационным детектором и оборудованном капиллярной колонкой Cyclosil В длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм и неподвижной фазой β -циклодекстрин (0,25 мкм), в режиме программирования температуры в токе газа-носителя азота. Линейная скорость газа-носителя 30 см/с, величина сброса 1:50. Идентификацию компонентов эфирных масел проводили сравнением времен удерживания идентифицируемых пиков с временами удерживания стандартных образцов. Количественные определения проводили методом внутренней нормализации по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов.

Антибактериальную активность определяли методом диффузии растворов эфирного масла в агар (метод бумажных дисков). В качестве тест-культур использовали санитарно-показательные микроорганизмы: *Staphylococcus aureus*, *Salmonella alony*, *Bacillus subtilis*, *Clostridium* sp., *Escherichia coli* Hfr H, *Pseudomonas aeruginosa*.

Минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) эфирного масла *Pinus peuce* определяли методом серийных разведений антимикробных агентов в жидкой среде.

Отличительной чертой эфирного масла сосен является высокое содержание пиненов. По данным газожидкостной хроматографии основной вклад в компонентный состав исследованного эфирного масла вносят пинены, суммарное содержание которых составляет $\approx 50\%$. Концентрация α -пинена составляет $\approx 40 - 42\%$, а β -пинена – $\approx 7 - 9\%$. В масле отмечено достаточно высокое содержание камфена ($\approx 12 - 14\%$).

Характер распределения энантиомеров α - и β -пиненов и камфена в эфирном масле сосны румелийской представлен на рисунке.

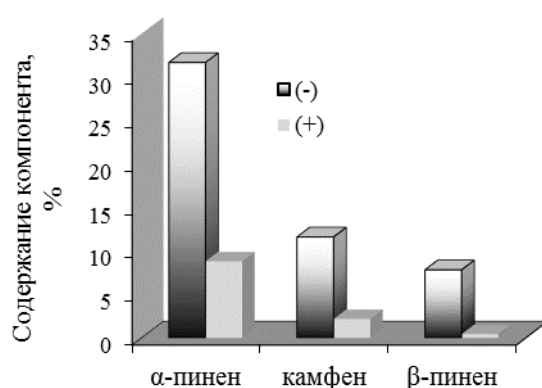


Рисунок – Распределение энантиомеров α - и β -пиненов и камфена в эфирном масле *Pinus peuce*

В эфирном масле сосны румелийской преобладают левовращающие формы α - и β -пиненов и камфена. Энантиомерный избыток (-)-формы α -пинена составляет $\approx 56\%$. Практически весь β -пинен представлен в виде (-)-формы, энантиомерный избыток которой достигает 90%. Камфен также представлен преимущественно левовращающейся формой с энантиомерным избытком 68%.

Антимикробная активность этанольных растворов эфирного масла *Pinus peuce* в интервале концентраций 0,05–5% представлена в таблице 1. Анализ полученных данных показывает, что эфирное масло сосны румелийской оказывает бактериостатическое действие на рост всех тестируемых микроорганизмов. Повышение концентрации эфирного масла усиливает антимикробную активность.

Этанольные растворы эфирного масла подавляли рост как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий. Однако представители грамположительных микроорганизмов оказались более подверженными ингибирующему влиянию исследуемых образцов.

Таблица 1 – Антимикробная активность растворов эфирного масла *Pinus peuce*

Тест-культуры бактерий	Концентрация эфирного масла в этаноле, %			МИК, %
	0,05	0,5	5,0	
	Диаметр зоны ингибирования роста, мм			
<i>Staphylococcus aureus</i>	7,7	9,8	17,0	0,5
<i>Salmonella alony</i>	5,2	7,0	14,2	0,5
<i>Bacillus subtilis</i>	6,0	8,2	15,5	0,5
<i>Clostridium sp.</i>	8,4	10,5	17,4	0,2
<i>Escherichia coli</i> Hfr H.	5,0	7,2	14,0	0,5
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	5,3	7,4	14,2	0,5

Для установления связи между бактерицидной и оптической активностями главных компонентов эфирного масла сосны румелийской были изучены антимикробные свойства стандартных образцов энантиомеров α -пинена, β -пинена и камфена. Результаты скрининга антимикробной активности 20%-ных этанольных растворов энантиомеров пиненов и камфена приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Антимикробная активность энантиомеров α - и β -пиненов и камфена

Тест-культуры бактерий	Диаметр зоны ингибирования роста, мм					
	α -пинен		β -пинен		камфен	
	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)
<i>Staphylococcus aureus</i>	7,2	10,8	8,3	4,2	10,4	16,7
<i>Salmonella alony</i>	11,5	16,1	12,9	8,6	10,3	16,5
<i>Bacillus subtilis</i>	15,6	21,4	16,4	11,7	10,0	15,9
<i>Clostridium sp.</i>	17,7	24,3	18,9	14,5	9,8	16,5
<i>Escherichia coli</i> Hfr H.	12,1	18,4	14,5	10,1	9,5	15,7
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	8,3	12,1	10,5	6,6	9,4	15,4

По ингибирующему действию на рост тест-культур основные компоненты масла сосны румелийской располагаются в ряд:

$$(-)\text{-}\alpha\text{-пинен} > (-)\text{-камфен} \approx (+)\text{-}\beta\text{-пинен}.$$

Таким образом, антибактериальная активность эфирного масла сосны румелийской обусловлена, в первую очередь, высоким содержанием $(-)\text{-}\alpha$ -пинена в нем. Однако присутствие других компонентов также оказывает влияние на бактерицидные свойства эфирного масла. Полученные данные показывают перспективность использования эфирного масла *Pinus peuce* в качестве антимикробного агента.

АНАЛИЗ АКТИВНОСТИ ПРОТОПЛАСТОВ БАКТЕРИЙ В ИММОБИЛИЗОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Клеточная биоаналитика – одно из перспективных направлений развития современной биотехнологии. Она находит практическое применение для характеристики биотехнологических процессов производства в пищевой и перерабатывающей промышленности, а также используется для анализа биологически активных веществ в фармацевтике, оценки состояния человека и животных в медицине, применяется в экологии для контроля безопасности окружающей среды [1, 2].

В экологической биотехнологии широкое распространение получили методы биотестирования с использованием бактерий в виду их всеядности, способности обнаруживать любое природное вещество, высокой скорости метаболизма и размножения, а также низкой стоимости анализа.

Наряду с клетками в биоаналитике могут быть использованы также клеточные формы бактерий: прото-, сферопласты, обладающие повышенной чувствительностью к опасным веществам [3].

Бактерии, как и другие организмы с клеточной стенкой, не имеют системы осмотической регуляции, поэтому поддерживают свою осмотическую устойчивость путем образования клеточной стенки. Она обеспечивает не только механическую прочность, но и является одним из барьеров, задерживающих проникновение в клетку веществ с молекулярной массой, превышающей 1500 Да. Разрушение клеточной стенки, расширяет перечень химических веществ, способных проникать к поверхности клеток и воздействовать на них.

К недостаткам использования протопластов при биотестировании относится необходимость применения гипертонических сред (ГС) для поддержания их жизнеспособности, что создает определенные неудобства в их применении. Одним из путей устранения данного недостатка может быть использование протопластов в иммобилизованном состоянии.

Среди известных способов иммобилизации клеток широкое распространение получили методы включения микроорганизмов в полимерные и биополимерные носители [4]. Для протопластов вопросы их устойчивости и активности в связанном состоянии остаются слабоизученными.

Цель работы – анализ активности протопластов бактерий в свободном и иммобилизованном состояниях.

Объектом исследования служили клетки Гр+ бактерий *B. subtilis* 162 из коллекции кафедры биотехнологии БГТУ и полученные из них протопласты. Для получения протопластов бактерий в свободном состоянии использовали ферментативный метод с лизоцимом [5]. В качестве ГС служила среда ММ9, рН 6,5 с добавкой 20% раствора сахарозы. Выход протопластов, найденный методом посева и культивирования клеток до и после протопластирования, составил 95%.

Для получения протопластов в иммобилизованном состоянии использовали питательный агар (ПА). Суточную культуру клеток *B. subtilis*, содержащую 10^7 кл/мл, помещали в ПА при 50°C. После остывания агара в среду вносили лизоцим С = 1 мг/мл и регистрировали процесс протопластирования клеток в агаре методом биокалориметрии.

Об активности протопластов в свободном и иммобилизованном состояниях судили по мощности их тепловыделения, а также времени обесцвечивания редокс-красителя метиленового синего (МС).

Измерение оптической плотности образцов проводили с помощью спектрофотометра Specord M-40 (Германия). Тепловыделение проб регистрировали на микрокалориметре МКМ-Ц (Казахстан). Полученные результаты обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

На рисунке 1 приведены результаты сравнительного анализа восстановления МС протопластами бактерий *Bacillus subtilis* в свободном и иммобилизованном состояниях.

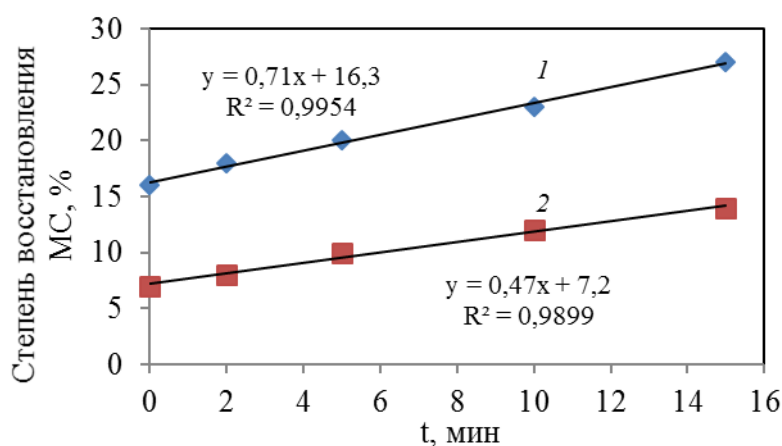


Рисунок 1 – Изменение степени восстановления метиленового синего протопластами *Bacillus subtilis*: 1 – протопласты в ГС; 2 - протопласты в ПА

Как видно из рисунка 1, активность протопластов в иммобилизованном состоянии уменьшалась по сравнению с ГС в 1,5 раза. Это может указывать на снижение их стрессового состояния по сравнению с ГС.

На рисунке 2 приведены результаты анализа тепловыделения протопластов бактерий в свободном и связанном состояниях.

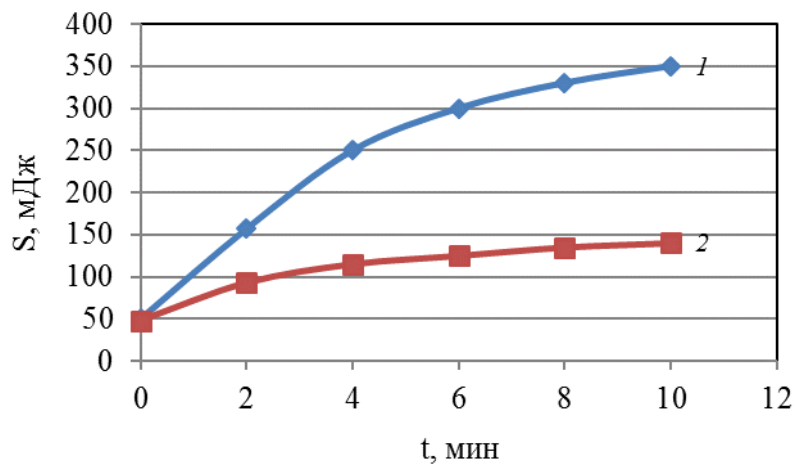


Рисунок 2 – Кинетика тепловыделения клеток и протопластов бактерий *B. subtilis*: 1 – протопласты в ГС, 2 – протопласты в ПА

Как следует из рисунка 2, мощность тепловыделения протопластов при включении их в ПА уменьшается в 2,5 раза по сравнению со свободными протопластами в ГС.

Таким образом, проведенный анализ активности протопластов в иммобилизованном состоянии показал, что их редуктазная и теплопродуцирующая активность падает в 1,5–2,5 раза по сравнению с протопластами в ГС. Это может быть связано со снижением их стрессового состояния при иммобилизации. Оба метода позволяют охарактеризовать биоэнергетическую активность протопластов в иммобилизованном состоянии с разных сторон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юркова И.Л. Биоаналитика. – Минск: БГУ, 2017. – 359 с.
2. Биологический контроль окружающей среды. Биоиндикация и биотестирование / под ред. О. П. Мелеховой и Е. И. Сарапульцевой. – 3-е изд. – М.: Академия, 2010. – 288 с.
3. Игнатенко А.В., Бутарева Д.А. Флуоресцентно-редуктазный метод анализа активности протопластов и клеток бактерий // V международная научно-практическая конференция «Биотехнология: взгляд в будущее». – Ставрополь: Изд-во: СтГМУ, 2019. – С. 189–191.
4. Сеницын А.П. Иммобилизованные клетки микроорганизмов / Сеницын А. П., Райнина Е. И., Лозинский В. И., Спасов С. Д. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 288 с.
5. Яковенко К.Н., Троицкий Н.А. Протопласты микроорганизмов. – Минск: Наука и техника, 1985. – 160 с.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ОЦЕНКИ ПЕКТОЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНО ФИТОПАТОГЕННЫХ БАКТЕРИЙ

Ферменты занимают ключевые позиции в различных метаболических путях в клетке, следовательно, их анализ позволяет не только оценить уровни активности отдельных белков, но и определить интенсивность протекания обмена веществ в живых организмах. Особый интерес вызывают разного рода литические ферменты, применяемые в пищевой и фармацевтической промышленности для расщепления биополимеров. К таким ферментам можно отнести и пектолитические.

Пектолитические ферменты широко используются в различных областях. Процесс гидролиза пектиновых веществ имеет большое значение для переработки плодов, ягод и овощей. Использование пектолитических ферментов позволяет резко повысить сокоотделение (на 5–25 %) при производстве осветленных соков, особенно из тех плодов и ягод, которые не имеют собственных пектолитических ферментов и содержат повышенные количества пектина (слива, алыча, абрикосы, персики, груши и др.). При изготовлении фруктово-ягодных напитков с мякотью ферменты позволяют снять нежелательный желеобразующий эффект [1].

Помимо вышеобозначенного применения наличие пектолитической активности может являться признаком фитопатогенности микроорганизмов, так как многие возбудители болезней растений, в частности «черной ножки», характеризуются высоким пектолитическим потенциалом [2].

Основной целью нашего исследования стал поиск оптимального способа оценки пектолитической активности потенциально фитопатогенных бактерий, выделенных с поверхности пораженных ростков рассады томатов. Объектами исследования стали бактерии штаммов ресто (коллекция кафедры биотехнологии), а также 5` и 7 (выделенные в данном исследовании).

Для оценки пектолитического потенциала использовали метод, описанный М.Р. Starr [2], с внесенными модификациями. Для упрощения из методики было удалена стадия диализа ферментного препарата, что позволило сократить время на проведения эксперимента с 28 до 6 часов. Культуральная жидкость в отличие от ферментного препа-

рата обладает меньшей активностью, что привело к необходимости увеличения времени гидролиза пектина с одного до четырех часов, однако модифицированный метод менее трудоемок и характеризуется большей экспрессностью по сравнению со стандартным, а, следовательно, пригоден для предварительной оценки пектолитического потенциала выделяемых микроорганизмов. Кроме того, выдерживание культуральной жидкости с пектином при разных температурах позволяет параллельно с оценкой пектолитической активности определять температурный оптимум анализируемых ферментов. Схема эксперимента приведена на рисунке 1.

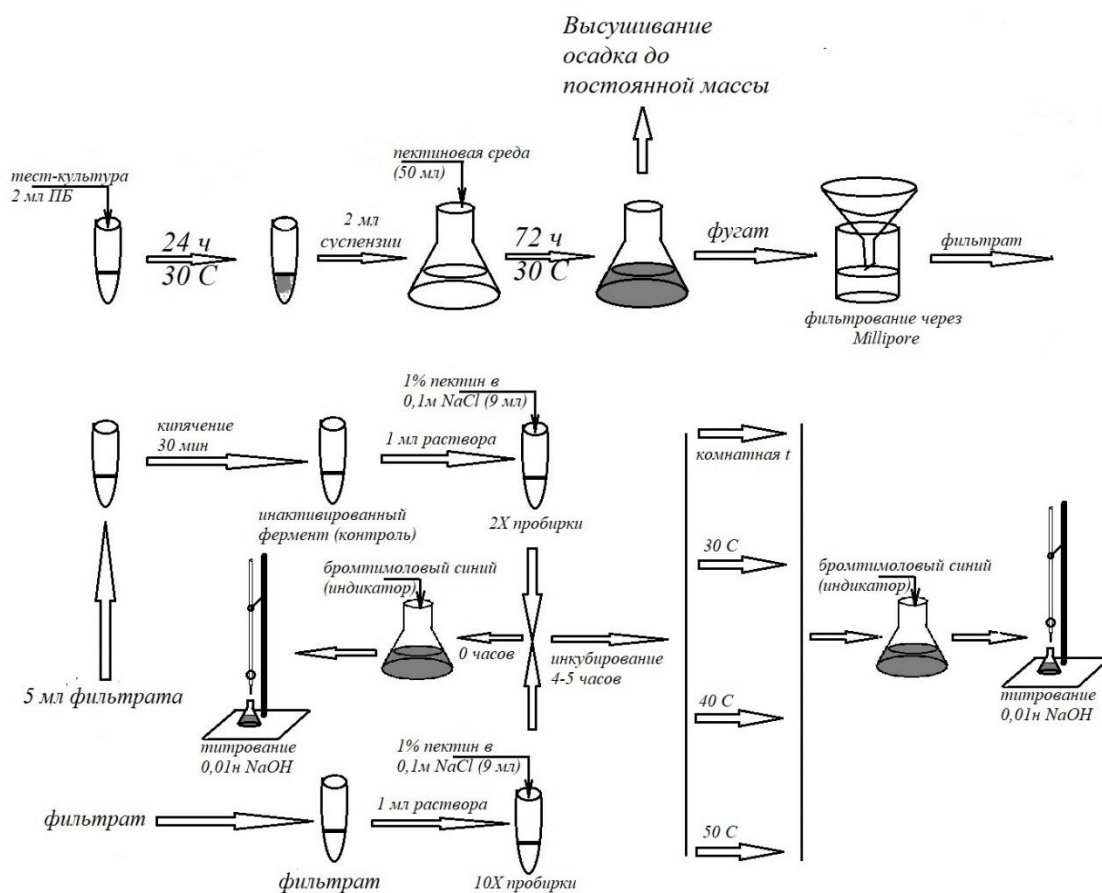


Рисунок 1 – Схема определения пектолитической активности бактерий

Бактерии выращивают в условиях аэрации на синтетической пектиновой среде при температуре 28-30 °С в течении 48-72 часов. Культуральную жидкость центрифугируют при 6000 об/мин в течении 10 мин, а затем фильтруют через фильтр Millipore (0,45 мкм). Пектинэстеразную активность определяют методом титрования. Готовят реакционную смесь, содержащую 1% пектин в 0,1 м NaCl (9 мл) и 1 мл раствора ферментного препарата. В качестве контроля используют пробу фермента, которую предварительно кипятят в течении 30 мин.

