

Секция
ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ

Студ. Я.П. Казусик

Науч. рук. доц. О.М. Касперович

(кафедра полимерных композиционных материалов, БГТУ)

ВОЗМОЖНОСТИ РЕЦИКЛИНГА ВТОРИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Высокие темпы производства и потребления полиуретанов приводят к накоплению неизбежно образующихся производственных отходов и изделий, вышедших из эксплуатации, что влечет за собой экологические и экономические проблемы.

Сфера производства полиуретановых эластомеров развивается довольно высокими темпами. Объем использования полиуретановых эластомеров в различных сферах производства увеличивается, благодаря сочетанию уникальных характеристик и при этом довольно лёгкой и технологичной переработке этих материалов.

Вторичная переработка позволяет не только увеличить коэффициент использования сырьевых ресурсов, но и существенно сократить загрязнение окружающей среды. Поэтому все работы, направленные на решение этого вопроса, являются актуальными. Между тем вторичные полиуретаны при их рациональном использовании могут служить источником расширения сырьевой базы, экономии денежных и трудовых ресурсов, так как способны снизить потребность в первичных материалах. Механические свойства полиуретанов изменяются в очень широких пределах и зависят от природы и длины участков цепи между уретановыми группами, структуры цепей, молекулярной массы и степени кристалличности.

Полиуретаны относятся к группе полимеров, для которой возможно проведение двух видов модификации, как путём наполнения, так и структурной [1]. Так же эффективным может оказаться смешение вторичных термополиуретанов на основе простых и сложных эфиров и добавление небольших количеств первичного термополиуретана или других типов термопластов. Например, разработан эластомер на основе сплавов ТПУ, ПВХ, АБС-пластика. Соотношение стоимости и эксплуатационных свойств этих полимеров сбалансировано таким образом, что они являются конкурентоспособными к обычным ТПУ и другим литьевым эластомерам. Смесь перерабатывается на валковом оборудовании при 150-165°C в пленки для вакуумного формования [2].

Практическое применение получили и другие многокомпонентные полимерные смеси: ТПУ + ПВХ + хлоропрен, ТПУ + ПВХ +

ПЭФ-эластомер, ТПУ + ПВХ + сополимер бутадиена и полиакрилонитрила, ТПУ + ПВХ + сложный эфирный каучук, ТПУ + ПА + активированный ПО, ТПУ + ПОМ + ПА и др. [2].

Для улучшения свойств смесевых композиций в них вводят различные модификаторы и добавки. Таким образом, существует реальная возможность варьирования свойств полимерного материала в широких пределах, а также получение полимера с комплексом заданных свойств [3].

Целью данной работы являлась разработка рецептур смесевых термопластичных композиционных материалов с использованием вторичных полимеров и улучшение их физико-механических свойств, для дальнейшего практического применения.

Объектом исследования данной работы является смесь вторичного вспененного полиуретана на основе простых полиэфиров (ПУ) и вторичного термопластического полиуретана (ТПУ), являющимися отходами обувной промышленности, термопластичный полиуретан (ТПУ) марки NF-950 фирмы NANTICO, который представляет собой полиуретан общего назначения на основе сложных полиэфиров; жесткий поливинилхлорид (ЖПВХ) марки ПЛ-2 В95.

Для модификации полиуретана был выбран минеральный дисперсный наполнитель (каолин и пирогенная двуокись кремния «Аэросил»), а также пластифицирующая добавка (глицериновый эфир канифоли (ГЭК) и канифоль сосновая).

Смесевые термопластичные композиции получали механическим смешением исходных материалов на термопластавтомате при давлении 90 МПа и температуре 150–165°C с получением стандартных образцов для испытаний.

Физико-механические характеристики образцов определяли согласно соответствующим ГОСТам. Статистическая обработка результатов исследований осуществлялась с помощью пакета прикладных программ Microsoft Excel 2010 по стандартным методикам.

Полученные образцы из данных композиций были подвергнуты испытаниям на твердость, абразивный износ и прочность при растяжении для установления характеристик материала, необходимых при конструировании пластмассовых изделий, контроля качества и установления стабильности свойств материала при воздействии различных факторов.

Для обувной промышленности основными характеристиками являются твердость и износостойкость. Значение твердости обувной подошвы составляет 80-85 ед. по Шору А и 2,5 см³/м согласно ГОСТ 1731-71.

Смесевые композиции готовили добавлением к первичному полиуретану от 10 до 30 процентов вторичного полиуретана и так же ЖПВХ (рис.1-2).