Реакционную смесь доводят до рН 7,0 и инкубируют в течении 4-5 часов при 30 °С. Начальную точку снимают сразу после смешивания реакционной смеси. Проинкубированную реакционную смесь титруют до рН 7,0 NaOH (0,01 н) в присутствии бромтимолового синего.

Результаты оценки пектолитического потенциала анализируемых штаммов приведены в таблице.

Таблица – Пектолитический потенциал анализируемых штаммов

Температура инкубирования	Объем NaOH (0,01 н), пошедший на титрование культуральной жидкости штамма, мл		
	ресто	5`	7
20°С	1,88	0,78	0,12
30 °С	2,52	1,26	0,37
40 °С	4,34	0,62	0,84
50 °С	7,27	0,35	1,35
Контроль (30 °С)	0,00	0,01	0,00
Пектолитический потенциал (мл NaOH/г сухой биомассы)	24,2	7,4	4,3

На основании полученных данных можно утверждать, что наибольшим пектолитической активностью, а значит и потенциальной фитопатогенностью, обладают бактерии штамма ресто, наименьшей – штамма 7. Оптимум температур для бактерий штаммов ресто и 7 составил 50 °С, для штамма 5` – 30 °С. Модифицированный метод позволяет за небольшой промежуток времени оценить пектолитическую активность большого количества штаммов микроорганизмов с достаточно высокой точностью, а также определить температурный оптимум синтезируемых микроорганизмами пектиназ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Priyanka S. Bharadwaj Isolation, Purification and Characterization of Pectinase enzyme from *Streptomyces thermocarboxydus* / Priyanka S. Bharadwaj, Prajna M. Udupa // J. Clin. Microbiol. Biochem. Technol. – №5(1). – 2019. – P. 001-006.
2. M.P. Starr Pectolytic Activity of Phytopathogenic Xanthomonads/ M.P. Starr, S Nasuno// J. gen. Microbiol. – № 46. – 1967. – P. 425-433.

УДК 579.66:577.152.311:579.873.71

Л.Л. Биричевская, доц., канд. биол. наук;
А.И. Зинченко, проф., д-р биол. наук
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск);
Е.И. Квасюк, проф., д-р хим. наук;
М.А. Ханчевский, студ.; А.К. Дорошевич, студ.
(МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ, г. Минск)

СИНТЕЗ ФОСФАТИДИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО β-D-N4-ГИДРОКСИЦИТИДИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОБНОЙ ФОСФОЛИПАЗЫ D

Считается, что самым эффективным средством борьбы с пандемией COVID-19 является вакцинация. Однако, не исключена вероятность, что вакцины против быстро мутирующего коронавируса будут так же быстро терять свою эффективность. Это обстоятельство оправдывает усилия на создание лекарств прямого противовирусного действия. Поскольку создание новых специфических препаратов для лечения конкретно новой инфекции является длительным процессом, занимающим, как правило, несколько лет, все медицинское сообщество фокусируется на изучении возможности использования для терапии коронавирусной инфекции уже существующих противовирусных средств. Для этого актуализируется и обсуждается предыдущий опыт лечения инфекций, вызванных другими вирусами.

По химической природе большинство известных противовирусных препаратов представляют собой модифицированные нуклеозиды, которые, однако, сами по себе активностью не обладают. Для превращения в активную субстанцию они должны в клетке подвергнуться метаболической активации, заключающейся в поэтапном превращении нуклеозида в нуклеозид-5'-трифосфат.

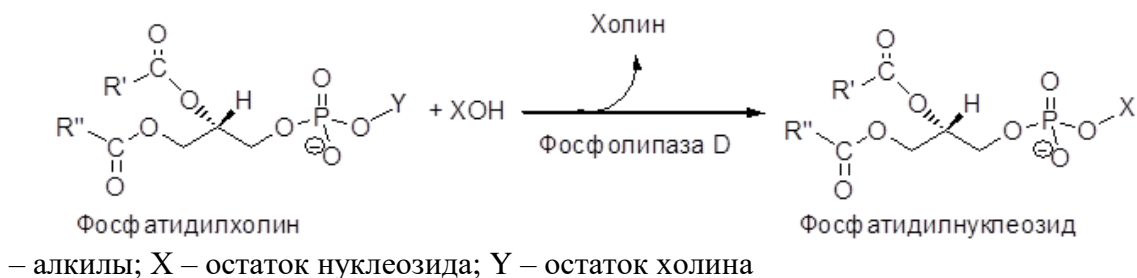
Первый этап (5'-монофосфорилирование нуклеозида) часто является этапом, ограничивающим скорость активации. Более того, при отсутствии нуклеозидкиназы, осуществляющей эту стадию, дальнейшее превращение нуклеозида в действующую субстанцию полностью блокируется. Для шунтирования этой стадии применяют т.н. стратегию «Pro-Tide», одним из вариантов которой является использование вместо нуклеозидов их 5'-фосфатидильных производных. Попадая в клетки, эти соединения гидролизуются клеточными эстеразами, превращаясь (без участия нуклеозидкиназ) в нуклеозид-5'-монофосфаты.

Таким образом, научная идея авторов заключается в предложении использовать в качестве препарата против коронавируса SARS-CoV-2 не сам нуклеозид, а его 5'-фосфатидильное производное.

В качестве нуклеозида-предмета настоящего исследования использовался модифицированный аналог цитидина – β -D-N4-гидроксицитидин (далее гидроксицитидин). Это соединение является активной формой молнупиравира (EIDD-2801) – препарата, который представляет собой 5'-изопропиловый эфир гидроксицитидина и в настоящее время проходит фазу III клинических испытаний при лечении пациентов с COVID-19.

Следует отметить, что и сам гидроксицитидин (EIDD-1931) обладает широким спектром противовирусной активности против различных РНК-содержащих вирусов, включая вирус гепатита С, вирус Эбола и вирус гриппа.

Цель исследования – изучение возможности использования фосфолипазы D *Streptomyces netropsis* БИМ В-428Д (Белорусская коллекция непатогенных микроорганизмов), способной переносить фосфолипидный остаток с лецитина на первичные спирты (Схема), для получения фосфатидил-гидроксицитидина, перспективного для лечения пациентов, инфицированных пандемическим коронавирусом.



Использованный в работе гидроксицитидин синтезировали методом, описанным в сообщении [1]. Синтез 5'-фосфатидил-гидроксицитидина (рисунок 1) осуществляли в двухфазной реакционной смеси объемом 1 мл, состоящей из 670 мкл хлороформной фазы и 330 мкл водной фазы, содержащей 0,2 М натрий-ацетатный буфер (pH 6,0) и 0,1 М CaCl_2 .

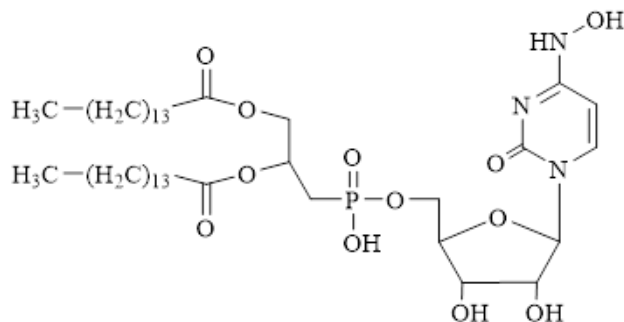


Рисунок 1 – Структура молекулы 5'-димиристоилфосфатидил-гидроксицитидина

Реакционная смесь содержала 10 мкмоль нуклеозида, 20 мкмоль 1,2-димиристоилфосфатидилхолина и 0,15 мг сухого препарата ФЛД. Реакцию вели в течение 6 ч при температуре 37 °С и постоянном перемешивании. Ход реакции контролировали при помощи ТСХ в системе растворителей хлороформ/метанол/вода (15:5:0,8 об.). Выход реакции (рисунок 2) составил более 70 мол%.

Выход реакции, %

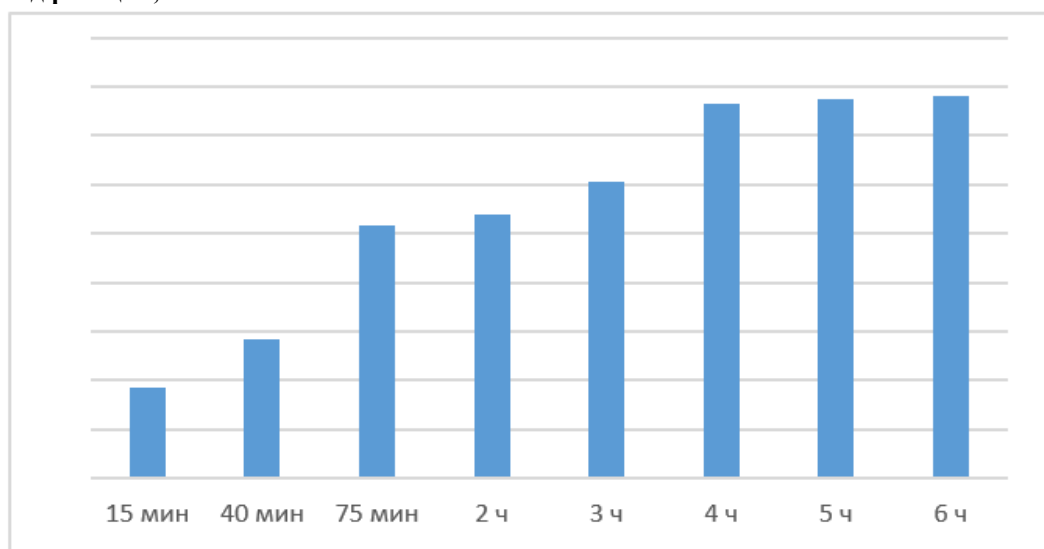


Рисунок 2 – Динамика накопления целевого продукта в реакционной смеси

Выводы. В работе впервые синтезировано 5'-фосфатидильное производное β -D-N4-гидроксицитидина, предположительно способное выступать при терапии COVID-19 более эффективной пролекарственной формой, чем молнупиравир.

ЛИТЕРАТУРА

1 Concise route to МК-4482 (EIDD-2801) from cytidine / V.A Natarajan [et al.] // Chem. Commun. – 2020. – Vol. 56. – P. 13363–13364. DOI: 10.1039/D0CC05944G.

УДК 597.481.11.044:547.9

В.Н. Леонтьев, канд. хим. наук, доц., зав. кафедрой биотехнологии;

О.С. Игнатовец, канд. биол. наук, доц.;

Е.В. Феськова, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.;

Я.Л. Страх, асп., (БГТУ, г. Минск);

Д.Т. Мирзарахметова, д-р техн. наук, доц. (ТГТУ, г. Ташкент)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ФЛАВОНОИДОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОКЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ

Терапевтическая ценность большого числа лекарственных растений признана научной медициной. Все большее число научно-исследовательских учреждений проводят углубленные исследования давно известных и широко используемых лекарственных растений, чтобы выявить новые возможности для их применения.

Среди огромного ассортимента лекарственных средств, производимых в современном мире, доля препаратов растительного происхождения составляет 25–30 %, а в некоторых фармакотерапевтических группах достигает 70 % [1]. Во многих случаях вещества, которые фармацевтическое производство получает из лекарственных растений, сегодня успешно конкурируют с их синтетическими аналогами. Обоснованность применения растительных средств определяется тем, что к ним практически не наблюдается привыкания микроорганизмов, они сочетают в себе комплексы БАВ, обуславливающих многопрофильное действие.

Выявлено, что спектр БАВ в лекарственных растениях может включать десятки и сотни компонентов. Качественный состав и количество этих соединений зависят от условий произрастания растений, фазы развития, времени сбора, способа сушки, времени и способа хранения и других факторов [2, 3]. Накопление вторичных метаболитов растениями зависит от таких факторов, как температура, освещенность, продолжительность дня и ночи, период вегетации, влажность, количество питательных веществ и микроэлементов и т. д.

Климатические условия в странах азиатского региона, существенно отличаются от климатических условий в Республике Беларусь. Поэтому, с точки зрения сырьевой базы, для разработки фитопрепаратов, наиболее предпочтительными являются лекарственные растения, выращенные в странах с сухим и жарким климатом.

В растениях фенольные соединения, представляющие собой один из наиболее распространенных и многочисленных классов БАВ, со-

держатся в свободном состоянии или в виде гликозидов. Их количество варьируется от десятых долей до 30 % и выше (дубильные вещества). Именно эта группа биологически активных веществ или отдельные ее представители обладают разнообразными фармакологическими свойствами, что используется на практике при разработке лекарственных средств. В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы являлся сравнительный анализ растений различных геоклиматических регионов по содержанию фенольных соединений (в частности, флавоноидов). В работе были использованы лекарственные растения из коллекции ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси»: буквица лекарственная (*Betonica officinalis* L.), монарда дудчатая (*Monarda fistulosa* L.), шалфей мускатный (*Salvia sclarea*), репешок аптечный (*Agrimonia eupatoria* L.), цмин песчаный (*Helichrysum arenarium*), пустырник сердечный (*Leonurus cardiaca*), чернушка дамасская (*Nigella damascena*), шалфей луговой (*Salvia pratensis*), душица обыкновенная (*Origanum vulgare* L.), иссоп (*Hyssopus*), полынь (*Artemisia*), лаванда (*Lavandula*), воробейник лекарственный (*Lithospermum officinale*), патриния средняя (*Patrinia intermedia*), а также лекарственные растения, выращенные в климатических условиях Ливии: пажитник греческий (*Trigonella foenum-graecum* L.), чабрец головчатый (*Thymus capitatus* L.), ромашка аптечная (*Matricaria chamomilla* L.), шалфей лекарственный (*Salvia officinalis* L.), ладанник шалфеелистный (*Cistus salviifolius*).

Для определения суммы фенольных соединений использовали метод Фолина-Чокальтеу. [4]. В качестве стандарта использовали галловую кислоту (Sigma, США). Экстракты лекарственных растений являются многокомпонентными системами, анализ состава которых возможен только с применением ВЭЖХ-МС. Применение этого метода делает возможным с высокой степенью достоверности анализ компонентного состава даже без использования стандартных веществ. В связи с этим, качественный состав флавоноидов определяли на основании масс- и электронных спектров индивидуальных компонентов. Водно-спиртовые экстракты анализировали при помощи хроматомакс-спектрометра (Waters, США) с использованием колонки BDS HYPERSIL C18 250×4,6 мм, 5мкм (Thermo Electron Corporation, США). Регистрацию хроматографического разделения осуществляли с помощью диодно-матричного детектора в диапазоне длин волн 200–700 нм и масс-детектора с электроспреей ионизацией (ESI). В качестве подвижной фазы использовали ацетонитрил : вода с 1% муравьиной кислоты в соотношении 20 : 80 в изократическом режиме при скорости элюирования 1 мл/мин. Регистрацию масс-спектров осуществляли в области отрицательных и положительных ионов.

Наибольшее содержание фенольных соединений (в мг-экв галловой кислоты/г сухого веса) отмечается в цветках монарды дудчатой - 14,721; в цветках и листьях буквицы лекарственной - 13,832 и 14,659 соответственно; в листьях шалфея мускатного - 31,970; в листьях репешка аптечного - 43,631. Хромато-масс-спектрометрический анализ экстрактов выбранных лекарственных растений позволил определить в шалфее мускатном наличие кверцитрина гидрата (молекулярный ион $[M+H]^+$ с m/z 449.75), в душице обыкновенной – розмариновую кислоту (молекулярный ион $[M+H]^+$ с m/z 361.80), в репешке аптечном – кверцитин (молекулярный ион $[M+H]^+$ с m/z 463.74), в цмине песчаном - кемпферол (молекулярный ион $[M+H]^+$ с m/z 287.58), в воробейнике лекарственном - изокверцитрин (молекулярный ион $[M+H]^+$ с m/z 465.65).

В образцах экстрактов лекарственных растений, выращенных на территории Ливии, были идентифицированы следующие флавоноиды: ориентин, изоориентин, витексин и изовитексин (пажитник сенной), розмариновая кислота, байкалин и эриодиктиол (чабрец головчатый), кверцимеритрин и герниарин (ромашка аптечная), лютеолин-7-О-глюкуронид, диосмин, байкалин и розмариновая кислота (шалфей лекарственный), кемпферол-3- β -D-глюкопиранозид (ладанник шалфейлистный). Отмечается, что данные растения имеют широкий спектр флавоноидов и являются более предпочтительными для использования в качестве сырья для фармацевтической промышленности. На следующем этапе планируется исследовать растения, произрастающие в Республике Узбекистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комплексная экстракция гликанов и флавоноидов из растительного сырья / Б. Б. Тихонов [и др.] // Вестн. Твер. гос. техн. ун-та. – 2011. – № 19. – С. 57–63.
2. Биологически активные вещества пряно-ароматических и лекарственных растений коллекции Никитского ботанического сада / А.Е. Палий [и др.] // Сб. науч. тр. / Гос. Никит. ботан. сад. – Ялта, 2014. – Т. 139. – С. 107–115.
3. Evaluation of antimicrobial activities of commercial herb and spice extracts against selected food-borne bacteria / A. M. Witkowska [et al.] // J. of Food Research. – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 37–54.
4. Singleton, V.L. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent / V.L. Singleton, R. Orthofer, R. M. Lamuela-Raventós // Methods in Enzymology. – 1999. – Vol. 299. – P. 152–178.

ПОИСК И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВЕННЫХ БАКТЕРИЙ-ДЕСТРУКТОРОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Более полувека назад синтетические полимерные материалы начали активно применять практически во всех областях, становясь неотъемлемой частью нашей повседневной жизни. Однако с расширением использования, неминуемо, полимерные материалы стали одной из наиболее значительных частей твердых отходов, что привело к обострению проблемы их утилизации, характерной многим промышленно-развитым странам в том числе и Беларуси.

Значительную часть синтетических полимерных материалов занимают полиэфиры - высокомолекулярные соединения, содержащие в основной цепи сложноэфирные группы. Наиболее распространенными представителями этой группы полимеров являются полиэтилентерефталат и полилактид.

Для изучения закономерностей биологической деградации полимеров первоочередной задачей являлось выделение высокоактивных изолятов микроорганизмов, способных к биодegradации пластиков в естественных условиях.