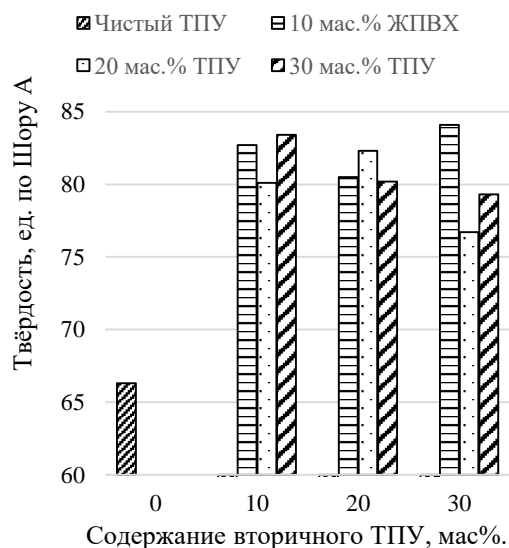


Рисунок 1 – Твёрдость

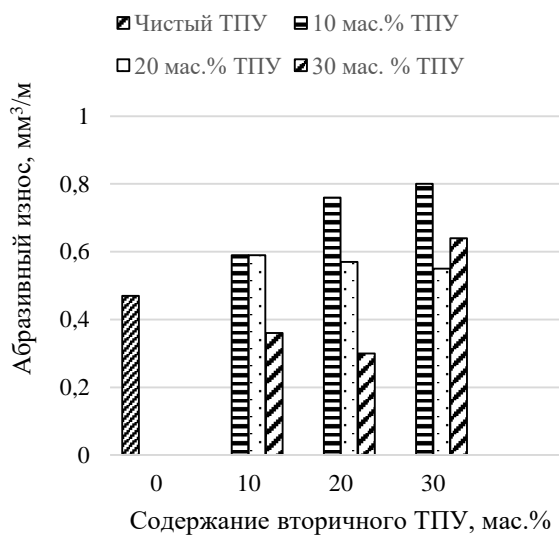


Рисунок 2 – Абразивный износ

Как видно из рисунков 1–2, введение ЖПВХ и вторичного ТПУ приводит к значительному увеличению твердости всех композиций и увеличению абразивного износа.

Совместимость полимеров определяется специфическими взаимодействиями между химическими группами. Полимеры, совместимые с ПВХ, содержат либо карбонильную, либо нитрильную группу [4]. Поскольку и первичный и вторичный ТПУ имеют карбонильные группы, следовательно, при введении вторичного ТПУ в композиции количество этих групп возрастает и, как результат, происходит увеличение прочности.

Вследствие общего упрочнения композиций происходит снижение их относительного удлинения, поскольку макромолекулы в результате химического взаимодействия функциональных групп ПВХ с карбонильными группами первичного и вторичного ТПУ прочно связываются друг с другом. Но при увеличении содержания вторичного ТПУ происходит рост относительного удлинения, так как вторичный ТПУ имеет меньшую молекулярную массу и, распределяясь в объеме композиции, способствует уменьшению прочности.

В целом в исследуемых смесевых системах достигается технологическая совместимость компонентов, о чем свидетельствует повышение физико-механических показателей композиций.

В рассмотренных выше композициях основой являлся первичный полиуретан и стоимость таких композиций оставалась достаточно

высокой, в сравнении со вторичным полиуретаном. Поэтому была проведена модификация композиций, состоящих только из вторичного полиуретана. Целью модификации состава полиуретановой композиции, являлось так же повышение физико-механических свойств. Было установлено, что введение ТПУ в процентном соотношении 10-20 мас.% в ПУ повышает значение твёрдости по Шору А. Введение ТПУ в количестве более 20 мас. % экономически нецелесообразно, так как ТПУ является материалом с более высокими показателями физико-механических характеристик.

Введение минерального наполнителя повышает значение твёрдости полимерной композиции. Это связано с формированием нового межфазного слоя на границе между полимерной матрицей и наполнителем. В качестве минерального наполнителя в количестве 5-10 мас.% использовался каолин марки А. На рисунке 3 изображена диаграмма зависимости твёрдости композиции от содержания ТПУ при введении каолина с различным массовым содержанием.

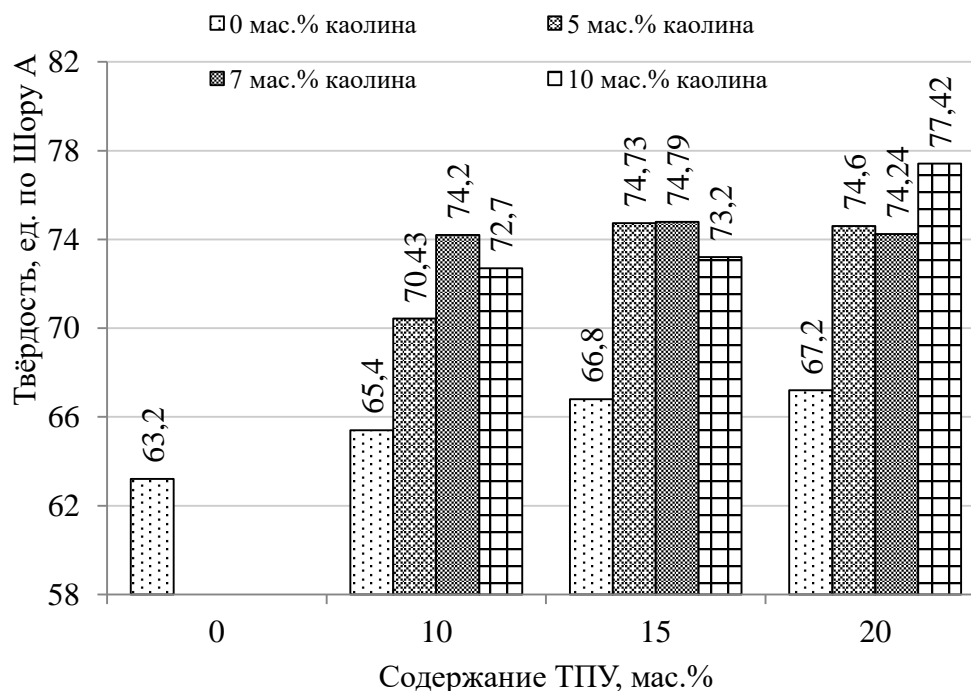


Рисунок 3 – Зависимость твёрдости композиций с различным содержанием каолина от содержания ТПУ

Введение аэросила так же повышает значение твердости материала. Это связано с развитой удельной поверхностью аэросила и возможным образованием силанольных сшивок с функциональными группами полиуретана. В этом случае удалось добиться значений твердости 76,85 ед. по Шор А и износостойкости 0,44 мм³/м.

Известно, что повышение твёрдости материала приводит к повышению абразивного износа, поэтому было решено ввести пластификатор (ГЭК и канифоль) для снижения абразивного износа композиций.

Зависимость твёрдости композиции от содержания ГЭК носит экстремальный характер с оптимумом при 3 мас.% ГЭК. При этом происходит качественное распределение компонентов смеси друг в друге, что способствует повышению твёрдости.

Введение ГЭК в количестве 7 и 10 мас.% не повышает твёрдость композиции, но ухудшает процесс переработки смеси методом литья под давлением. На поверхности получаемых образцов образуются пузыри, что свидетельствует об избытке пластифицирующей добавки в смеси.

Введение канифоли не привело к повышению твёрдости. Поэтому для дальнейших исследований использовался ГЭК.

В целом можно отметить, что добавление вторичного полиуретана и ЖПВХ к первичному термополиуретану, позволяет не только снизить стоимость композиций, но и значительно улучшить эксплуатационные характеристики, в то время как композиции на основе полностью вторичных полимеров имеют более низкий комплекс свойств, который находится в одной области значений, пригодных для изготовления обувной подошвы из этих материалов. В то же время их применение позволяет увеличить коэффициент использования сырьевых ресурсов и существенно сократить загрязнение окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зонненшайн, М. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение / М. Зонненшайн – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 576 с.

2. Компаунды на основе термопластичных полиуретанов (ТПУ) [Электронный ресурс] URL: http://www.polymer.ru/letter.php?n_id=2799 (дата обращения: 30.05.2017).

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.

4. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниалс Ч. Поливинилхлорид / под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.

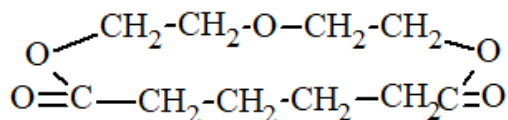
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ КАК ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Относительно новым видом полиуретановых лакокрасочных материалов (ЛКМ) являются водные композиции, которые находят все возрастающее применение при окраске изделий из древесины, пластмасс, металла и других материалов. Особенно популярны водные двухупаковочные полиуретаны [1]. Они идеально подходят для антикоррозионных покрытий по металлу. Основными потребителями материалов такого типа являются автомобилестроение, авторемонтный сектор, а также производители военной техники, которые используют двухупаковочные полиуретановые дисперсии с содержанием летучих не более 180 г/л, позволяющие сформировать термо- и химически стойкое верхнее покрытие для самолетов и тактического оружия.

Целью работы является изучение адгезии немодифицированных и модифицированных полиуретановых двухкомпонентных композиций.

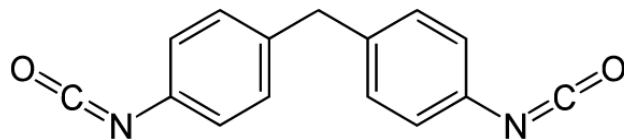
Лакокрасочные композиции синтезированы нами на основе полиэфирной смолы ПДА 800У, полиизоцианата Desmodur 44V20L и мелкодисперсного углеродного модификатора.