В качестве образцов, необходимых для выделения и отбора микроорганизмов, использовали полилактид.

В качестве источника изолятов выступали фрагменты полимерных пленок, которые долгое время находились в почве.

Фрагменты пленок помещали в качалочные колбы, которые инкубировали до достижения высокой мутности суспензии. По достижении мутности, свидетельствующей о наличии активного развития микроорганизмов, суспензии высевали на питательный агар методом Коха. Посевы инкубировали в течение 4-х суток при 30 °С по прошествии которых регистрировали образование бактериальных колоний.

После перекрестных пересевов изолятов на соответствующие среды и исключения аналогичных по морфологии, в общей сложности получено 10 изолятов бактерий (в том числе, 2 изолята актиномицетов) и 2 изолята мицелиальных грибов, которые, предположительно, способны утилизировать синтетические полимеры.

Для отбора наиболее перспективных изолятов, все микроорганизмы подвергли исследованию на наличие комплекса литических ферментов, а именно: протеиназ, эстераз и липаз. Для этого воспользовались стандартными микробиологическими методами [1].

Большинство из анализируемых бактериальных штаммов, оказались способны к расщеплению как липидов, так и протеинов (в частности желатина). Лишь 3 штамма обладали либо слабыми активностями, либо не проявляли их вообще. Однако наличие гидролитических ферментов не может однозначно указывать на наличие способности к деградации полимеров.

Отобранные штаммы подвергли инкубированию, в условиях аэрации с полилактидом в качестве единственного источника углерода и энергии, в течении 10 недель. По прошествии которых, анализировали мутность суспензии. На основе показателей мутности отобраны наиболее перспективные штаммы, потенциально способные к деградации полиэфиров.

На следующем этапе для всех отобранных изолятов на основании морфологических и основных физиолого-биохимические свойств проводили предварительную идентификацию. Для этого изучили морфологию вегетативных клеток, спорообразование, подвижность, окраску по Граму, каталазную, оксидазную, способность к усвоению различных углеводов.

В итоге, выделенные бактериальные изоляты предварительно отнесены к широко распространённым почвенным бактериям таких родов, как *Pseudomonas* (Л.4', ПК.7), *Bacillus* (Л.1', Л.6', ПК.11) известных своей способностью ассимилировать разнообразные природные полимерные материалы, а также другие ксенобиотики [2].

В результате исследования нами установлено, что поверхность полимерных материалов, находящихся длительное время в почве, населена в значительной степени бактериями, видовое разнообразие которых существенно ограничено.

При использовании в качестве элективного фактора при выделении бактерий полилактид, как единственный источник углерода и энергии удастся выделить из окружающей среды бактерии 2 родов – *Pseudomonas*, *Bacillus*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нетрусов А. И., Егорова М. А., Захарчук Л. М. и др. Практикум по микробиологии. М. : Академия, 2005.
2. Wilkes R. A., Aristilde L. Degradation and metabolism of synthetic plastics and associated products by *Pseudomonas* sp.: capabilities and challenges // Journal of applied microbiology. – 2017. – №. 3. – P. 582-593.

УДК 615.014:615.45-053.2:615.12(043.2)

С.С. Мальчёнкова, магистр фарм. наук, ассист.;
Н.С. Голяк, канд. фарм. наук, доц. (БГМУ, г. Минск)

ПЕРОРАЛЬНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ФОРМЫ АПТЕЧНОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЛЯ ДЕТЕЙ

Фармакологическая коррекция заболеваний у детей основана на использовании активных фармацевтических субстанций синтетического или растительного происхождения в подходящей лекарственной форме. Большинство применяемых лекарственных средств выпускается фармацевтической промышленностью в виде лекарственных форм для взрослых – таблетки, капсулы, драже. При этом дозы таких препаратов значительно превосходят те, что используются в педиатрической практике. В Республике Беларусь, равно как и во всем остальном мире, остро стоит проблема разработки лекарственных средств для детей. Допуск препарата к использованию у населения возможен только после завершённых клинических исследований. При этом клинические исследования в основном проводятся с участием взрослых добровольцев, а участие детей ограничено этическими нормами и законодательными актами. Сообщается, что до 90% препаратов применяются в педиатрии без надлежащих клинических исследований [1]. Полученные фармакокинетические и фармакодинамические результаты исследований у взрослых просто экстраполируются на детскую популяцию. Однако, детский организм отличается от взрослого не только меньшими параметрами тела (вес, рост), но и другой интенсивностью протекания биохимических и физиологических процессов. В то же время дети нуждаются в лекарственных формах, соответствующих их возрасту. Поэтому часто складывается ситуация, когда для фармакотерапии используется препарат, который не исследовался в педиатрической популяции и не имеет подходящей для использования у детей лекарственной формы. Особенно уязвимой группой являются младенцы и дети младшего возраста, для которых разнообразие лекарственных форм крайне ограничено. Согласно рекомендациям Европейского агентства лекарственных средств, выбор лекарственной формы для детей должен обосновываться продолжительностью фармакотерапии, свойствами действующего вещества и вспомогательных компонентов, рисками ошибок при дозировании, удобством для родителей или лиц, осуществляющих уход за детьми [2]. Сложности в разработке и испытаниях приводят к ограниченному ассортименту доступных лекарственных препаратов для детей. В Республике Беларусь эту проблему частично решают аптечные организа-

ции, осуществляющие изготовление лекарственных средств. Среди экстемпоральных форм преобладают мягкие наружные средства и твердые пероральные формы (порошки). Ряд законодательно нерешенных вопросов и трудности в закупках активных субстанций в малых фасовках приводит к тому, что аптеки изготавливают пероральные порошки из готовых лекарственных форм для взрослых (таблеток, капсул), то есть модифицируют произведенный промышленным способом препарат.

Целью данной работы является анализ ассортимента изготавливаемых аптеками твердых пероральных форм для детей и способов модификации готовых препаратов в условиях производственной аптеки.

Согласно Рекомендациям ЕАЭС модификация лекарственных форм препаратов для взрослых при их использовании у детей является крайней мерой, хотя «...в то же время во многих случаях это считается неизбежной и необходимой операцией...» [3]. Под модификацией понимают любые манипуляции с препаратом перед его приемом – измельчение, растворение в жидкости, высыпание из капсулы, разрезание суппозитория и др. В ряде западных стран (Германия, Бельгия, США) в условиях аптеки из активных субстанций изготавливаются жидкие препараты (суспензии, сиропы), которые дозируются специальными шприцами. Жидкие формы удобно дозировать и хранить, однако они нуждаются в коррекции вкуса, стабилизации и защите от микробиологического обсеменения. Кроме того, жидкие препараты требуют наличия четкой инструкции отмеривания для тех, кто осуществляет терапию [4].

Производственные аптеки Республики Беларусь модифицируют коммерчески доступные твердые готовые формы (таблетки, капсулы) путем их измельчения и смешивания с индифферентными веществами (сахар или глюкоза), создающими необходимую массу и заодно корректирующими вкусовые свойства порошка, а затем разделяют его на отдельные дозы. Такой подход не лишен здравого смысла, так как не «усложняет» лекарственную форму за счет дополнительных вспомогательных веществ. Часть готовых таблеток покрыты оболочкой, поэтому при изготовлении присутствует стадия просеивания полученного порошка. Если модификации подвергаются капсулы, то после вскрытия содержимое просто перемешивается с выбранным наполнителем. Готовые порошки разделяются на дозы взвешиванием на ручных или электронных весах и упаковываются в бумажные капсулы. Ассортимент порошков, изготавливаемых из готовых таблеток и капсул производственными аптеками Беларуси, приведен в таблице.

Таблица – Твердые пероральные формы для детей

№ п/п	Наименование порошка	Фармакотерапевтическая группа готового препарата
1.	Атенолол	Бета ₁ -адреноблокатор селективный
2.	Амлодипин	Блокатор медленных кальциевых каналов
3.	Гидрокортизон	Глюкокортикостероид
4.	Гидрохлортиазид	Диуретик (тиазидный)
5.	Дигоксин	Кардиотоническое средство (сердечный гликозид)
6.	Левотироксин	Тиреоидное средство (гормоны щитовидной железы)
7.	Леветирацетам (Летирам)	Противоэпилептик
8.	Метопролол	Бета ₁ -адреноблокатор селективный
9.	Ницерголин (Сермион)	Альфа-адреноблокатор
10.	Ноофен	Ноотроп, психостимулятор
11.	Пропранолол (Обзидан)	Бета-адреноблокатор
12.	Такролимус (Програф)	Иммунодепрессант
13.	Силденафил	Ингибитор фосфодиэстеразы 5
14.	Спиринолактон (Верошпирон)	Диуретик калийсберегающий
15.	Телмисартан	Антагонист рецепторов ангиотензина II
16.	Урсодезоксихолевая кислота	Гепатопротекторное средство
17.	Фенобарбитал	Противосудорожное средство
18.	Флуконазол	Противогрибковое средство
19.	Эналаприл	Блокатор ангиотензи превращающего фермента

Как следует из таблицы в детской практике применяются препараты для лечения сердечно-сосудистых заболеваний (ингибиторы АПФ, блокаторы кальциевых каналов, сердечные гликозиды, бета-адреноблокаторы), корректоры нарушений мозгового кровообращения, гормоны, диуретики, иммуносупрессоры. Использование готовых препаратов для изготовления пероральных порошков покрывает потребность в лекарственных средствах с малым индивидуальным дозированием для детей разных возрастных групп. Однако, измельчение таблеток и смешивание порошка с глюкозой приводит к возникновению новой комбинации веществ с иной химической, физической стабильностью. Приготовление порошков осуществляется вручную, поэтому существует риск неравномерного распределения активного компонента в дозах порошков.

Заключение: аптечное производство в Республике Беларусь позволяет покрыть потребность в лекарственных средствах с малой дозировкой для детей в условиях ограниченного заводского ассортимента детских лекарственных форм. Для изготовления аптеки используют готовые препараты для взрослых в виде таблеток и капсул, модификация которых заключается в измельчении и смешивании с индифферентным наполнителем. В качестве первичной упаковки используются бумажные капсулы. На современном этапе актуальным является изучение физико-химической стабильности и сроков годности изготавливаемых порошков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Василевский, И.В. Клиническая фармакология и педиатрическая практика / И. В. Василевский. – Международные обзоры: клиническая практика и здоровье. – 2014. – №6. – С. 5-23.

2. ЕМА [Электронный ресурс] / Guideline on pharmaceutical development of medicines for paediatric use. – Режим доступа: <https://www.bsmu.by/files/3d90c8947a3fc3f04644b2271190c485/>. – Дата доступа: 07.01.2022.

3. ЕАЭС [Электронный ресурс] / Руководство по определению в общей характеристике лекарственного препарата и инструкции по медицинскому применению возможности использования лекарственной формы лекарственного препарата в педиатрической практике или на ограниченной части педиатрической популяции. – Режим доступа: https://docs.eaeunion.org/pd/ruru/0115779/pd_14012021_mdos.pdf. – Дата доступа: 07.01.2022.

4. Лекарственные препараты в педиатрии: проблемы и перспективы [Электронный ресурс] / В. Н. Шестаков [и др.] // Терапевт. – 2019. – №11. – Режим доступа: https://gilsinp.ru/?wpfb_dl=396. – Дата доступа: 07.01.2022.

УДК 579.25:577.152.1

Т.В. Семашко, доц., канд. биол. наук, вед. науч. сотр.
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск);

В.А. Зубарь, студ. биологического факультета
(Белорусский государственный университет, Минск);

Л.А. Жуковская, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

БИЛИРУБИНОКСИДАЗЫ МИЦЕЛИАЛЬНЫХ ГРИБОВ: ПОДБОР МЕТОДОВ СКРИНИНГА МИКРООРГАНИЗМОВ – ПРОДУЦЕНТОВ ФЕРМЕНТА

Билирубиноксидаза (КФ 1.3.3.5) является медьсодержащей оксидазой, которая катализирует окисление билирубина до биливердина *in vitro*. При этом происходит четырехэлектронное восстановление молекулярного кислорода до воды. Фермент нашел применение в текстильной, целлюлозно-бумажной, пищевой и косметической промышленности, медицине. Его используют в органическом синтезе, для детоксикации и обесцвечивания сточных вод, для деградации ксенобиотиков и биоремедиации [1].

Фермент обладает рядом уникальных свойств таких как: температурная стабильность, мягкие условия окисления широкого спектра органических веществ без образования токсичных промежуточных продуктов [1, 2]. Это делает билирубиноксидазу привлекательной для более глубокого изучения, первоначальным этапом которого является поиск микроорганизмов – продуцентов фермента.

Цель работы: анализ методов первичного скрининга микроорганизмов-продуцентов билирубиноксидазы.

Отбор продуцентов любых ферментов можно проводить двумя способами: с использованием дифференциальных сред и методом ДНК-скрининга. Первый метод считается классическим, он позволяет проверить большое количество культур путем выращивания их на средах, содержащих соединения, обеспечивающие отбор определенных штаммов-продуцентов. Нами была проверена способность штаммов расти на средах, содержащих, илирубин в качестве субстрата и о-дианизидин в качестве хромогенного индикатора проявления ферментативной активности. В работе использовали следующие штаммы микроорганизмов *Myrothecium* sp., *Bacillus subtilis* 12, *Saccharomyces cerevisiae*, находящиеся в коллекции лаборатории ферментов Института микробиологии НАН Беларуси. Гриб *Myrothecium* и бактерии *Bacillus subtilis* – известны, по литературным данным, как культуры, синтезирующие

билирубиноксидазы, *Saccharomyces cerevisiae* не является продуцентом данного фермента. При взаимодействии билирубина и о-дианизидина под действием билирубиноксидаз должна образовываться коричневая окраска вокруг колоний. Однако окраска наблюдалась во всех проверенных случаях. Вероятно, данные культуры синтезируют лакказы или фенолоксидазы, что мешало проведению скрининга с помощью дифференциальных сред, поэтому в последующем использовался скрининг продуцентов билирубиноксидаз с помощью праймеров.

Для ДНК скрининга с помощью праймеров и анализа нуклеотидных последовательностей использовали следующие компьютерные программы. MEGA, SnapGene Viewer, MolBiol.ru, Clustal Omega, NCBI, NCBI GenBank, BLAST, NCBI Gene.

Было выявлено, что среди дрожжей не встречались штаммы, несущие гены билирубиноксидазы. Гены билирубиноксидазы обнаружены у 14 видов микроорганизмов. Наибольшее количество штаммов микроорганизмов, имеющих данные гены, относятся к отделу *Ascomycota*. Сравнительный анализ экзонных последовательностей, кодирующих данный фермент показал низкий уровень гомологии. Для более детального анализа использовали последовательности генов билирубиноксидазы микроорганизмов отделов *Ascomycota* (8 штаммов) и *Basidiomycota* (2 штамма).

При построении филогенетического древа было выяснено, что *Colletotrichum scovillei*, *Colletotrichum orchidophilum*, *Colletotrichum higginsianum* IMI 349063, являются наиболее близкими в эволюционном плане. *Colletotrichum fructicola*, *Colletotrichum siamense* образуют общий кластер с данными представителями. Штамм *Colletotrichum scovillei* TJNH1 эволюционировали другим путем. *Verticillium dahliae* VdLs.17, *Verticillium alfalfae* VaMs.102 являются сходными. Гены, обнаруженные в одном штамме могут идти по разным путям эволюции (например, *Pyricularia oryzae* 70-15, *Pestalotiopsis fici* W106-1, *Myrothecium verrucaria*).

Руководствуясь данными, полученными после выравнивая, можно заключить, что нуклеотидные последовательности, кодирующие билирубиноксидазы, характеризуются низким процентом гомологии. Поэтому для скрининга были выбраны наиболее консервативные последовательности, имеющие высокую степень сходства (рисунок). Таким образом, в результате проведенного эксперимента были подобраны 2 пары праймеров, температура отжига которых составляла 52-55 °С.

```

1 agatccgacgcctgcgacagtatccattcctggcgttctcgttcaaggaacaaggccga 227
2 tgatgcaattgtcgtcaacggtgcttccctgcaccgctcatcacaggaagaaggccga 200
   *** * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
1 tatccattggcacggttttcttccaaagccggatcttcgtgggctgatggctcccgcttctcgt 347
2 cattcattggcacggttcttccaagaagggaaactaactgggacggatggctcgtttgt 320
   ** * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
Forward BF3 20 п.о. температура отжига праймеров 52-54 °C
1 gaccgaatgccccgctgcgctcctgagatagtttccctgtacaatttcaatgtcccagacca 407
2 taatcaatgccccatgccccggcattcgttccctctacgacttccgggtccctgacca 380
   * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
1 agctggaacggttttggtatcactcgcctcttccaccaatattgtgacggcctcagagg 467
2 agctggcaccttctggtaaccacagccatttatcaactcagtactcggatggcttaagagg 440
   * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
1 accattcgtggtatcagaccctcggactcggacttgaggtttatacgatattgacaacgc 527
2 tcctattgtcgtttacgacccaatgatccacatgcagatttgtatgatgtcgacaacga 500
   * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
1 agcagatgctgtcaacattgtcccacacagctggatagattcagatcttccgctggcca 824
2 agctgacagtgtaacacccgagcctctagttgtcgacgccatcccacatcttgcggaca 800
   *** ** * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
1 acgctactccttctgcttgaactgctgatcaaacgctggcaactactggattcgcggca 884
2 caggcctactccttctgcttcttagcgggtcaaggacatcgacaactactggatcggcgca 860
   * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
18 53
2 ccctaacttcggcacaactggattcggcagtggtatcaactctgccattctcggctacca 920
   * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
1 tcctgcgcccggacgtagtcaa---cactggcactgggcgcaacgacaacgctcactat 1409
2 ccggatctggcggaagctcgtctcgaccggcagccggccggcaacgacaacgctcactat 1394
   ** * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
Revers 18 п.о. температура отжига праймеров 53 °C GTGACGTTGTGCTTCGCG
19 п.о. температура отжига праймеров 53-55 °C MGTGACGTTGTGCTTCGCG
1 tcgcttccgtgaccgacaacccagggccgtggttccctccactgtcacattgatggcatct 1469
2 ccgattcacgaccgacaacccgggtccgtggttccctccactg ccacatcgcactccacct 1454
   ** *** * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
Revers 17 п.о. температура отжига праймеров 52 °C

```

Рисунок – Поиск консервативных последовательностей у генов базидиомицетов, кодирующих билирубиноксидазы

Подобренные праймеры будут использоваться в дальнейшей работе для скрининга грибов отделов *Ascomycota* и *Basidiomycota*, продуцирующих билирубиноксидазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mano, N. Features and applications of bilirubin oxidases / N. Mano // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2012. – Vol. 96, №2. – P. 301–307.
2. Kataoka K. High-level expression of *Myrothecium verrucaria* bilirubin oxidase in *Pichia pastoris*, and its facile purification and characterization / K. Kataoka, K. Tanaka, Y. Sakai, T. Sakurai // Protein Expr Purif. – 2005. – Vol. 41, №1. – P.77–83.

**ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИНДУКТОРОВ
НА АНТИМИКРОБНУЮ АКТИВНОСТЬ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
ACINETOBACTER CALCOACETICUS ИМВ В-7241**

Наличие в окружающей среде устойчивых к антибиотикам генов и устойчивых к антибиотикам бактерий существенно повышает распространение резистентности к антибиотикам [1].

Для решения этих проблем осуществляются исследования в нескольких направлениях: во-первых, поиск альтернативных антибиотикам веществ природного происхождения [2]; во-вторых, совместное культивирование продуцентов антимикробных соединений с биологическими индукторами для повышения антимикробной активности [3].

Ранее было установлено, что *Acinetobacter calcoaceticus* ИМВ В-7241 образует комплекс поверхностно-активных амино- и гликолипидов на отходах производства биодизеля, однако синтезированные поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладали невысокой антимикробной и антиадгезивной активностью по сравнению с полученными на очищенном глицерине [4].

Интерес к отходам производства биодизеля как субстрата для использования в биотехнологических процессах обусловлен тем, что на сегодняшний день хранение этих токсичных промышленных отходов является потенциальной экологической проблемой.

Цель работы - исследовать антимикробную активность поверхностно-активных веществ, синтезированных *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241 на глицерине различной степени очистки в присутствии биологических индукторов (конкурентных микроорганизмов).

Штамм *Acinetobacter calcoaceticus* ИМВ В-7241 изолирован из загрязненной нефтепродуктами почвы. В качестве индуктора использовали и почвенный штамм *Bacillus subtilis* БТ-2. Индуктор вносили в среду культивирования продуцента ПАВ в виде живых или инактивированных автоклавированием клеток, а также в виде супернатанта.

В *таблице* представлены данные по действию на бактерии ПАВ, синтезированных *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241 в присутствии индукторов. Эти данные свидетельствуют о том, что наиболее эффективным индуктором оказались живые клетки *B. subtilis* БТ-2: внесение их в среду с обоими субстратами сопровождалось синтезом ПАВ, минимальные ингибирующие концентрации которых по отношению к бактериальным

тест-культурам были в 2-20 раз ниже, чем установленные для поверхностно-активных веществ, полученных без индуктора.

Использование в качестве индуктора инактивированных клеток *B. subtilis* БТ-2 позволило повысить антимикробную активность ПАВ по отношению к бактериям в 2-8 раз по сравнению с показателями для поверхностно-активных веществ, синтезированных в среде без индуктора. Отметим, что ПАВ, полученные в присутствии *B. subtilis* БТ-2, характеризовались высокой антимикробной активностью не только по отношению к этому биологическому индуктору, но и другим грамположительным (*S. aureus* БМС-1) и грамотрицательным (*P. vulgaris* ПА-12, *E. cloacae* С-8) бактериям.

Таблица – Антимикробная активность поверхностно-активных веществ, синтезированных *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241 в присутствии биологических индукторов

Субстрат для синтеза ПАВ	Биологический индуктор	Минимальные ингибирующие концентрации (мкг/мл) по отношению			
		<i>Bacillus subtilis</i> БТ-2 (споры)	<i>Staphylococcus aureus</i> БМС-1	<i>Proteus vulgaris</i> ПА-12	<i>Enterobacter cloacae</i> С-8
Очищенный глицерин	Контроль (без индуктора)	2,8	2,8	5,6	5,6
	Живые клетки <i>Bacillus subtilis</i> БТ-2	0,23	0,23	1,84	0,46
	Инактивированные клетки <i>Bacillus subtilis</i> БТ-2	1,4	1,4	1,4	0,7
	Супернатант	1,4	2,8	2,8	1,4
Отходы производства биодизеля	Контроль (без индуктора)	9,8	4,9	9,8	19,6
	Живые клетки <i>Bacillus subtilis</i> БТ-2	0,85	0,85	1,7	0,85
	Инактивированные клетки <i>Bacillus subtilis</i> БТ-2	2,2	2,2	2,2	4,4
	Супернатант	4,6	2,3	4,6	18,4

Примечание. При определении минимальных ингибирующих концентраций погрешность не превышала 5%

Полученные нами данные по более высокой эффективности живых клеток индуктора по сравнению с инактивированными или супернатантом могут свидетельствовать о том, что индуцирующий фактор связан с клетками, а индукция требует как химического, так и биологического взаимодействия между продуцентом ПАВ и конкуре-

нтным микроорганизмом.

Таким образом, в результате проведенной работы установлена возможность регуляции антимикробной активности поверхностно-активных веществ *A. calcoaceticus* ИМВ В-7241 при внесении в среду культивирования продуцента клеток конкурентных бактерий *B. subtilis* БТ-2. Важно, что в таких условиях культивирования существенно повышалась антимикробная активность поверхностно-активных веществ, синтезированных на токсичных промышленных отходах производства биодизеля.

ЛИТЕРАТУРА

1 Lin, Z., Yuan, T., Zhou, L., Cheng, S., Qu, X., Lu, P., Feng, Q. Impact factors of the accumulation, migration and spread of antibiotic resistance in the environment // *Environmental Geochemistry and Health*. 2021. Vol. 43(5). P. 1741–1758.

2 Ceresa, C., Fracchia, L., Fedeli, E., Porta, C., Banat, I. M. Recent advances in biomedical, therapeutic and pharmaceutical applications of microbial surfactants // *Pharmaceutics*. 2021. Vol. 13(4). P. 466.

3 Hifnawy, S. M., Hassan, H. M., Mohammed, R., Fouda, M. M., Sayed, A. M., Hamed, A. A., Abdelmohsen, U. R. Induction of Antibacterial Metabolites by Co-Cultivation of Two Red-Sea-Sponge-Associated *Actinomycetes* *Micromonospora* sp. UR56 and *Actinokinetespora* sp. EG49 // *Marine Drugs*. 2020. Vol. 18(5). P. 243.

4 Pirog, T. P., Lutsay, D. A., Kliuchka, L. V., Beregova, K. A. Antimicrobial activity of surfactants of microbial origin // *Biotechnologia Acta*. 2019. Vol. 12(1). P. 39–57.

УДК 637.133/.07

И.В. Подорожня, мл. науч. сотр., маг. техн. наук
(Приборостроительный завод Оптрон, г. Минск);

С.С. Ветохин, зав. кафедрой, канд. физ.-мат. наук (БГТУ, г. Минск)

СРАВНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПАСТЕРИЗОВАННОГО И СТЕРИЛИЗОВАННОГО БЕЗЛАКТОЗНОГО МОЛОКА

В основе лечения лактазной недостаточности лежит снижение количества лактозы в пище, вплоть до ее полного исключения или применения препаратов лактазы [1]. Согласно [2] безлактозным молоком является продукт переработки молока, в котором лактоза гидролизована или удалена. Содержание лактозы в таком продукте должно составлять не более 0,1 г на 1 л готового к употреблению продукта [2].

Безлактозное молоко обладает следующими полезными свойствами: гипоаллергенно, легко усваивается, слаще на вкус, полезно для кормящих мам, имеет такое же число витаминов и минералов, как и цельное молоко [3].

Информация о показателях питьевого безлактозного молока слабо либо совсем не представлена в литературных источниках.

С этой целью в нашей работе проведено сравнительное исследование отдельных физико-химических показателей предлагаемого одним отечественным изготовителем пастеризованного и стерилизованного питьевого безлактозного молока. Образцы разных партий были закуплены нами в торговой сети Минска в 2018–2021 гг.

Полученные результаты исследований некоторых физико-химических показателей отобранных образцов пищевой продукции приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Средние значения физико-химических показателей безлактозного питьевого молока по видам термообработки

Показатель	Вид термообработки	
	Пастеризация	Стерилизация
Температура замерзания, °С	-0,775±0,009	-0,780±0,009
Титруемая кислотность, °Т	16,1±0,6	17,8±0,7
Удельная электропроводность, мСм/см	5,13±0,11	5,06±0,06
рН	6,74±0,08	6,67±0,08
a_w	0,976±0,022	0,989±0,022
Плотность, кг/м ³	1028,3±1,1	1029,2±0,7
Содержание влаги, %	88,72±0,13	88,82±0,14
Содержание СОМО, %	8,08±0,13	7,98±0,13

Таблица 2 - Диапазон средних значений физико-химических показателей безлактозного питьевого молока по видам термообработки

Показатель	Вид термообработки	
	Пастеризация	Стерилизация
Температура замерзания, °С	-0,801...-0,743	-0,810...-0,733
Титруемая кислотность, °Т	15,0...18,0	16,0...21,0
Удельная электропроводность, мСм/см	4,80...5,57	4,84...5,31
рН	6,48...6,89	6,46...7,20
a_w	0,934...1,000	0,952...1,000
Плотность, кг/м ³	1025,1...1029,5	1028,0...1032,4
Содержание влаги, %	88,39...89,21	88,39...89,42
Содержание СОМО, %	7,59...8,41	7,38...8,41

Пищевая и энергетическая ценности как пастеризованного, так и стерилизованного продуктов, указанные в маркировке, одинаковы. Срок годности пастеризованного питьевого безлактозного молока со-

ставляет 15 суток, а стерилизованного – 6 месяцев.

По большинству физико-химических показателей питьевого безлактозного молока различной термической обработки получены схожие результаты. Хотя обнаружены ощутимые отличия в средних значениях титруемой и активной кислотностей и плотности между разными способами термической обработки. Очевидно, это связано с характеристиками молока-сырья и способом термической обработки пищевого продукта.

Мониторинг данных физико-химических показателей экспресс-методами будет способствовать выпуску высококачественных продуктов специализированного диетического профилактического питания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельмер С. В., Мухина Ю. Г., Чубарова А. И., Гераськина В. П., Гасилина Т. В. Непереносимость лактозы у детей и взрослых [Электронный ресурс]. URL: <https://www.lvach.ru/2005/01/4531964> (дата доступа: 06.01.2022).

2. ТР ТС 033/2013. О безопасности молока и молочной продукции [Текст]. – Введ. 01.05.2014 (введен впервые). – Минск : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2013. – 108 с.

3. #МОЖНО [Электронный ресурс]. URL: <http://zdravushka.by/продукция/можно/> (дата доступа: 06.01.2022).

УДК 579.61 / 571.27

С.А. Старовойтова, канд. биол. наук, доц.
(НУПТ, г.Киев, Украина)

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДОСТАВКИ ПРОБИОТИЧЕСКИХ МИКРООРГАНИЗМОВ

Многие исследования подчеркивают критическую важность нормобиоты кишечника для поддержания здоровья и благополучия человека. В частности, количество, тип и взаимодействие различных видов нормобиоты толстого кишечника человека связаны с различными хроническими и острыми заболеваниями [1, 2]. Актуальным вопросом в настоящее время является определение характеристик микробиома кишечника, связанных с определенными состояниями здоровья. Конечная цель - использовать эту информацию для манипулирования составом микробиома человека, чтобы способствовать его здоровью. Многочисленные стратегии были разработаны для манипулирования составом и структурой микробиоты кишечника. Фекальная трансплантация микробиоты - эффективный метод лечения людей с инфекцией

Clostridium difficile, воспалительным заболеванием кишечника и некоторыми другими желудочно-кишечными заболеваниями [2].

Однако фекальная трансплантация микробиоты не является удобным методом для массового использования, и следовательно актуальным вопросом биотехнологии остаётся поиск альтернативных подходов к управлению микробиотой кишечника, включая пероральную доставку пре-, про-, син-, пара, постбиотиков, а также иммуно- и психобиотиков и т.д., в том числе продуктов функционального питания, обогащенных пробиотическими микроорганизмами [3].

Однако есть некоторые опасения, что многие коммерческие пробиотические продукты неэффективны, поскольку полезные бактерии, входящие в их состав, не выживают при процессинге пищевых продуктов, хранении, и прохождении через верхние отделы желудочно-кишечного тракта (ЖКТ). Более того, даже если они достигают толстой кишки, они не могут закрепиться как часть кишечного микробиома и могут просто транзиторно выйти вместе с каловыми массами.

Доказано, что жизнеспособность пробиотиков можно улучшить, заключая их в микрогели или другие типы микрокапсул [4, 5].

Системы доставки пробиотических микроорганизмов для улучшения их жизнеспособности могут быть разработаны разными способами:

1) могут формировать физический барьер, защищающий пробиотики от любых проблемных компонентов окружающей среды (желудочные кислоты, соли желчных кислот, пищеварительные ферменты);

2) могут быть разработаны для совместного капсулирования пробиотиков со специфическими питательными веществами (легкоусвояемые углеводы, пищевые волокна, белки, липиды, минералы), которые помогают пробиотическим микроорганизмам выжить;

3) могут содержать добавки, которые обеспечивают благоприятный местный климат (антациды для контроля местного pH) для пробиотических микроорганизмов.

4) микрочастицы могут содержать помимо пробиотических микроорганизмов также секретируемые ими продукты, способствующие их выживанию. Например, некоторые пробиотические микроорганизмы выделяют ферменты, гидролизующие соли желчных кислот, которые защищают пробиотики от желчных солей в тонком кишечнике [1-5].

Немаловажен выбор технологии инкапсуляции. Основными методами для совместной инкапсуляции пробиотиков с биоактивными веществами в едином формате доставки являются: спрей сушка, сублимационная сушка, охлаждение распылением, эмульгирование, экструзия, и коацервация.

Микрокапсулирование – это процесс, при котором мельчайшие частицы жидкого или твердого ингредиента «упаковываются» в материал, защищающий их от воздействия окружающей среды. Микрокапсулы – миниатюрный контейнер, защищающий содержимое от испарения, окисления и разрушения до его высвобождения.

Микрокапсулирование имеет ряд преимуществ: позволяет замедлять высвобождение действующего начала, что приводит к пролонгированию действия препарата, его экономии, более эффективному использованию. Микрокапсулы позволяют осуществлять запрограммированное высвобождение в определенных условиях.

Выводы. Высокий интерес к важности нормобиоты кишечника для обеспечения здоровья человека привел к необходимости разработки систем пероральной доставки для инкапсулирования, защиты и доставки пробиотических микроорганизмов в толстый кишечник. Важной задачей современной биотехнологии является минимизировать затраты на технологию инкапсулирования пробиотических микроорганизмов. Стоимость может сильно различаться в зависимости от используемой технологии и объема продукта. Однако именно у технологии инкапсулирования пробиотических микроорганизмов большой потенциал в будущем для создания функциональных продуктов питания, обогащенных пробиотическими микроорганизмами, а также пребиотиками – как факторами роста нормобиоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yao M., Xie J., Du H., McClements D.J., Xiao H., Li L. Progress in microencapsulation of probiotics: A review// *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2020, Vol. 19, P. 857–874. DOI: 10.1111/1541-4337.12532.
2. Browne, A. S., Kelly, C. R. Fecal transplant in inflammatory bowel disease. *Gastroenterology Clinics of North America*, 2017, 46(4), P. 825–837. DOI: 10.1016/j.gtc.2017.08.005.
3. Starovoitova S.A. Probiotics as a remedy against stress // *Eurasian Journal of Applied Biotechnology*, 2018, №2, С. 1 - 11. DOI: 10.11134/btp.2.2018.1.
4. Yao, M., Li, B., Ye, H., Huang, W., Luo, Q., Xiao, H., Li, L. Enhanced viability of probiotics (*Pediococcus pentosaceus* Li05) by encapsulation in microgels doped with inorganic nanoparticles // *Food Hydrocolloids*, 2018, 83, P. 246–252. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.05.024.
5. Moreno J.S., Dima P., Chronakis I.S., Mendes A.C. Electrospayed ethyl cellulose core-shell microcapsules for the encapsulation of probiotics // *Pharmaceutics*, 2022, Vol. 14, P. 1-11. DOI:10.3390/pharmaceutics14010007.

УДК 60:678

В.В. Черепанский, студ.; Н.Н. Грегирчак, доц., канд. тех. наук
(НУПТ, г. Киев)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОЭТАПНОГО БИОСИНТЕЗА ПОЛИЛАКТИДА МИКРООРГАНИЗМАМИ

Полилактид – биосовместимый термопластичный алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Способность к биологическому разрушению под действием внеклеточных микробных дегполимераз до CO_2 и H_2O делает полилактид чрезвычайно перспективным в практическом применении по сравнению с химическими полимерами, которые не разлагаются и поэтому накапливаются в окружающей среде.

Известно, что мономером полилактата является молочная кислота, которую в промышленности получают методом микробного брожения сахаров из возобновляемого сырья. Молочная кислота – одна из самых распространенных гидроксикарбоновых кислот в организмах и в основном синтезируется из пирувата с помощью лактатдегидрогеназы. Однако данных о микроорганизмах, продуцирующих полилактид не было известно, возможно из-за отсутствия метаболических путей для полимеризации молочной кислоты в природе. Поэтому, разработки генной инженерии сосредоточились на использовании ферментативных путей - полимеризации молочной кислоты на основе полигидроксиалканоеат биосинтетического пути [1].

В исследованиях [2] отмечено, что ферментативная полимеризация молочной кислоты обеспечивалась благодаря использованию пропионил-КоА-трансферазы и разработанной полигидроксиалканоеатсинтазы. Это может упростить действующий биохимический процесс гибридного производства полилактида к одностадийному ферментативному производству. Созданные микроорганизмы, способны как к биосинтетическим, так и полимеризирующим путям синтеза молочной кислоты, могут использоваться как фабрики клеток, превращающих недорогие источники углерода, такие как глюкоза и ксилоза, в полилактид .

Исследования группы ученых во главе с *Dudley Q. M.* [3] показали, что по сравнению с синтезом *in vitro* полилактида с помощью трансферазы КоА и инженерной полигидроксиалканоеатсинтазы, синтез *in vivo* полилактида с помощью микробного штамма имеет ряд преимуществ. Система синтеза *in vivo*, как правило, является более надежной по сравнению с системой *in vitro*, поскольку сохраняется стабильность ферментов и промежуточных продуктов (метаболитов),

несмотря на изменение параметров процесса в определенном диапазоне, таких как pH и температура. Кроме того, микробная система не требует очистки ферментов и регенерации ко-факторов, являющихся одними из самых дорогих процессов. Поскольку широкомасштабный процесс ферментации молочной кислоты хорошо отлажен, лабораторную систему синтеза полилактида *in vivo* можно легко перенести на промышленное производство.