Полиэфирная смола ПДА 800У представляет собой продукт поликонденсации диэтиленгликоля с адипиновой кислотой.



Это прозрачная однородная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета. По степени воздействия на организм человека полиэфир ПДА-800У относится к малоопасным веществам (4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007). Нелетучий продукт, не оказывает раздражающего действия на слизистые оболочки [2].

В качестве отвердителя использовали полиизоцианат Desmodur 44V20L, который является смесью -4,4'-диизоцианата (МДИ) с изомерами и гомологами более высокой функциональности.



Полиизоцианат – жидкость темно-коричневого цвета, используется в сочетании с полиолами [3] для производства жестких полиуретановых пен, двухкомпонентных полиуретановых лакокрасочных покрытий, клеев, грунтовок и полимерных строительных растворов.

Модификатор представляет собой полидисперсный порошок с частицами неправильной округлой формы размером 1 – 100 мкм, удельной поверхности не более 404 м²/г.

Адгезию к металлической подложке определяли по методу определения прочности клеевого соединения при сдвиге [4]. Метод испытания заключается в определении величины разрушающей нагрузки при растяжении образца для испытаний, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой.

Испытания проводили на машине Kason WDW–10 (рис 1), отвечающей требованиям ГОСТ 28840, обеспечивающей линейное перемещение активного захвата (траверсы) с заданной постоянной скоростью и измерение нагрузки с погрешностью не более ±1 % измеряемой величины. Она оборудована парой самоцентрирующихся захватов для установки образца (далее – захваты). Захваты обеспечивали надежное крепление образца в положении, когда его продольная ось симметрии совпадает с осью приложения нагрузки и проходит через осевую линию захвата. Форма и размеры образца должны соответствовать требованиям.

Нами для подложек использовался алюминий. Все края, находящиеся в зоне нахлестки, механически обрабатывали, тщательно обезжиривали и просушивали. Поверхность не имела сколов, заусенцев и выемок, грани плоские и параллельные в пределах установленных допусков. Композицию наносили на необходимую длину по краю одной испытательной панелей так, чтобы длина полосы клея была на 6 мм больше зоны нахлестки.

После нанесения композиции, образцы выдерживали в течение 48 часов при температуре окружающей среды в свободном состоянии. После этого проводили испытания: образец установили в захваты таким образом, чтобы расстояние от края клеевого соединения до края захвата составляло 63 мм, при этом длина захватной части образца составила 25 мм.



Рисунок 1 – Разрывная машина Kason WDW–10

Образец нагружали на сдвиг со скоростью перемещения траверсы 1,3 мм/мин. Испытание проводили до полного разрушения образца. Далее регистрировали величину нагрузки разрушения образца при сдвиге.

Визуальным осмотром определяли характер разрушения испытанного образца: 1) разрушение клеевого соединения по границе композиция — основной материал; 2) разрушение клеевого соединения по ЛКМ композиции или основному материалу.

Испытания проводились при температуре плюс 20°C.

Результаты измерения адгезии образцов при оптимальном количестве отвердителя методом измерения прочности при сдвиге показали, что образец выдержал нагрузку в 111,32 Н. При визуальном осмотре было видно, что разрыв произошел на месте соединения алюминиевой подложки с полимерной композицией.

Измерение адгезии образцов при недостатке отвердителя показали, что нагрузка до разрыва составила 99,44 Н. Разрыв произошел по месту соединения полимерной композиции с подложкой.

Результаты измерения адгезии образцов при избытке отвердителя показали, что образец выдержал нагрузку в 261,39 Н. Разрыв произошёл по месту соединения полимерной композиции с подложкой.

При испытании образцов полиуретанового лакокрасочного материала, мы наблюдаем незначительное сцепление лакокрасочной пленки с алюминиевой подложкой. Поэтому такую немодифицированную композицию применять для покрытия металлов не рекомендуется, так как при внешних механических воздействиях такой ЛКМ не сможет обеспечить должной защиты.

Далее были испытаны образцы с добавлением мелкодисперсного углеродного модификатора.

Результаты измерения адгезии образцов при оптимальном количестве отвердителя методом измерения прочности при сдвиге показали, что образец выдержал нагрузку 499,49 Н. Разрыв произошёл по полимерной пленке. На каждой из подложек остался лакокрасочный материал, что свидетельствует о хорошей адгезии к металлу.

Результаты измерения адгезии образцов при недостатке отвердителя методом измерения прочности при сдвиге показали, что нагрузка составила 305,36 Н. Разрыв произошёл по пленке из полимерной композиции. На каждой из подложек остался лакокрасочный материал, что свидетельствует о хорошей адгезии к металлу.

Образцы, содержащие избыток отвердителя выдержали нагрузку 338,08 Н. Разрыв пришелся на пленку из полимерной композиции. На каждой из подложек остался лакокрасочный материал, что свидетельствует о хорошей адгезии к металлу.

При испытании на прочность при растяжении в высокоэластическом состоянии образцы без добавления модификатора испытывают достаточно большое удлинение (56–68 %), в то время как в стеклообразном состоянии – 8–32 %.

И в высокоэластичном, и в стеклообразном состояниях образцы выдержали большие нагрузки при растяжении, что свидетельствует о том, что процесс полимеризации прошел полностью и образовались полиуретановые группы и. Такие композиции могут использоваться при повышенных температурах до 70-90⁰С, как и защитное покрытие.

При добавлении модификатора прочностные свойства покрытий ухудшаются, что связано с тем, что мелкодисперсные частицы затрудняют сшивку и образование полиуретановых связей.

При испытании модифицированных образцов видно, что адгезия к металлу таких покрытий возросла в 3-6 раза, что свидетельствует о том, что модификатор способствует более прочному сцеплению суб-

страта (подложки из алюминия) и адгезива (полиуретанового покрытия).

В результате проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что добавление модификатора оказывает хорошее влияние на адгезию с металлами, однако стоит добавлять его в небольшом количестве, чтобы получать более плотную и качественную сшивку полимера и соответственно более прочное покрытие, так как при данном количестве модификатора прочность при растяжении снизилась в 3-4 раза. При оптимальном количестве мелкодисперсного углеродного модификатора можно создавать различные покрытия с требуемыми прочностными и защитными свойствами [5].

Также стоит отметить, что для создания более прочных и эластичных покрытий, выдерживающих различные механические воздействия при пониженных и повышенных температурах, к пленкообразующим веществам (в нашем случае это полиэфирная смола) стоит добавлять до 10% избытка отвердителя (полиизоцианата).

ЛИТЕРАТУРА

1. Композитный модифицированный полиуретан на водной основе и способ его получения и применения: пат. CN 106243314A КНР, МПК C08G 18/10, C08G 18/42, C08G 18/42, C08G 18/48, C08G 18/38, C08G 18/34, C08G 18/32, C08K 9/006, C08K 3/04, C09D 175/08, C09D 175/06, C09D 7/12 / Цянь Тао, Лю Хайлунг, Ланг Вэйминь, Лю Хайбин; заявитель: Jihua Group. – №2016107549697; заявл.: 29.08.2016; опубл.:21.12.2016 / Управление по патентам и товарным знакам Чжэли. – 2016.

2. Полиэфир ПДА 800У [Электронный ресурс]: ООО «Адгезия – легкость и надежность контакта». – Режим доступа: <https://chemi.by/katalog-tovarov/inaya-himicheskaya-produkciya/poliefiry/poliefiry-pda-800u.html>. – Дата доступа: 06.12.2020.

3. Desmodur 44V20L [Электронный ресурс]:Special chem. – Режим доступа: <https://polymer-additives.specialchem.com/product/m-covestro-desmodur-44v20l>. – Дата доступа: 02.12.2020.

4. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге. ГОСТ 14759-69. – Введ.: 20.06.1969. – Москва: Министерство авиационной промышленности: Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР. – 1969. – 15 с.

5. Модификация двухкомпонентных лакокрасочных материалов углеродными наноматериалами / А. И. Глоба [и др.] // Труды БГТУ. – 2020. – №2. – С. 92-99.

**ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ШИННЫХ РЕЗИН
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМА ВУЛКАНИЗАЦИИ**

Вулканизация – процесс, в котором пластичный каучук превращается в резину. В результате вулканизации фиксируется форма изделия, оно приобретает необходимые прочность, эластичность, твердость [1]. С увеличением продолжительности вулканизации, значения показателей одних свойств проходят через максимум, как прочность и долговечность некоторых резин, других свойств – через минимум (степень набухания, удлинение при разрыве, остаточная деформация), третьих – меняются неопределенно, завися от состава резины (эластичность по отскоку, гистерезис). Теплофизические характеристики резин, изменяются со степенью вулканизации очень незначительно [2].

Целью работы являлось исследование влияния температурно-временных режимов вулканизации на упруго-прочностные показатели шинных резин, их стойкость к тепловому старению и структуру вулканизатов. Объектам исследования являлась наполненная резиновая смесь на основе натурального каучука (НК), применяемая для изготовления наполнительного шнура.