Подходы для оптимизации метаболических путей с целью синтеза полилактида могут быть рационально подобраны на основе имеющейся информации о метаболических путях и вовлеченных ферментах. Например, ген *ldhA*, кодирующий лактатдегидрогеназу, превращающей пируват в лактат, может быть выбран мишенью амплификации для содействия биосинтеза полилактида. Амплификация осуществляется любым способом: заменой нативного промотора *ldhA* на промотор *trc*, который может сильнее экспрессировать ген *ldhA* по сравнению с нативным промотором путем удаления естественных регуляций нативного промотора или чрезмерной экспрессии гена *ldhA* на основе плазмидной системы. В исследовании *Jung Y. K.* и *Lee S.* [4] рассматривается другой подход, предусматривающий инактивацию метаболических путей, которые могут уменьшить метаболические потоки по направлению к лактату. В этом контексте ген *pflB*, кодирующий пируватформатлиазу, удаляли из хромосомы для повышения уровня пирувата, блокируя превращение пирувата в формиат. Предполагается, что увеличение количества пирувата будет направлено на синтез лактата.

Другой подход направлен на воспроизведение в системе *in silico* метаболической модели в масштабе генома. Он может идентифицировать хромосомные гены, которые следует удалить или чрезмерно экспрессировать для увеличения темпов производства полилактида, учитывая скорость роста клеток. В исследовании *Jung Y. K.* и соавторов [5] по результатам моделирования выбрали два целевых гена - ген *adhE*, кодирующий ацетальдегид/алкогольдегидрогеназу, и ген *acs*, кодирующий ацетил-КоА-синтетазу. Действительно, изъятие *adhE* и чрезмерная экспрессия *acs* путем замены природного промотора на более сильный промотор показали эффективность при синтезе полилактида.

Следовательно, для синтеза полилактида путем одностадийного ферментативного производства из возобновляемого сырья разработаны и построены неестественные метаболические пути при полимеризации молочной кислоты на основе хорошо известного микробного полиэфира - биосинтетического пути полигидроксиалканоата. По новому биосинтетическому пути полилактида молочная кислота может

быть превращена в лактил-КоА с помощью пропионил-КоА-трансферазы, а затем лактил-КоА может полимеризоваться в полилактид с помощью сконструированной полигидроксиалаконатсинтазы. Ключевым прорывом в построении этого пути было то, что природные полигидроксиалканоатсинтезы, обладающие лишь незначительной активностью в отношении лактил-КоА, успешно усовершенствованы для восприятия лактил-КоА с повышенной специфичностью субстрата и активности. Эта микробная система имеет ряд преимуществ перед современными процессами, заключающимися в ферментации с последующим химическим процессом полимеризации. Во-первых, это упрощает нынешний многоступенчатый процесс производства полилактида в одноступенчатое брожение с использованием возобновляемого сырья. Во-вторых, микробная система открывает возможность получения разных сополимеров, придающих более разнообразные свойства материалу. В-третьих, когда применяется одноступенчатый процесс брожения очистка полимеров является простым и экономически выгодным этапом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chung H., et al. Biobased production of monomers and polymers by metabolically engineered microorganisms. *Current Opinion in Biotechnology*. 2015; 36: 73–84.
2. Choi S.Y., et al. Biocatalytic synthesis of polylactate and its copolymers by engineered microorganisms. *Methods Enzymol*. 2019; 627: 125–162.
3. Dudley Q. M., Karim A. S., & Jewett, M. C. Cell-free metabolic engineering: Biomanufacturing beyond the cell. *Biotechnology Journal*. 2015; 10: 69–82.
4. Ren Y., et al. Microbial synthesis of a novel terpolyester P(LA-co-3HB-co-3HP) from low-cost substrates. *Microbial Biotechnology*. 2017; 10: 371–380.
5. Mizuno S., et al. Biosynthesis of polyhydroxyalkanoates containing 2-hydroxy-4-methylvalerate and 2-hydroxy-3-phenylpropionate units from a related or unrelated carbon source. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2018; 125: 295–300.

УДК 579.22:579.69:577.152.1

Л.А. Жуковская, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.

(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск);

М.В. Мунтянова, магистрант биологического факультета

(Белорусский государственный университет, г. Минск);

Т.В. Семашко, доц., канд. биол. наук, вед. науч. сотр.

(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ pH ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ НА РОСТ И ОБРАЗОВАНИЕ ВНЕКЛЕТОЧНОЙ ХОЛЕСТЕРОЛОКСИДАЗЫ ГРИБАМИ РОДА *PENICILLIUM*

Среди различных физических параметров концентрация водородных ионов (рН) оказывает существенное влияние на жизнедеятельность микроорганизмов. Данный показатель может воздействовать на растворимость и поглощение микроорганизмами питательных веществ, морфологию клеточной мембраны, активность синтезируемых ими ферментов [1].

Холестеролоксидаза (ХО) (КФ 1.1.3.6.) – мономерный бифункциональный флавинадениндинуклеотид (ФАД) зависимый фермент, принадлежащий к классу оксидоредуктаз, катализирующий окисление холестерина, используя кислород в качестве акцептора [2].

Известно, что для большинства бактериальных штаммов, продуцирующих ХО, оптимальное начальное значение рН питательной среды находится в диапазоне 6,0-8,0 [3]. Что касается мицелиальных грибов, продуцирующих данный фермент, то литературные данные, касающиеся этого вопроса, отсутствуют.

Цель работы – изучить влияние начального рН питательной среды на рост грибов рода *Penicillium* и образование ими внеклеточной холестеролоксидазы.

Ранее нами был проведен скрининг мицелиальных грибов, продуцирующих внеклеточные ХО, и отобраны наиболее активные штаммы [4].

В ходе эксперимента использовались: *Penicillium canescens*, *P. chrysogenum*, *P. kapuscinskii*, *P. roquefortii*. Глубинное культивирование отобранных штаммов осуществляли с использованием глюкозо-пептонной питательной среды с начальными значениями рН 5,0-9,0 (*P. kapuscinskii*) и рН 6,0-10,0 (*P. canescens*, *P. chrysogenum*, *P. roquefortii*). Активность внеклеточной ХО определяли спектрофотометрически [5]. Белок анализировали по методу Bradford, рН – потенциометрически.

Показано, что в процессе культивирования всех отобранных штаммов происходит снижение конечного рН питательной среды на 0,12-4,08. Конечное значение рН варьировало от 4,69 до 8,01 в зависимости от штамма и начального рН среды (рисунок 1).

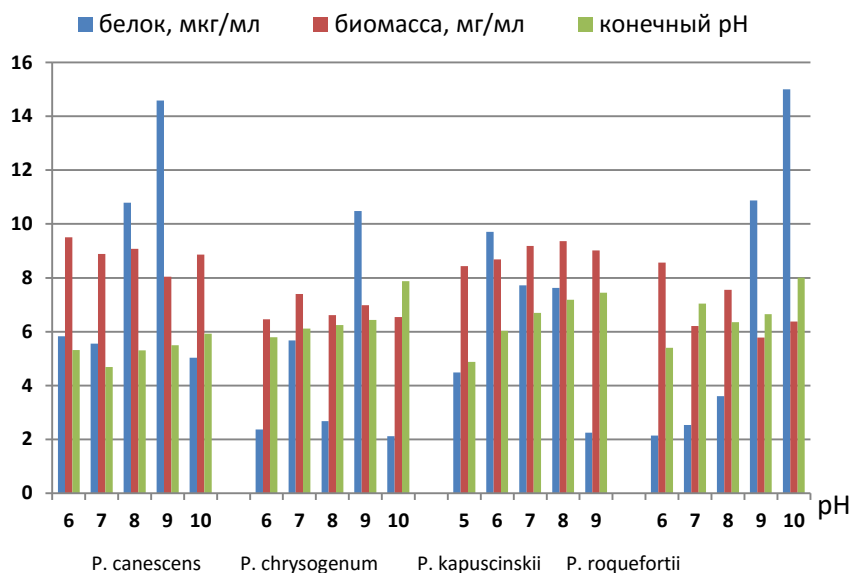


Рисунок 1 – Характеристика роста грибов рода *Penicillium* на средах с различным значением рН питательной среды

Установлено, что изучаемые штаммы по окончании культивирования накапливали 5,78-9,51 мг/мл биомассы. Оптимальное значение рН для роста *P. canescens* – 6,0 (9,51 мг/мл), *P. chrysogenum* – рН 7,0 (7,4 мг/мл), *P. kapuscinskii* – рН 8,0 (9,36 мг/мл) и для *P. roquefortii* рН – 6,0 (8,57 мг/мл). Что касается количества белка, то его значение варьировало в пределах 2,11-15,0 мкг/мл. Наибольшие показатели получены у *P. canescens* (14,59 мкг/мл) при начальном рН питательной среды 9,0 и для *P. roquefortii* (15,0 мкг/мл) при рН 10,0.

Также в процессе анализа уровня синтеза внеклеточной ХО отобранными штаммами установлено, что начальный рН влиял на образование ими фермента. Наилучшие результаты получены для *P. canescens* (0,047 ед/мл) при рН 8,0, для *P. chrysogenum* (0,028 ед/мл) – рН 7,0, для *P. kapuscinskii* (0,055 ед/мл) – рН 6,0 и для *P. roquefortii* (0,042 ед/мл) рН – 9,0 (рисунок 2).

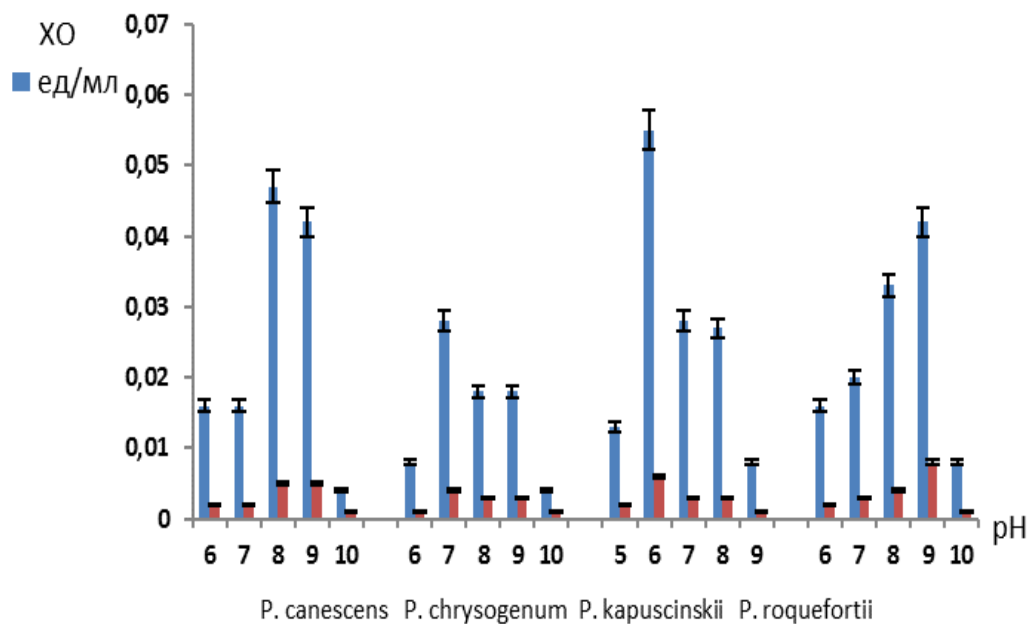


Рисунок 2 – Зависимость образования внеклеточной ХО грибами рода *Penicillium* от значения начального рН питательной среды

ЛИТЕРАТУРА

1. Noriyuki, D. Characteristics and biotechnological applications of microbial cholesterol oxidases / D. Noriyuki // *Appl Microbiol Biotechnol.* –2009. –Vol. 83. –P. 825-837.
2. Kumari, L. Purification and Characterization of an Extracellular Cholesterol Oxidase of *Bacillus subtilis* Isolated from Tiger Excreta / L. Kumari, S.S Kanwar // *Appl Biochem Biotechnology.* –2016. –Vol. 178. – P.353-367.
3. Moradpour, Z. Isolation, molecular identification and statistical optimization of culture condition for a new extracellular cholesterol oxidase producing strain using response surface methodology / Z. Moradpour, A. Ghasemian, A. Safari, M. Mohkam, Y. Ghasemi // *Ann Microbiol.* – 2013. –Vol. 63. –P. 941-950.
4. Zhukouskaya L.A., Semashko T.V., Muntsianava M.V. Fungi as potential producers of cholesterol oxidases // National scientific symposium with international participation: Modern biotechnologies – solutions to the challenges of the contemporary world, Moldova, Chisinau 2021, May 20-21. – P. 162.
5. Enzymatic Assay of Cholesterol Oxidase [электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/protocols/biology/enzymatic-assay-of-cholesterol-oxidase>. – Дата доступа: 01.04.2020.

М.А. Чиндарева, асп.;
И.С. Казловский, магистр биологических наук;
А.И. Зинченко, чл.-корр., проф., д-р биол. наук
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

СОЗДАНИЕ РЕКОМБИНАНТНОГО ШТАММА-ПРОДУЦЕНТА БЕЛКА-АНТИГЕНА РЕСПИРАТОРНО-СИНЦИТИАЛЬНОГО ВИРУСА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА

Респираторно-синцитиальный вирус крупного рогатого скота (РСВ КРС) представляет собой РНК-содержащий вирус, относящийся к семейству *Paramyxoviridae*. Основными белками-антигенами данного вируса являются гликопротеины F и G (трансмембранные белки, расположенные на поверхности вириона) [1]. Белок слияния F, или фьюжн-белок, играет роль в слиянии вирусной и клеточной мембран. Сначала он синтезируется в белок-предшественник F₀, который затем протеолитически расщепляется на две субъединицы F₁ и F₂, связанных между собой дисульфидными связями, и представляющими активный фьюжн-белок. Наибольшее количество антигенных детерминант расположено в субъединице F₁, что позволяет использовать ее в качестве основы для создания субъединичных вакцин против респираторно-синцитиального вируса КРС [2].

Целью работы являлось получение рекомбинантного штамма *Escherichia coli*, продуцирующего субъединицу фьюжн-белка респираторно-синцитиального вируса КРС.

Основой для создания целевой плазмиды использовали вектор pET42a(+) (Invitrogen, США), несущий ген резистентности к канамицину, сильный T7-промотор, а также полилинкер с множественными сайтами клонирования. Для клонирования гена F₁, кодирующего фьюжн-белок и с длиной 1345 п.о., использовали премикс ArtMix-RT (АртБиоТех, Беларусь), позволяющий проводить синтез кДНК с РНК и клонировать целевые гены в одной реакции. Затем проводили линейаризацию вектора pET42a(+) длиной 4976 п.о.. Объединение гена F₁ и линейаризованного вектора pET42a(+) осуществляли методом продолжительной перекрывающейся ПЦР [3]. Трансформацию клеток штамма *E. coli* BL21 (DE3) полученной плазмидой осуществляли методом электропорации. Для подтверждения наличия генетической конструкции, несущей ген F₁ в правильной ориентации, проводили скрининг полученных трансформантов методом ПЦР с использованием праймеров к T7-промотору и целевому гену.

Анализ биосинтеза целевого белка в клетках полученного

штамма *E. coli* BRSV-F1 осуществляли с добавлением в культуральную жидкость индуктора изопропил- β -D-1-тиогалактопиранозида до конечной концентрации 0,5 мМ. Полученную клеточную биомассу разрушали с использованием ультразвукового дезинтегратора и визуализировали при помощи 12 % акриламидного гель-электрофореза. Однако, обнаружить белок F1 не удалось (вероятно, из-за низкой концентрации и наличия фоновых белков). Поэтому было принято решение проанализировать аминокислотную последовательность целевого белка на наличие сигнальных пептидов и его возможную локализацию в клетке. Данный анализ проводили с использованием биоинформатического инструментария SignalP 5.0 («DTU Health Tech», Дания). Результаты указали на возможное наличие в исследуемом белке сигнального пептида, распознающегося системой Sec/SPI (отвечает за транспорт белков в периплазму).

Таким образом, было сделано предположение, что белок F1 может быть локализован в периплазматическом пространстве клеток *E. coli*. Клеточную биомассу рекомбинантного штамма ресуспендировали в лизис-буфере, после охлаждали на льду и центрифугировали при 10000 g в течение 10 мин. Надосадочную жидкость наносили на колонку с Ni-NTA агарозой, очищенный белок размером 49 кДа анализировали методом электрофореза в полиакриламидном геле.

В результате был создан штамм *E. coli* BRSV-F1 – продуцент рекомбинантной субъединицы фьюжн-белка респираторно-синцитиального вируса КРС, молекула которой содержит дополнительный октагистиридиновый олигопептид на С-конце.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer, G. Human and bovine respiratory syncytial virus vaccine research and development / G. Meyer, M. Deplanche, F. Schelcher // *Compar. Immun., Microbiol. and Infect. Diseases.* – 2008. – Vol. 31, № 2–3. – P. 191–225.
2. Expression in *Escherichia coli* and Purification of Soluble Forms of the F Protein of Bovine Respiratory Syncytial Virus / J. Naval [et al.] // *Prot. Express. and Pur.* – 1997. – Vol. 9, № 2. – P. 288–294.
3. Quan J., Tian J. Circular polymerase extension cloning of complex gene libraries and pathways // *PloS ONE.* – 2009. – Vol. 4, № 7. – P. 6441–6442.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ЖИДКОГО ЭКСТРАКТА ПОЛЫНИ 1 : 1

На сегодняшний день в Республике Беларусь отсутствуют экстракционные лекарственные препараты на основе полыни горькой (*Artemisia absinthium L.*), однако, она является перспективным видом лекарственного растительного сырья [1]. Многими экспериментальными исследованиями доказано, что полынь и ее жидкие лекарственные формы обладают значительным противовоспалительным, анальгезирующим и ранозаживляющим действием, поэтому получение и стандартизация препаратов на основе полыни горькой является достаточно актуальной темой [2]. Целью исследования является получение и оценка качества жидкого экстракта полыни горькой 1:1.

Жидкий экстракт полыни горькой 1 : 1 был получен методом реперколяции с завершенным циклом, экстрагент – 70% этиловый спирт. Оценку качества осуществляли по таким показателям как описание, сухой остаток, относительная плотность, количественное определение. Определение показателей проводили в соответствии с методами Государственной фармакопеи Республики Беларусь [3].

Полученный экстракт представляет собой прозрачную темную жидкость зеленовато-коричневого цвета со специфическим характерным запахом.

Присутствие флавоноидов в экстракте подтверждали качественной реакцией (проба Шинода), при этом наблюдали переход желтой окраски в оранжевую. Наличие флавоноидов и фенольных соединений также определяли методом тонкослойной хроматографии. На пластинку 10×10 см со слоем силикагеля G60 F₂₅₄ фирмы «Мерк» наносили 20 мкл жидкого экстракта полыни и параллельно по 10 мкл раствора стандартных образцов рутина и хлорогеновой кислоты. Хроматографировали в системе этилацетат-муравьиная кислота-вода (10:2:3), проявляли 2% спиртовым раствором хлорида алюминия.