Для резины наиболее опасными являются растягивающие деформации, вызывающие их разрыв [3], поэтому практически определение прочностных свойств резин производится в условиях простого растяжения, осуществляемого с постоянной скоростью.

Анализ полученных данных показал, что при температуре вулканизации 143°C время вулканизации не оказывает существенного влияния на упруго-прочностные показатели резин. Показатель условного напряжения при удлинении 300% находится в пределах 12,6–13,0 МПа, условной прочности при растяжении – 25,1–27,8 МПа, относительного удлинения при разрыве – 480–510 %. С повышением температуры до 160°C при увеличении времени вулканизации уменьшается условная прочность при растяжении на 9,2% (с 26,1 МПа до 23,7 МПа), при этом эластические свойства резин практически находятся на одном уровне (500–520 %). Установлено, что при температуре 170°C с увеличением продолжительности вулканизации до 40 мин изменение показателя условного напряжения при удлинении 300 % составляет 14,0 % (с 11,4 до 9,8 МПа). Увеличение температуры и продолжительности вулканизации оказывает отрицательное влияние на условную

прочность при растяжении резин, поскольку показатель уменьшается на 16,4 % (с 26,9 до 22,5 МПа), при этом показатель относительного удлинения при разрыве изменяется незначительно (510–550 %). На основании полученных результатов исследований по определению физико-механических свойств резин для наполнительного шнура рассчитано изменение показателей по относительному удлинению при разрыве и прочности при растяжении после теплового старения (таблица 1).

Таблица 1 – Изменение показателей по относительному удлинению при разрыве и прочности при растяжении после теплового старения

Изменение показателя	Температура вулканизации, °С / Время вулканизации, мин												
	143				160					170			
	30	40	60	90	10	20	30	60	90	5	10	20	40
по условной прочности при растяжении	-52	-48	-52	-47	-62	-63	-52	-48	-52	-63	-63	-59	-61
по относительному удлинению	-51	-53	-52	-50	-65	-62	-54	-54	-54	-67	-65	-59	-57

Из представленных данных видно, что наибольшей стойкостью к тепловому старению характеризуются резины, полученные при температуре вулканизации 143°С. Так, изменение показателя по условной прочности при растяжении составляет от минус 47 до минус 52 %, по относительному удлинению при разрыве от минус 50 до минус 53. В данном случае, вероятно, вулканизаты имеют наиболее оптимальную структуру, плотность и природу поперечных связей, обеспечивающих устойчивость к воздействию повышенной температуры.

Следует отметить, что с увеличением температуры вулканизации снижается стойкость резин к тепловому старению. При температуре вулканизации 160°С изменение показателя по условной прочности при растяжении составляет от минус 48 до минус 63 %, по относительному удлинению при разрыве от минус 54 до минус 65 %. При температуре вулканизации 170°С резины имеют соизмеримые показатели изменения свойств с резинами, полученными при температуре вулканизации 160°С (изменение показателей находится в диапазоне от минус 59 до минус 63 % и от минус 57 до минус 67 % соответственно). Структура пространственной сетки оказывает существенное влияние на прочностные и эластические свойства вулканизатов, а также определяет стойкость резин к термическим и термоокислительным воздействиям (таблица 2).

Таблица 2 – Показатели структуры резин для наполнительного шнура

Температура вулканизации, °С / Время вулканизации, мин	Средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, М _c , кг/моль		Количество поперечных связей, содержащихся в 1 см ³ вулканизата, n·10 ²⁰ , см ³		Плотность узлов пространственной сетки (плотность сшивания), v·10 ⁻⁴	
	До старения	После старения	До старения	После старения	До старения	После старения
143°x30'	4214,99	3788,25	1,30	1,45	2,65	2,95
143°x40'	4152,82	3782,59	1,32	1,45	2,69	2,95
143°x60'	4182,98	3711,14	1,31	1,48	2,67	3,01
143°x90'	4274,67	3724,71	1,28	1,47	2,61	3,00
160°x10'	4263,24	3100,55	1,29	1,77	2,62	3,60
160°x20'	4302,06	3372,51	1,27	1,63	2,59	3,31
160°x30'	4470,46	3624,64	1,23	1,51	2,50	3,08
160°x60'	4878,22	3976,05	1,12	1,38	2,29	2,81
160°x90'	5179,19	4229,12	1,06	1,30	2,15	2,64
170°x5'	4398,55	3192,18	1,25	1,72	2,54	3,50
170°x10'	4492,20	3684,13	1,22	1,49	2,48	3,03
170°x20'	4873,61	4062,22	1,12	1,35	2,29	2,75
170°x40'	5412,10	4398,58	1,01	1,25	2,06	2,54

Из таблицы видно, что плотность поперечного сшивания до теплового старения для резин, полученных в условиях различных температурно-временных параметров вулканизации, практически не изменяется. На основании полученных показателей структуры вулканизатов после теплового старения, выявлено увеличение плотности поперечной сшивки для всех исследуемых образцов, следовательно, преобладающими являются процессы структурирования, приводящие к уменьшению средней молекулярной массы отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, и повышению плотности поперечного сшивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов: учеб. для вузов. – М.: Истек, 2009. – 502 с.
2. Лукомская, А.И. Тепловые основы вулканизации резиновых смесей / А.И. Лукомская, П.Ф. Баденков, П.М. Каперша. – М.: Химия – 1972. – 359 с.
3. Шутилин Ю.Ф. /Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: Монография. – Воронеж: Воронеж гос. технол. акад., 2003. – 871 с.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПЭНД

Старение полимеров определяется как совокупность химических и физических превращений, происходящих при переработке, хранении и эксплуатации полимерного материала и приводящих к потере им комплекса необходимых свойств (физико-механических, теплофизических, электрических и других). Процесс старения в первую очередь сопровождается нарушением структуры и строения макромолекул, т.е. изменением количества и расположения мономерных звеньев в их цепях.

В более широком смысле старением может быть названо всякое изменение молекулярной, надмолекулярной и фазовой структуры полимеров и полимерных материалов [1]. Одним из эффективных способов защиты полимеров от старения является использование специальных стабилизирующих добавок, замедляющих развитие деструктивных процессов в полимерной матрице.

При изучении литературных источников были выявлены факты влияния различных добавок на свойства композиций при их совместном введении в полимерную матрицу. Так, старение при 373 К образцов чистого и наполненного полиэтилена происходит примерно одинаково при содержании наполнителя до 15 %. При более высоком содержании наполнителей поведение материала изменяется – резко уменьшается относительное удлинение при разрыве, ухудшается морозостойкость, появляется хрупкость. Это особенно заметно в композициях, содержащих тальк и каолин с размером частиц 25 мкм. Различное действие наполнителей объясняется, прежде всего, их влиянием на формирование надмолекулярных структур полиэтилена [2]. При большом содержании наполнителей может наблюдаться уменьшение размеров кристаллитов, происходит аморфизация, а также разрыхление сферолитов, увеличение числа дефектных участков, возникновение перенапряжений, микротрещин, о чем свидетельствует значительное повышение водопоглощения высоконаполненными образцами. Все это приводит к облегчению термодеструкции и деструкции при облучении, поскольку для разрыва перенапряженных макромолекул и макромолекул, находящихся в дефектных участках, требуется меньше энергии. Увеличение дефектности структуры наполненного полимера

с ростом концентрации наполнителя также сопровождается повышением окислительной деструкции, так как кислород воздуха легче проникает в дефектные и неплотно упакованные участки[3].

Важнейшим направлением исследований является изучение влияния компонентов ПКМ на устойчивость к различным видам деструкции или старения как при их использовании в отдельности, так и при совместном введении. Авторами [4] исследована термостабильность и горючесть композиций поливинилового эфира с различными антипиренами – гидроксидодецилсульфатом меди (ГДСМ), модифицированным монтмориллонитом (Cloisite 15A) и дифосфатом резорцина (ДФР). Для композиций, содержащих смесь ГДСМ с ДФР, или с Cloisite 15A, эффекты синергизма не обнаружены. Напротив, имели место эффекты антагонизма во всех случаях за исключением композиции, содержащей 5 % ГДСМ и 5 % Cloisite 15A.

Целью данной работы было изучение совместного влияния различных функциональных добавок на изменение свойств композиций на основе ПЭНД под влиянием повышенной температуры. В ходе исследований определено изменение деформационно-прочностных свойств композиций, плотность и твердость по Шору Д, а также расчетные значения энергии активации термоокислительной деструкции. Для защиты композиций от термоокислительной деструкции применяли фенольный антиоксидант Hostanox O3 фирмы Clariant. Также в работе были использованы следующие функциональные добавки: суперконцентрат мелонаполненный EFPP 1001 E-Filler, суперконцентрат гранулированный тальконаполненный ADDITIVE 13169, скользящая добавка ADDITIVEDL 5644, антиблокирующая добавка AB 50035, концентрат пигмента White 41110. Образцы для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтомате BOY 22A (Dr. Boy, Германия). Испытания образцов типа 2 (лопатка) проводили согласно ГОСТ11262-2017 на тензомере T2020 DC10 SH (Alpha Technologies UK, США). Образцы подвергали ускоренному старению в воздушной среде при температуре 100°C.

В результате исследований установлено, что при введении в ПЭНД стабилизатора Hostanox в концентрации 0,3 % масс. наблюдается выраженный стабилизирующий эффект. Установлено, что после старения в течение 600 ч для чистого ПЭНД значения относительного удлинения составляют 105,2 %. После старения значения удлинения для стабилизированной композиции на 8,7 % выше, чем для композиции без стабилизатора.