В УФ-свете при длине волны 365 нм на пластинке обнаруживаются зоны по цвету (желто-коричневая флуоресценция и голубая флуоресценция) и положению ($R_f = 0,33$ и $0,51$), соответствующие стандартным образцам рутина и хлорогеновой кислоты соответственно.

Полученные результаты по определению относительной плотности и сухого остатка жидкого экстракта полыни горькой представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Определение плотности и относительной плотности жидкого экстракта полыни

Масса пустого пикнометра, г	Масса пикнометра с водой, г	Масса пикнометра с жидким экстрактом, г	Плотность жидкого экстракта, г/см ³	Относительная плотность
17,5315	42,4597	40,5650	0,9224	0,9240

Таблица 2 – Определение сухого остатка жидкого экстракта полыни

№	Масса пустой чашки, г	Масса чашки с жидким экстрактом, г	Масса жидкого экстракта, г	Масса чашки с сухим остатком, г	Масса сухого остатка, г	Массовый процент, %	Средний массовый процент, %
1	26,6778	28,5770	1,8992	26,7718	0,0940	4,95	4,99±0,09%
2	26,5838	28,5039	1,9201	26,6818	0,0980	5,10	
3	29,2172	31,0561	1,8389	29,3080	0,0908	4,94	

Содержание суммы флавоноидов определяли методом спектрофотометрии в пересчете на рутин. В качестве образца сравнения использовали раствор стандартного образца рутина.

2,0 мл жидкого экстракта помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводили спиртом 70% до метки (испытуемый раствор А). 5,0 мл испытуемого раствора А помещали в мерную колбу вместимостью 25 мл, прибавляли 5 мл 2% спиртового раствора алюминия хлорида, 0,1 мл уксусной кислоты ледяной, доводили объем раствора спиртом 96% до метки и перемешивали (испытуемый раствор Б).

Через 30 мин измеряли оптическую плотность испытуемого раствора Б на спектрофотометре Varian Cary®50 при длине волны 410 нм, в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали раствор, состоящий из 5 мл испытуемого раствора А, 0,1 мл уксусной кислоты ледяной, доведенный спиртом 96 % до метки в мерной колбе вместимостью 25 мл.

Параллельно измеряли оптическую плотность раствора комплекса стандартного образца рутина с алюминия хлоридом в таких же условиях. Содержание суммы флавоноидов в жидком экстракте в пересчете на рутин в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{A \times a_0 \times 1 \times 25 \times 25 \times P \times 100}{A_0 \times a \times 5 \times 100 \times 25 \times 100} ,$$

где A – оптическая плотность испытуемого раствора Б; A_o – оптическая плотность раствора Б рутина; a – объем настойки, мл; a_o – навеска СО рутина, г; P – содержание основного вещества в стандартном образце рутина, %;

Содержание суммы флавоноидов в жидком экстракте полыни горькой составило $0,13 \pm 0,007\%$.

Таким образом, изучены такие показатели качества жидкого экстракта полыни горькой 1:1 как описание, плотность, относительная плотность, сухой остаток, количественное определение.

Плотность жидкого экстракта составила $0,922 \text{ г/см}^3$, относительная плотность – $0,924$. Сухой остаток составил $4,99 \pm 0,09\%$. Содержание суммы флавоноидов в жидком экстракте полыни горькой в пересчете на рутин составило $0,13 \pm 0,007\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реестр лекарственных Республики Беларусь [Электронный ресурс] / УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении». – Минск, 2020. – Режим доступа: <https://www.rceth.by/Refbank>. – Дата доступа: 29.11.2021.

2. Bioactive compounds, pharmacological actions, and pharmacokinetics of wormwood (*Artemisia absinthium*) / G.E.-S. Batiha [et al.]; // Antibiotics. – 2020. – Vol. 353. – №9. – P. 1–25.

3. Государственная Фармакопея Республики Беларусь : (ГФ РБ II) : разработана на основе Европейской Фармакопеи. В 2 т. Т. 2. Контроль качества субстанций для фармацевтического использования и лекарственного растительного сырья / М-во здравоохран. Респ. Беларусь, УП «Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении» ; под общ. ред. С.И. Марченко. – Молодечно : Типография «Победа», 2016. – 1368 с.

**СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГИБРИДНОГО
ПРОИЗВОДНОГО БЕНЗАМИДА НА ОСНОВЕ ИЗОФТАЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ И [2(3)-ФТОРБЕНЗОИЛ]-ПИПЕРАЗИНА
С ХИМИЧЕСКИМИ СТРУКТУРАМИ
ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ ПРЕПАРАТОВ**

Исследуемое нами соединение 3-(4-(2-флюоробензоил) пиперазин-1-карбонил)-N-(3-трифлюорометил)фенил) бензамид является гибридным производным бензамида (ГПБ) на основе изофталевой кислоты и [2(3)-фторбензоил]-пиперазина и имеет в своей структуре различные фармакофорные фрагменты. Ожидаемый фармакологический эффект определяется фармакотерапевтическим потенциалом препарата, который детерминирован совокупностью его фармакодинамических и фармакокинетических показателей, обусловленными его ключевыми характеристиками – химическое строение (последовательность атомов и пространственная организация), физико-химические свойства, доза, лекарственная форма, способ и скорость введения и длительность применения [1]. Данное исследование посвящено химическому строению. Для более полного понимания противотуберкулезной активности ГПБ, необходимо обладать информацией о схожести его химической структуры с химическими структурами противотуберкулезных лекарственных препаратов (ПТЛП) которые имеют доказанную эффективность в отношении возбудителя туберкулеза *Mycobacterium tuberculosis* [2].

Цель исследования – сравнение химической структуры ГПБ на основе изофталевой кислоты и [2(3)-фторбензоил]-пиперазина с химическими структурами ПТЛП и выявление схожих химических фрагментов.

Результаты и их обсуждение: ПТЛП классифицируют на 2 ряда – препараты высокой эффективности (I ряд) и препараты средней эффективности (резервные) (II ряд). К I ряду относят: изониазид, рифампицин, пипразинамид и этамбутол. К II ряду относят: фторхинолоны (левофлоксацин, моксифлоксацин, гатифлоксацин), капреомицин, канамицин, амикацин, стрептомицин, бедаквилин, деламанид, парааминосалициловая кислота (ПАСК), имипенем-циластатин, меропенем, амоксициллин-клавулат и тиацетазон [3].

Химическая формула ГПБ представлена на рисунке.

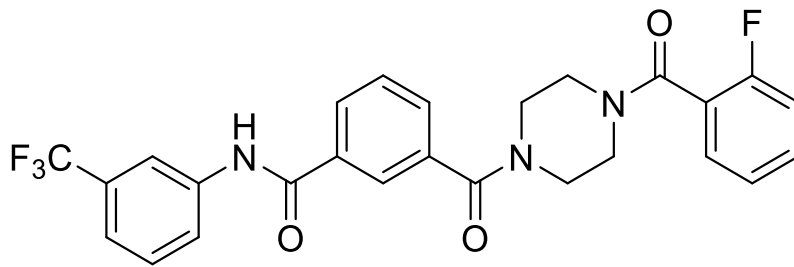


Рисунок – Структурная формула 3-(4-(2-флюоробензоил) пиперазин-1-карбонил)-N-(3-трифлюорометил)фенил) бензамида

Сходства в структуре ГПБ с ПТЛП I ряда:

- с изониазидом – фрагменты «-CO-NH-» и «шестичленный азотсодержащий цикл»;
- с рифампицином – фрагменты «пиперазин», «бензольное кольцо», «шестичленный углеродсодержащий цикл»; «-CO-NH-» и «-CO-»;
- с пиразинамидом – фрагменты «шестичленный азотсодержащий цикл» и «-CO-»;
- с этамбутолом – фрагмент «-NH-CH₂-».

Сходства в структуре ГПБ с ПТЛП II ряда:

- с левофлоксацином – фрагменты «фторбензол», «пиперазин» и «-CO-»;
- с моксифлоксацином – фрагменты «фтор в качестве заместителя бензольного кольца», «бензольное кольцо», «шестичленный азотсодержащий цикл» и «-CO-»;
- с гатифлоксацином – фрагменты «фтор в качестве заместителя бензольного кольца», «пиперазин» и «-CO-»;
- с капреомицином – фрагменты «шестичленный цикл с двумя атомами азота» и «-CO-NH-»;
- с канамицином – фрагмент «шестичленный углеродсодержащий цикл»;
- с амикацином – фрагменты «шестичленный углеродсодержащий цикл» и «-CO-NH-»;
- со стрептомицином – фрагменты «шестичленный углеродсодержащий цикл» и «-CO-»;
- с бедаквилином – фрагменты «бензольное кольцо», «шестичленный азотсодержащий цикл» и «галоген в качестве заместителя бензольного кольца»;
- с деламанидом – фрагменты «бензольное кольцо, связанное с гетероатомом», «шестичленный азотсодержащий цикл» и «-C₆H₄-CF₃»;

- с ПАСК – фрагменты «бензольное кольцо» и «-СО-»;
- с имипенемом – фрагменты «азотсодержащий цикл» и «-СО-»;
- с меропенемом – фрагменты «азотсодержащий цикл» и «-СО-»;
- с амоксициллином – фрагменты «бензольное кольцо», «азотсодержащий цикл», «-СО-НН-» и «-СО-»;
- с тиацетазоном – фрагменты «бензольное кольцо», «-СО-НН-» и «-НН-».

Заключение: с каждым из ПТЛП I и II ряда выявлены схожие химические фрагменты – с ПТЛП I ряда выявлено 10 сходств, с ПТЛП II ряда выявлено 36 сходств в химическом строении. Полученные данные свидетельствуют о схожести фармакофорных фрагментов исследуемого нами соединения с фармакофорными фрагментами ПТЛП. Результаты сравнения химических формул позволяют в процессе фармацевтической разработки модифицировать исследуемое гибридное соединение, опираясь на уже имеющиеся данные о влиянии фармакофорных фрагментов ПТЛП на фармакологический эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Митрофанова, И. Системологическое представление фармако-терапевтического эффекта / И. Ю. Митрофанова, А. В. Яницкая, Д. В. Бутенко // Вестник новых медицинских технологий. – 2012. – Т. 19. – № 4. – 86 с.
2. Bahuguna, A. An overview of new antitubercular drugs, drug candidates, and their targets. / A. Bahuguna, D. S. Rawat // Medicinal research reviews. – 2020. – Т. 40. – №. 1. – 263 с.
3. Об утверждении клинического протокола [Электронный ресурс]: постановление М-ва здравоохранения Респ. Беларусь, 4 апр. 2019 г., № 26 // Национальный правовой Интернет-портал Республики Беларусь. – Режим доступа: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934251p&p1=1>. – Дата доступа: 14.12.2021

ИНСТРУМЕНТ ОЦЕНКИ СИСТЕМ КОНТРОЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Доступ к безопасной пище является основой для поддержания и укрепления здоровья. Опасные пищевые продукты, содержащие вредные химические вещества, бактерии, вирусы, паразиты, вызывают более 200 заболеваний – от диареи до рака. Ежегодно каждый шестой (в странах с развитой системой здравоохранения) – третий (в странах со слабо развитой системой здравоохранения) житель планеты Земля заболевает из-за пищевых отравлений. $3 \cdot 10^{-40}$ % случаев пищевых отравлений заканчивается летально. Некоторые страны мира несут экономический ущерб от болезней пищевого происхождения, достигающий милрд. долларов.

ФАО и ВОЗ создали инструмент оценки систем контроля пищевых продуктов, под которыми рассматривали системы, состоящие из компетентных органов, ресурсов, структур, механизмов и процедур стран с тем, чтобы в процессе официального контроля соблюдались положения о безопасности пищевых продуктов [1].

Объектами оценки являются показатели деятельности различных органов, их результаты и среда, в которой они работают (политическая, правовая). Полученная информация анализируется с тем, чтобы получить глобальную и всестороннюю картину системы контроля пищевых продуктов.

Целью инструмента является разработка подхода для анализа системы контроля пищевых продуктов не только с точки зрения измерения входных данных, процессов и результатов, но также и с точки зрения анализа взаимодействия между различными процессами системы и потенциала ее развития и укрепления. Инструмент состоит из четырех основных компонентов, рассматривающих вопросы, которые в свою очередь подразделяются на девять составляющих и образуют отдельные области компетенции системы (таблица).

Компонент А – входные данные и ресурсы определяет фундаментальные элементы, необходимые для функционирования системы. Сюда относятся как правовые, политические инструменты, включая то, как фактически построена система и как она взаимодействует с различными органами, участвующими в ее работе, так и финансовые ресурсы, оборудование и инфраструктуру (включая доступ к лабораториям) и кадровые ресурсы.

**Таблица - Структура инструмента систем контроля
пищевых продуктов**

Компоненты	Составляющие	Область компетенции
А ВХОДНЫЕ ДАННЫЕ И РЕСУРСЫ	А.1 Политические и правовые рамки	А.1.1 Разработка политики и законодатель- ства
		А.1.2 Институциональная структура
		А.1.3 Элементы законодательства в области контроля пищевых продуктов
	А.2 Инфраструктура и финансы	А.2.1 Финансовые ресурсы
		А.2.2 Инфраструктура и оборудование
		А.2.3 Аналитические ресурсы
	А.3 Кадровые ресурсы	А.3.1 Квалификация персонала
		А.3.2 Развитие потенциала сотрудников
		А.3.3 Управление персоналом и мотивация
В ФУНКЦИИ КОНТРОЛЯ	В.1 Постоянный контроль пищевых продуктов	В.1.1 Контроль внутреннего рынка
		В.1.2 Контроль импорта
		В.1.3 Контроль экспорта
	В.2 Мониторинг, надзор и ответные меры	В.2.1 Программы мониторинга продоволь- ственных цепочек
		В.2.2 Эпидемиологический надзор за забо- леваниями пищевого происхождения
		В.2.3 Управление чрезвычайными ситуаци- ями в сфере безопасности пищевых продук- тов
С ВЗАИМО- ДЕЙСТВИЕ С ПАРТНЕ- РАМИ	С.1 Национальные партнеры	С.1.1 Взаимодействие компетентных орга- нов по вопросу потребностей в обучении
		С.1.2 Информационные потоки и интегра- ция операторов продовольственного сектора в модель управления рисками
		С.1.3 Коммуникационные потоки и взаимо- действие с потребителями
Д НАУКА/БАЗА ЗНАНИЙ И НЕПРЕ- РЫВНОЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ	С.2 Международные партнеры	С.2.1 Взаимодействие компетентных орга- нов на международном уровне
		С.2.2 Участие компетентных органов в международных организациях
	D.1 Научная ба- за/объект риска	D.1.1 Доступ компетентных органов к акту- альной научно-технической информации
		D.1.2 Способность собирать и анализиро- вать данные для целей анализа рисков
		D.1.3 Знание и использование компетент- ными органами структуры анализа рисков
	D.2 Непрерывное со- вершенствование	D.2.1 Мониторинг эффективности компе- тентных органов и непрерывное совершен- ствование
D.2.2 Механизм, обеспечивающий анализ новейшей научно-технической информации для осуществления контроля пищевых про- дуктов		

*Компонент В – Функции контроля охватывает основные кон-
трольные полномочия, которые должны выполнять компетентные ор-*

ганы для обеспечения безопасности и качества пищевых продуктов на протяжении всей продовольственной цепи и адекватного управления рисками, защиты от фальсификаций и реагирования на чрезвычайные ситуации.

Компонент С – Взаимодействие с партнерами

В ходе анализа систем контроля пищевых продуктов в первую очередь рассматривается регуляторная система (политические и правовые рамки, поддерживаемые официальными контрольными функциями), однако, и иные компоненты систем также принимают во внимание. Для того, чтобы использовать гибкий подход критерии оценки, используемые в данном компоненте, должны быть максимально ориентированы на результат.

Компонент D – Наука/база знаний и непрерывное совершенствование

Данный компонент рассматривает характеристики системы, необходимые для того, чтобы она стала научно обоснованной, включала методы анализа рисков, могла идти в ногу с новейшими научными достижениями и постоянно развивалась. Процессы, рассматриваемые в данном компоненте, опираются на данные, полученные в результате официальных контрольных мероприятий, способствуют развитию взаимодействия с партнерами, находят свое отражение в разработке политических мер и законодательных актов или изменений к ним и усиливают целевой характер контрольной деятельности в сфере безопасности пищевых продуктов.

Области компетенции системы лежат в основе компонентов: входные данные и ресурсы, функции контроля, взаимодействие с партнерами, наука/база знаний и непрерывное совершенствование. Эти компоненты могут быть различными по своей природе, их можно описать как характеристики, которыми должна обладать система, чтобы эффективно работать, поэтому основой процесса оценки является анализ того, как функционируют характеристики.

Анализ каждой области компетенции основан на последовательном использовании критериев оценки. В рамках всего инструмента можно выделить около 200 критериев оценки. Для развития единого понимания используется согласованная система измерения, технические записи, в которых каждый критерий подкреплён методическими указаниями и основными элементами, составляющими рейтинг достижения данного критерия, дополнен описанием результата, которое должно обеспечить соответствующее понимание критерия, проиллюстрирован примерами показателей или источниками данных, которые помогут выявить фактические материалы, документально подкрепля-

ющие вынесенное суждение. В некоторых случаях отдельные элементы областей анализируются и оцениваются в соответствии с несколькими критериями оценки. Это дает возможность более эффективно измерить уровень развития ключевых аспектов, которые достаточно трудно усовершенствовать одновременно.

Таким образом, оценивание направлено на повышение эффективности систем контроля продуктов питания и их укрепления для того, чтобы они играли решающую роль в вопросах защиты здоровья потребителей и оказывали помощь в вопросах регулирования отношений в области безопасности пищи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Food Inspection Systems Assessment Tool [Food Inspection Systems Assessment Tool]./Italy. – 2021. – 48 p.

УДК: 504.064.2

Б.Р. Бойназаров, докторант, канд. биол. наук (ТашГАУ, г.Ташкент);

С.М. Хужаева, магистрант (ТХТИ, г. Ташкент);

Д.Т. Мирзарахметова, проф., д-р техн. наук (ЁДЖУ, г. Ташкент);

Г.И. Джуманиязова, проф., д-р биол. наук (ТГТУ, г. Ташкент)

ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА РОСТОВУЮ АКТИВНОСТЬ РИЗОБАКТЕРИЙ ПШЕНИЦЫ РОДА *BACILLUS*

Известно, что почвенное плодородие зависит от численности и разнообразия почвенного микробного сообщества. Однако, тяжелые металлы влияют на почвенные и ризосферные микроорганизмы, уменьшая их рост, изменяя морфологию клеток, биохимические процессы, что, в конечном счете, приводит к уменьшению микробной биомассы и биоразнообразия. Общим механизмом действия тяжелых металлов на микроорганизмы является ингибирование их роста и дыхания [1].

Способность сорбировать на клеточной стенке и поглощать ионы тяжелых металлов внутриклеточно описана для многих бактерий – представителей родов *Arthrobacter*, *Klebsiella*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Serratia*, *Rhodopseudomonas*, *Lactococcus*, а также цианобактерий, дрожжей и др. [2,3]. С помощью ферментативного восстановления ионов тяжелых металлов, ионы металла переводятся в менее токсичную форму, как, например, при восстановлении бактериями *Bacillus subtilis* Cr (VI) до Cr (III) [2,3].

В экосистеме PGPR играют важную роль в защите растений от различных стрессовых факторов, в том числе от негативного влияния высоких концентраций тяжелых металлов на растения. Микроорга-

низмы обладают различными механизмами биологической защиты растений, проявляющимися как на уровне клетки, так и на популяционном уровне. Взаимодействие растений и PGPR направлено на их совместное выживание в неблагоприятных условиях окружающей среды. Тяжелые металлы, например, такие, как Cd, Pb, Sn, Hg, Ag, Co не выполняют биологических функций, но при высоком содержании в почве могут быть токсичными для микробов [4].

Известно, что при действии тяжёлых металлов в клетках микроорганизмов происходит целый ряд деградтивных изменений, которые могут привести к ингибированию их размножения. Поэтому основной целью наших исследований являлось изучение ростовой активности ризобактерий пшеницы *p. Bacillus* на питательной среде ГРМ с добавлением возрастающих концентраций тяжелых металлов - Pb^{2+} и Cu^{2+} .

Объекты исследований: 5 штаммов ризобактерий пшеницы, относящихся к виду *Bacillus subtilis* из состава биопрепарата RIZO-KOM-2.

Методы исследований: Изучение влияния различных концентраций тяжелых металлов на ростовую активность ризобактерий пшеницы проводили на агаризованной среде ГРМ с добавлением различных концентраций (0,1; 0,5 и 1 г/л) тяжелых металлов в виде солей $Pb(NO_3)_2$ и $CuSO_4$. Культивирование бактерий проводили в термостате при температуре 28⁰С в течение 3-х суток [5].

Основные результаты: Результаты качественного теста ростовой активности штаммов ризобактерий пшеницы представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Влияние различных концентраций $Pb(NO_3)_2$ на ростовую активность ризобактерий пшеницы

№	Штаммы ризобактерий пшеницы	Контроль-питательная среда ГРМ	Опыт - питательная среда ГРМ с добавлением различных концентраций $Pb(NO_3)_2$, г/л		
			0,1	0,5	1,0
1	<i>Bacillus subtilis</i> , 26	+++	+++	+++	+++
2	<i>Bacillus subtilis</i> , 56	+++	+++	+++	+++
3	<i>Bacillus subtilis</i> , 62	+++	+++	+++	+++
4	<i>Bacillus subtilis</i> , 64	+++	+++	+++	+++
5	<i>Bacillus subtilis</i> , 66	+++	+++	+++	+++

Примечание: +++ хороший рост, ++ средний рост, + слабый рост

В результате исследований выявлено, что все 5 штаммов ризобактерий пшеницы хорошо росли как в контроле на среде ГРМ, так и в опытах на питательной среде ГРМ с добавлением $Pb(NO_3)_2$.

В результате дальнейших исследований выявлено, что все 5 штаммов ризобактерий пшеницы хорошо росли только в контроле на среде ГРМ, и в опыте на питательной среде ГРМ с добавлением

CuSO₄ в концентрации 0,1 г/л. С увеличением концентрации CuSO₄ до 0,5 и 1,0 г/л наблюдалось угнетение ростовой активности штаммов ризобактерий пшеницы (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние различных концентраций CuSO₄ на ростовую активность ризобактерий пшеницы

№	Штаммы ризобактерий пшеницы	Контроль-питательная среда ГРМ	Опыт - питательная среда ГРМ с добавлением различных концентраций CuSO ₄ , г/л		
			0,1	0,5	1,0
1	<i>Bacillus subtilis</i> , 26	+++	++	++	++
2	<i>Bacillus subtilis</i> , 56	+++	+++	+	+
3	<i>Bacillus subtilis</i> , 62	+++	+++	+	+
4	<i>Bacillus subtilis</i> , 64	+++	+++	+	+
5	<i>Bacillus subtilis</i> , 66	++	++	++	+

Примечание: +++ хороший рост, ++ средний рост, + слабый рост

Таким образом выявлено, что стимулирующее влияние на ростовую активность 5 штаммов ризобактерий пшеницы *Bacillus subtilis* оказал нитрат свинца - Pb(NO₃)₂, а ингибирующее действие-сульфат меди в высоких концентрациях. Дальнейшие наши исследования будут посвящены изучению влияния других тяжелых металлов на ростовую активность ризобактерий пшеницы и механизмов их действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Roane T.M., Pepper I.L. Microbial responses to environmentally toxic cadmium // Microb. Ecology. - 2000. - V. 38. - P. 358–364
2. Фокина А.И., Домрачева Л.И., Широких И.Г., Кондакова Л.В., Огородникова С.Ю. Микробная детоксикация тяжелых металлов// Теоретическая и прикладная экология. - 2008. - № 1. - С. 4–10
3. Так Н.И., Ahmad F., Babalola O. Advances in the application of plant growth-promoting rhizobacteria in phytoremediation of heavy metals // Rev. Environ. Contaminat.Toxicol. - 2013. - V. 223. - P. 33–53
4. Viti C., Pace A., Giovannetti L. Characterization of Cr(VI)-resistant bacteria isolated from chromiumcontaminated soil by tannery activity//Curr. Microbiol, 2003.- V. 46. - №1. - P. 1–5.
5. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии. Москва, 1991. - 350с.

УДК 573.6.086.83.001.26

М.Г. Шукурхонова, PhD докторант (ТГТУ, г.Ташкент);
К. Эркинов, магистрант (ТХТИ, г. Ташкент);
Д.Т. Мирзарахметова, проф., д-р тех. наук (ЁДЖУ, г.Ташкент);
М.У. Мирзаулукова, доц., канд. биол. наук
(АЛ при ТашФАРМИ,Ташкент)

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВОЗДЕЛЫВАНИЯ СОИ

Разработка современных систем удобрений предполагает максимально полное удовлетворение потребностей сои в макро и микроэлементах, на основе комплексной оценки их содержания в почве и потребления растениями. При этом важнейшей прикладной задачей является использование эффективных штаммов клубеньковых бактерий и оптимизация питания микроэлементами [1,4]. Оптимальная азотфиксация осуществляется при обеспечении условиях питания фосфором и калием, доступ воздуха и влаги, наличие доступных микроэлементов, активного штамма клубеньковых бактерий [2]. Эффективность симбиотических систем «растение-микроорганизм» определяется вирулентностью и активностью микросимбионта, заключающаяся в способности формировать полноценные клубеньки [3]. Поэтому необходимо создать в почве условия для активного бобово-ризобияльного симбиоза, в этом случае соя будет обеспечивать себя азотом.

Целью исследований было изучение симбиотических свойств местных штаммов клубеньковых бактерий сои в полевых условиях. Для этого был использован местный штамм *Bradyrhizobium japonicum* (объект исследования), выделенные из корневых клубеньков сои сорта Селекта-201и фосформобилизующие бактерии, культивированные в лабораторных условиях. Культуру *Bradyrhizobium japonicum* выращивали в жидкой питательной среде [3] при периодическом перемешивании на качалке 120 об/мин, 30°C, pH-7,0 в течение 5 суток до титра клеток 22 млн/мл. Семена инокулировали *B.japonicum* (титр 22 млн/мл) и фосформобилизующими бактериями (100 млн/мл) за один час перед посевом.

Применение биопрепаратов оказывало существенное влияние на биологические процессы в почве и симбиотическую систему сои. Первые клубеньки появляются через 12-16 дней после всходов, их количество и масса быстро увеличиваются до фазы цветения, затем в течение трех недель изменяются незначительно. Наибольшее их количество образовывалось при внесении сочетания фосформобилизу-

ющих и азотфиксирующих бактерий: это приводило к увеличению числа и средней массы клубеньков. В период максимального развития бактерий их количество составило 67 шт. с массой 5,3 г (в контроле клубеньки не образовались). Недостаток влаги в начале вегетации задерживал образование клубеньков, а в последующие периоды вызывал их отмирание. При появлении почвенной корки азотфиксирующая способность симбиотического аппарата падала.

Отмечено, что применение инокуляции стимулирует рост растений, в фазе бутонизации эти растения значительно опережали в росте контрольный вариант растения. Количество стручков в одном растении составило 90 штук (64 в контроле). Урожайность сои в опытном варианте 31,1 ц/га, в контрольном варианте - 19,2 ц/га.

Полученные данные дают основание разработать соевый инокулят на основе испытанного штамма *Bradyrhizobium japonicum* и фосформобилизующих бактерий, провести его испытание при возделывании сои в различных почвенно-климатических условиях Узбекистана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абаев А.А. Биологическое обоснование приемов повышения продуктивности сои в предгорьях Северного Кавказа. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора сельскохозяйственных наук. Ставрополь – 2009.
2. George C. diCenzo, Maryam Zamani, Alice Checcucci, Marco Fondi, Joel S. Griffitts, Turlough M. Finan, and Alessio Mengoni. Multidisciplinary approaches for studying rhizobium–legume symbioses. *Can. J. Microbiol.* 2019. - V.65. - P.1–33.
3. Емцев В.Т., Мишустин Е.Н. Микробиология. М.:ДРОФА. - 2006.
4. John Loh and Gary Stace. Nodulation Gene Regulation in *Bradyrhizobium japonicum*: a Unique Integration of Global Regulatory Circuits. *Applied and environmental microbiology.* - 2003, - Vol. 69, No. 1, – P. 10–17.

Е.В. Батурина, канд. техн. наук, доц.;
Е.А. Рудыка, канд. техн. наук, доц.
(ВГУИТ, г. Воронеж, Российская Федерация)

ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ И ТЕХНОСФЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СПИРТА

Большинство предприятий, занимающихся переработкой растительного сырья, сталкиваются с проблемой загрязнения водных ресурсов жидкими отходами [1]. Производство спирта также влияет на экологическую и техносферную безопасность.

Спиртовая барда, является основным жидким отходом, образующимся в процессе производства спирта. В настоящее время большинство предприятий занимается выделением сухой части барды [2]. Барда разделяется на твердую фазу – кек и жидкую – сточные воды.

Если предприятия, производящие спирт, будут сбрасывать сточные воды напрямую в городские очистные сооружения, предварительно их не очистив, возрастет нагрузка на городские очистные сооружения, может произойти гибель активного ила в аэротенках.

Забор проб сточной воды проводился после технологического процесса и предварительной механической очистки. Экспериментальная работа проводилась на протяжении 480 дней.

В аэротенк стоки поступают с постоянной скоростью, а активный ил, культивируемый в резервуаре аэротенка, создается постоянно. Это непрерывное культивирование дает возможность контролировать как скорость окисления, так и концентрацию субстрата. Скорость роста растений, поглощение кислорода должна соответствовать скорости подачи загрязненной сточной воды.

Цель работы – исследование процесса двухстадийной биологической очистки технологических сточных с определением эффективных режимов для расчета очистных сооружений.

Концентрация растворенного кислорода в аэротенке 1 ступени поддерживалась 1,5–2 мг/л, в аэротенке 2 ступени 2–4 мг/л. Избыточный ил из обеих ступеней периодически удалялся через выпуски. В процессе исследований проводился микроскопический контроль состояния биоценоза активного ила. Очищенная вода сбрасывалась через выпуск. Установка работала в непрерывном режиме.

В процессе опытов расход сточной воды составлял 12 л/сут. Аэрация при изменении объемов аэротенков - от 8,6 до 13,6 л соответственно в первой и второй ступенях менялась от 17,3 до 27,4 часов.

Было испробовано несколько вариантов работы установки:

1 вариант: период аэрации в аэротенке первой ступени – 17,3 ч, объем аэротенка 8,6 л, период аэрации в аэротенке второй ступени – 27,4 ч при объеме аэротенка 13,6 л;

2 вариант: период аэрации в аэротенке первой ступени – 27,4 ч, объем аэротенка 13,6 л, период аэрации в аэротенке второй ступени равен 17,3 ч – объем аэротенка 8,6 л.

Доза ила в аэротенке 1 ступени поддерживалась на уровне 4–5 г/л, на 2 ступени 2–2,8 г/л в зависимости от технологического режима.

При биологической очистке происходило снижение показателей органических загрязнений при 1 режиме работы по БПК_{полн} до 1804 и 42 мг/л на двух ступенях аэротенка, а значения ХПК соответственно составляли 4356 и 282 мг/л. Показатели при втором режиме работы начали снижаться, значения БПК_{полн} начали составлять 615 и 22 мг/л соответственно, а значения ХПК 2906 и 202 мг/л.

Эффективность аэротенка на 1 ступени процесса очистки по для первого режима составила 64%, а по ХПК 55%, на 2 ступени по БПК_{полн} 98%, а по ХПК 94%. Для второго режима эффективность процесса составила по 88 и 96%, а по ХПК 69 и 93% по ступеням соответственно.

Эффективность аэротенка на 1 ступени процесса очистки по для первого режима составила 64%, а по ХПК 55%, на 2 ступени по 8%, а по ХПК 94%. Для второго режима эффективность процесса составила по БПК_{полн} 88 и 96%, а по ХПК 69 и 93% по ступеням соответственно.

Остаточная предельная концентрация органических загрязнений на 1 ступени по ХПК составляет 1700 мг/л, на 2 ступени – 192 мг/л при БПК_{полн} – до 20 мг/л. На второй ступени аэротенка процесс очистки от органических загрязнений идет глубже, происходит окисление консервативных и трудноокисляемых веществ.

В процессе биологической очистки происходило снижение показателей взвешенных веществ до 56 и 10 мг/л для первого режима, на 1 и 2 ступени аэротенка, соответственно, а содержание фосфора при этом составляло 6,3 и 2 мг/л.

Эффект очистки сточных вод при этом по взвешенным веществам по ступеням составил 58 и 82%, содержание фосфатов снизилось на 73% и 70% соответственно.

Для второго режима получены следующие данные: эффект очистки по взвешенным веществам 68 и 74% при их снижении по ступеням до 50 и 8 мг/л, соответственно, эффект очистки по фосфатам 72 и 70% при соответствующих значениях по ступеням 5,8 и 1,8 мг/л.

Сточные воды характеризуются наличием в них органического азота, (аминокислоты, протеины и др.) [3].

На первой стадии окислительная мощность составила – 5600 г/м³*сут, на второй стадии – 2500 г/м³*сут. Окислительную мощность можно повысить при увеличении дозы активного ила за счет введения на первой стадии промежуточного отстойника. Скорость протекания реакции будет неизменной, причем наибольшей, если концентрация биологического субстрата высока. Скорость будет зависеть от количества фермента.

Эффективность процесса очистки будет выше, если разнести его на несколько стадий. Это возможно при распределении скоростей в плавном режиме. На первой стадии соотношение и удельной скорости будет – 51 мг/л на 9,03 мгБПК/г*ч, что в два раза меньше, чем при двухстадийной обработке.

На первой стадии – 59,4 мг/г*час – это удельная скорость окисления, а на второй стадии – 32,4 мг/г*час. Следовательно, двухступенчатый процесс позволяет значительно повысить эффективность очистки, полностью окислить органические вещества на второй стадии.

Исследования подтвердили перспективы двухэтапной биологической обработки высококонцентрированных сточных вод от производства спирта. Это значительно повысит экологическую и техносферную безопасность при производстве спирта. Мощность окисления составляет 5600 г/м³*сут на 1 ступени аэротенка, а на 2 ступени – 2500 г/м³*сут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по производству спирта. Сырьё, технология и теххимконтроль/ Яровенко В.Л., Устинников Б.А., Богданов Ю.П. и др. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 336 с.
2. Получение сухих кормовых дрожжей на зерновой барде по технологии ГНУБНИИПБТ Ликероводочное производство и виноделие / Римарева Л.В., Лозанская Т.И., Худякова Н.М. – 2007. №4. – С. 18–19.
3. Тихонова, Г.Г, Шамуков С.И. Полный цикл переработки послеспиртовой барды / Г.Г. Тихонова, С.И. Шамуков. Экология производства. - 2010. №5. – С. 15–18

С.И. Вольфсон, проф., д-р техн. наук;
И.З. Файзуллин, доц., канд. техн. наук;
А.В. Горбачев, асп.
(КНИТУ, г. Казань)

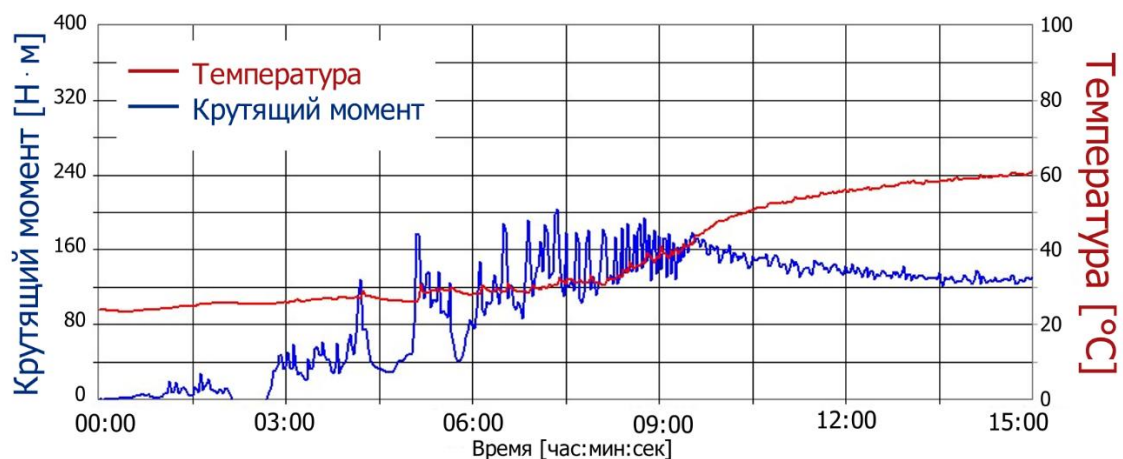
РАЗРАБОТКА МЕТОДА БИОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНОЙ МУКИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

С каждым годом исследователи все больше проявляют интерес к полимерным композиционным материалам (ПКМ) с растительными наполнителями. Популярность этой темы объясняется перспективными ПКМ, массово используемыми в качестве строительных материалов, автомобилестроении и т.д. [1]. Для увеличения физико-механических характеристик ПКМ используют ряд методов [2, 3], одна из которых – биохимическая модификация растительного наполнителя. В данной работе были исследованы технологические параметры биохимической модификации растительного наполнителя в условиях высокосдвигового смешения с целью дальнейшего применения их в составе ПКМ.

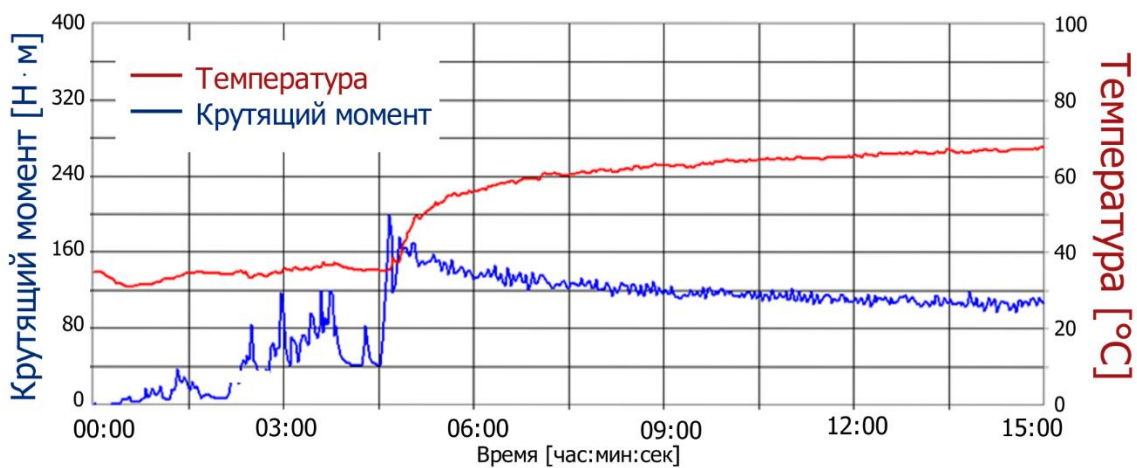
Главными критериями при оценке оптимальности режима модификации являлись показатели крутящего момента роторов, температура и время смешения. В качестве растительного наполнителя использовалась древесная мука со средним размером частиц 0,18 мм, которая была модифицирована комплексом ферментных препаратов в дозировках 0,1 и 0,5 % масс. Биохимическая модификация проводилась с использованием двухроторного смесителя закрытого типа «Measuring Mixer 350E» лабораторной станции «Lab-Station» (Brabender, Германия) с добавлением воды.

В процессе смешения по кинетическим кривым было выявлено, что показатель крутящего момента в смесителе снижается в среднем на 40 N·m после загрузки компонентов (рисунок 1) в течение 10 минут.

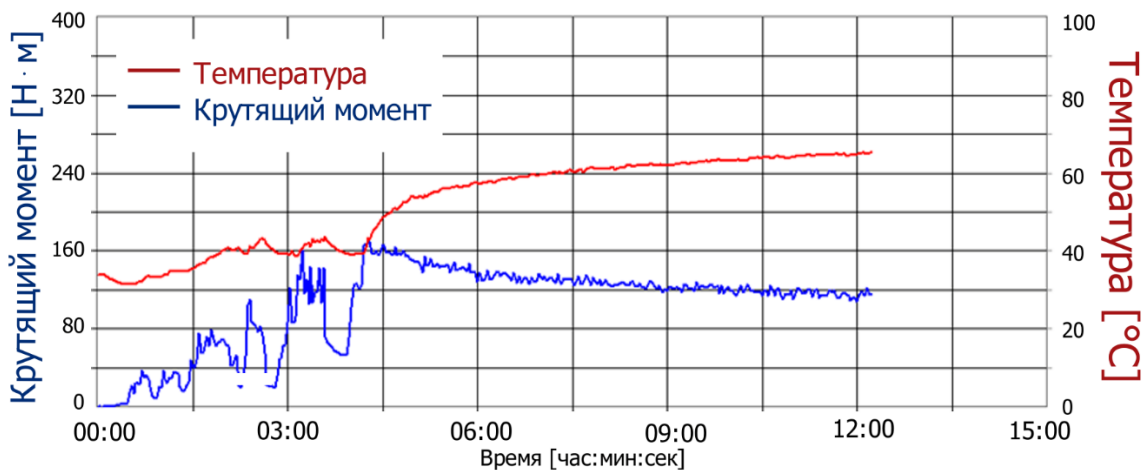
Влияние модификатора в рассматриваемых дозировках на крутящий момент незначительно относительно контрольного образца.



а) Контрольный образец без модификатора



б) 0,1 % модификатора



в) 0,5 % модификатора

Рисунок 1 – Кинетические кривые процесса биохимической модификации древесной муки

Необходимое время, при котором модификатор эффективно воздействует на наполнитель составляет не менее 5 минут, в течение которого температура смешения не должна превышать 65 °С, так как это приводит к деструкции ферментного препарата [4]. Для достижения этих параметров экспериментальным путем было определено, что необходимо добавление в наполнитель воды в количестве 50 % масс. Было установлено, что для достижения заданных параметров является оптимальным скорость смешения 60 об/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клёсов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А.А. Клёсов. - СПб: Научные основы и технологии, 2010. –736 с.
2. Fayzullin I. Z. et al. Influence of the type of wood flour and nanoadditives on the structure and mechanical properties of polypropylene-based wood-polymer composites //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Т. 1785. – №. 1. – С. 040098.
3. Volfson S. I. et al. The physicomechanical and rheological characteristics of wood–polymer composites based on thermally and mechanically modified filler //International Polymer Science and Technology. – 2017. – Т. 44. – №. 2. – С. 49-54.
4. Мелешкина Е. П., Витол И. С., Кандроков Р. Х. Продукты переработки зерна тритикале как объект для ферментативной модификации //Хранение и переработка сельхозсырья. – 2016. – №. 9. – С. 14-18.

УДК 678.742.2-416:537.5:621.798

А.З. Файзуллин, асп.;
С.И. Вольфсон, проф., д-р. техн. наук;
И.З. Файзуллин, доц., канд. техн. наук
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань)

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОДНООСНООРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГИБКОЙ УПАКОВКИ

Разработка методов контролируемой модификации полимерных материалов с целью регулирования их физико-механических, оптических и барьерных свойств является одним из важнейших направлений при производстве гибкой упаковки. Обработка ионизирующим излучением, в частности, электронно-лучевым, является перспективным подходом при модификации свойств полимерных упаковочных мате-

риалов. Воздействие ионизирующим излучением на полимерные материалы может привести к изменениям механических, термических и барьерных свойств.

В последние годы электронно-лучевое облучение эффективно применяется для изменения свойств полимеров различного назначения. Относительная простота процесса облучения, эффективность изменения свойств полимерных материалов и степень этих модификаций, позволяют применить данную технологию при производстве упаковочных материалов [1].

В настоящее время многослойная гибкая упаковка завоевывает все большее внимание в упаковочной промышленности для пищевых продуктов, поскольку такие материалы сочетают в себе ряд положительных свойств, таких как непроницаемость для газов и водяного пара, прочностные характеристики, технологичность и относительно низкая стоимость, которыми не обладает ни один отдельный материал.

Однако, в связи с интенсивным загрязнением окружающей среды отходами в виде долгоразлагающихся или не разлагающихся вовсе упаковочных материалов, национальные и международные экологические нормы требуют от производителей, использовать перерабатываемые решения для гибкой упаковки и упаковочных материалов.

В свою очередь это требует разработки и производства материалов способных заменить многослойные структуры, применяемые в упаковке на сегодняшний день, на экологичные, перерабатываемые решения из мономатериалов.

Решением данной проблемы является переход к полностью перерабатываемым структурам из полиолефинов с применением ориентированных пленок [2].

Целью данной работы явилось исследование влияния электронно-лучевого облучения на физико-механические свойства одноосноориентированных полиэтиленовых пленок.

В рамках данной работы, методом выдувной экструзии с последующей принудительной одноосной ориентационной вытяжкой, были получены образцы полиэтиленовой пленки толщиной 25 мкм, затем произведено электронно-лучевое облучение с дозой обработки $35 \div 75 \div 90$ kGy.

Основной принцип электронно-лучевой технологии заключается в том, что ускоренные электроны разрывают химические связи, тем самым способствуют образованию свободных радикалов, в последствии иницируют химическую реакцию, так же связи могут восстанавливаться или оставаться разорванными.

Электронный луч использует ускоренные электроны для воздействия на свойства материала. Эти ускоренные электроны генерируются первым электрическим нагревом нити накала. Нагретая нить испускает электроны посредством процесса, называемого термоэлектронной эмиссией. Затем электроны ускоряются приложением потенциала напряжения. Этот процесс происходит в вакууме, однако, как только электроны ускоряются, они покидают вакуум, проникая через тонкую металлическую фольгу в атмосферное давление. Эти ускоренные электроны готовы к использованию и когда материал проходит зону обработки, ускоренные электроны проникают в него.

Возможное сшивание полиэтилена в ходе образовавшихся химических реакций в процессе обработки электронно-лучевым облучением, способно повлиять на повышение прочностных характеристик, это дает возможность уменьшить толщину полиэтиленовой пленки при производстве упаковочных материалов, что положительно способствует на экономическую эффективность производства.

Основной характеристикой полимерных пленок являются физико-механические свойства, такие как прочность при разрыве и относительное удлинение, усадка, определяемые при испытаниях в продольном и поперечном направлении. С целью определения данных показателей были проведены лабораторные испытания на универсальной разрывной машине Zwick Roell (Германия), согласно стандарту ASTM 882.

Установлено, что прочность при растяжении в продольном направлении образцов пленок после обработки с дозой 35 кГу составляет 160 МПа, что на 14,5 % больше, чем контрольный образец без обработки (145 МПа). При увеличении дозы облучения наблюдается снижение данного показателя на 8 % (134 МПа) при 70 кГу, и снижение на 21 % при 90 кГу.

Прочность в поперечном направлении обработанных пленок при 35 кГу составляет 28 МПа, что на 9,9 % меньше, чем контрольный образец (38 МПа). С увеличением дозы облучения данный показатель составляет 28 МПа при 70 кГу, так же 28 МПа при 90 кГу.

Относительное удлинение в продольном направлении обработанных пленок при 35 кГу составляет 105 %, что на 4,55 % меньше, чем контрольный образец (110 %), с увеличением дозы облучения наблюдается снижение данного показателя на 18 % (90 %) при 70 кГу, и 27% (80 %) при 90 кГу.

Относительное удлинение в поперечном направлении обработанных пленок при 35 кГу составляет 50 %, что на 93 % меньше, чем у контрольного образца (720 %), с увеличением дозы облучения наблю-

дается снижение данного показателя на 110,13 % (10%) при 70 kGy, так же 110,13 % (10%) при 90 kGy.

Определение коэффициента термической усадки проводили в масляной бане ULAB UT-4020, согласно ГОСТ 25951-83.

Коэффициент термической усадки обработанных пленок при 35 kGy в продольном направлении составил 0,5 %, что на 75 % меньше, чем контрольный образец (2%), при увеличении дозы облучения до 70 и 90 kGy, данный показатель так же составил 0,5%.

Показатель коэффициента термической усадки в поперечном направлении контрольного образца и обработанных пленок при 35-70-90 kGy, остался без изменений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vitor M. Oliveira (2009) The influence of electron-beam irradiation on some mechanical properties of commercial multilayer flexible packaging materials// Radiation Physics and Chemistry, 2016, 553-555.

2. Файзуллин, А.З. Разработка одноосноориентированных полиэтиленовых пленок для производства гибкой упаковки / А.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон, И.З. Файзуллин // Технология органических веществ : материалы 85-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1-13 февраля 2021 г. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 227-229.

УДК 665.214.1+665.214.9

С.А. Ламоткин, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск);

А.Е. Отуншиева, магистр, ст. преп. (ЮКУ, г. Шымкент)

ИЗУЧЕНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА КУПАЖЕЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

В настоящее время производство жиров во всем мире исчисляется десятками миллионов тонн в год. Для масложировой и молочной отраслей промышленности являются актуальными вопросы повышения качества продукции и совершенствования методов его контроля.

Одним из важных показателей качества жиров и растительных масел, который может служить для их идентификации, является жирнокислотный состав. Анализ жирнокислотного состава обеспечивает быстрое получение точных знаний относительно содержания жирных кислот в жиросодержащей продукции. Эта информация очень важна для разработки продуктов, технологического контроля и маркетинга, поскольку вид, количественное соотношение жирных кислот и их по-

ложение на глицеридном радикале влияют на физико-химические и органолептические показатели качества жиров и масел.

Целью работы было идентифицировать и определить содержание основных жирных кислот в растительных маслах методами хроматографии и ЯМР спектроскопии.

Запись спектров проводилась в количественном режиме на спектрометре AVANCE-500 с рабочей частотой 500 МГц для ядер ^1H и 125 МГц для ядер ^{13}C . Для идентификации сигналов компонентов растительных масел были записаны спектры ЯМР ^1H и ^{13}C следующих жирных кислот: линолевой, олеиновой, линоленовой, пальмитиновой и стеариновой.

Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.1» с ПИД детектором, капиллярной кварцевой колонкой длиной 100 м, диаметром – 0,25 мм, нанесенной фазой – цианопропилфенилполисилоксан. Для идентификации использовали эталонную смесь жирных кислот Restek 35077 и Restek 35079.

В результате исследований были записаны и расшифрованы спектры ЯМР и хроматограммы рапсового, кукурузного, подсолнечного, льняного и рыжикового масел. В маслах идентифицировано наличие пальмитиновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот.

УДК 614.31:613.26/.29

С.С. Ветохин, канд. физ.-мат. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);

С.А. Болегенова, д-р физ.-мат. наук, проф.
(КазНУ имени аль-Фараби, г. Алматы);

А.Е. Отуншиева, докторант (КазНУ имени аль-Фараби, г. Алматы)

О СИСТЕМЕ НАССР В ПРОИЗВОДСТВЕ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Распространение системы НАССР в мире началось благодаря глубокой аналитической работе Продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН (FAO) по изучению опыта многих стран в данной области, что привело к появлению документа САС/RCP 1-1969, приложение к которому (Hazard analysis and critical control point (НАССР) system and guidelines for its application) и было изложением основных понятий и принципов системы. Документ установил 7 принципов и 12 этапов внедрения НАССР.

С 2001 г. на территории Таможенного союза выпуск пищевой продукции всех видов регулируется техническим регламентом Таможенного союза 021/2011 «О безопасности пищевой продукции».

Согласно п.2 статьи 10 данного регламента «При осуществлении процессов производства (изготовления) пищевой продукции, связанных с требованиями безопасности такой продукции, изготовитель должен разработать, внедрить и поддерживать процедуры, основанные на принципах ... HACCP - Hazard Analysis and Critical Control Points».

Многие страны ввели это требование в национальную систему правовых актов. Так, в Беларуси ответственность изготовителя регулируется Указом Президента Республики Беларусь №48 от 9 февраля 2015 г. В частности в пункте 6 Указа вводится административная ответственность: «Нарушение санитарно-эпидемиологических, гигиенических требований и процедур, установленных в технических регламентах Таможенного союза, Евразийского экономического союза, предоставление недостоверных данных для процедуры государственной регистрации продукции влечет наложение штрафа...». При этом внедрение системы HACCP началось в стране намного раньше на основе национального стандарта СТБ 1470-2004 «Управление качеством и безопасностью пищевых продуктов на основе анализа рисков и критических контрольных точек. Общие требования».

Эти документы фактически делают внедрение системы обязательным, однако сертификацию систем HACCP для организаций и частных предпринимателей оставляют добровольной. Процесс сертификации в Беларуси регламентируется принятым на национальном уровне международным стандартом СТБ ISO/TS 22003-2015 «Система менеджмента безопасности пищевой продукции. Требования к органам, проводящим аудит и сертификацию систем менеджмента безопасности пищевой продукции».

Общие вопросы, связанные с аккредитацией в области безопасности пищевой продукции в стране решаются в рамках Технического комитета № 1 «Лаборатории, осуществляющие испытания пищевой и сельскохозяйственной продукции, фармацевтической продукции, парфюмерно - косметической продукции, исследования биологических объектов, материалов и жидкостей и др.» В состав комитета входят две рабочие группы, действующие на базе Белорусского государственного центра аккредитации, входящего в систему Госстандарта.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Основными задачами статистического управления процессами производства растительных масел является обеспечение и поддержание процессов на приемлемом и стабильном уровне, гарантирующем соответствие продукции установленным требованиям. При этом главными инструментами статистического управления процессами производства растительных масел являются контрольные карты, которые представляют собой способ графического представления результатов технологических или других процессов в порядке их выполнения и служат для наглядного отображения их протекания [1].

Помимо простых карт Шухарта в настоящее время используют и более сложные и чувствительные к разладке технологических процессов типы контрольных карт, позволяющих выявить даже незначительные отклонения в состоянии технологического процесса (карты кумулятивных сумм, контрольные карты экспоненциально взвешенных скользящих средних). При этом упомянутые методы предназначены для анализа процессов по отдельным (скалярным) показателям качества. Однако контроль технологического процесса лишь по одному или нескольким показателям может привести к значительным ошибкам в управлении и контроле технологической установки вследствие различия их доверительных областей. В таких условиях целесообразно применять методы многомерного статистического анализа, в которых рассматривается векторное пространство показателей качества. К числу таких методов принадлежат многомерные контрольные карты Хотеллинга, многомерные контрольные карты кумулятивных сумм, многомерные контрольные карты экспоненциально взвешенных скользящих средних и др. Однако в настоящее время методы статистического управления процессами производства растительных масел не находят широкого применения на предприятиях Республики Беларусь, так и в Республике Казахстан. При этом условия требования повышению качества масложировой продукции перспективной представляется разработка методики статистического анализа технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефимов, В.В. Статистические методы в управлении качеством: учеб. пособие / В.В. Ефимов. – Ульяновск: УлГТУ, 2003. – 134 с.

Научное издание

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Материалы докладов 86-ой научно-технической
конференции профессорско-преподавательского
состава, научных сотрудников и аспирантов
(с международным участием)**

Электронный ресурс

В авторской редакции

Компьютерная верстка:

*А.В. Домненкова, С.В. Киселев, А.В. Лешкевич,
Е.Ф. Чернявская, Е.О. Черник*

Усл. печ. л. 18,66. Уч.-изд. л. 19,26.

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.