Выявлен эффект антагонизма при совместном использовании в ПЭНД стабилизирующей добавки Hostanox 03 и пигмента White 41110 (рис. 1).

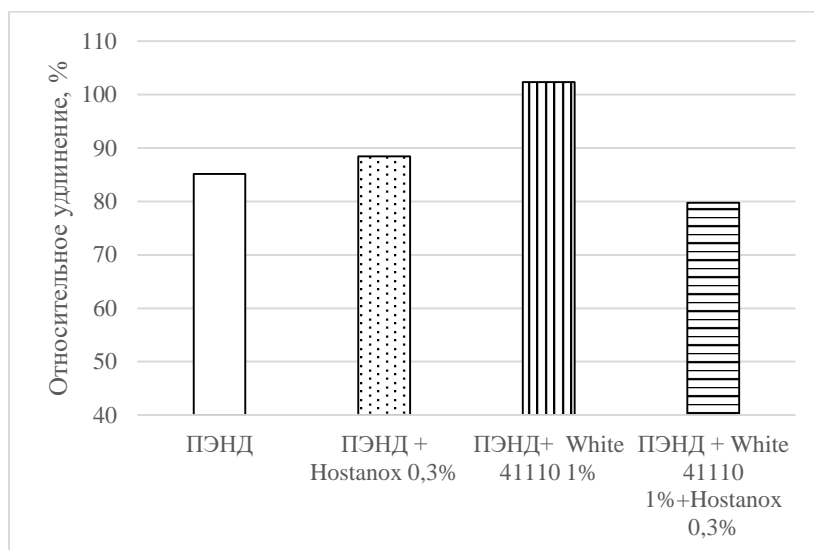


Рисунок 1 – Значения относительного удлинения при разрыве в зависимости от состава композиции

Так после старения в течение 300 ч относительное удлинение для композиции ПЭНД+White 41110 составило 102,3 %, в то время как при введении в композицию дополнительно стабилизатора Hostanox 03 значения удлинения падают до 79,8 %, что свидетельствует о возможном взаимодействии добавок, приводящем к снижению эффективности стабилизатора.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о совместном влиянии функциональных добавок на устойчивость композиций ПЭНД к воздействию повышенных температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старение и стабилизация полимеров: учебное пособие. ч. 1 / Е.Н. Черезова, Н.А. Мукменева, В.П. Архиреев; Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 140 с.
2. Левин, П.И. Ингибирование процессов окисления смесями стабилизаторов / П.И. Левин. – М.: НИИТЭхим, 1970. – 37 с.
3. Соломко, В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры / В.П. Соломко. – Киев: Наук. думка, 1980. – 264 с.
4. Probing Synergism, Antagonism, and Additive Effects in Poly(vinylEster) (PVE) Composite with Fire Retardants / E. Kandare [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2006. – Vol. 91, № 6. – PP. 1209–1218.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ВОДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Использование водных дисперсий полимеров в различных областях техники вызывает необходимость регулирования строения сополимеров для удовлетворения требований, предъявляемых к сформированным из них адгезированным пленкам. Сополимеризация полимеров дает возможность расширить их область применения и улучшить эксплуатационные свойства изделий с их использованием. Для целенаправленного регулирования свойств покрытий необходимо знать мономерный состав сополимеров, который производители не спешат раскрывать. В связи с этим возникают задачи, связанные с идентификацией состава полимерных материалов [1].

Цель работы: определить качественный состав водных полимерных дисперсий и исследовать такие свойства, как их динамическая вязкость и твердость покрытий на их основе.

В данной работе проведено исследование девяти промышленно производимых образцов водных полимерных дисперсий различных производителей. Предварительно было известно, что их основу составляют акриловые и стирол-акриловый сополимеры.

Подтверждение природы полимера и его идентификация была осуществлена путем анализа ИК-спектров образцов с помощью базы данных спектров полимеров и органических полупродуктов с использованием программного обеспечения OMNIC (фирма Thermo Fisher). Исследование реологических свойств дисперсий проводилось на приборе вискозиметр BrookfieldCAP-2000+H, при использовании шпинделя №1 при 20°C. Определение твердости покрытий осуществляли на маятниковом приборе типа А (ГОСТ5233-89).

Анализ полос поглощения в ИК-спектрах образцов №1–9 и сравнение их с базами спектров полимеров и органических полупродуктов показал (рисунок 1), что в образцах присутствуют полосы в диапазоне частот, характерных для групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ ($2960-2910 \text{ см}^{-1}$), $-\text{C}-\text{OH}$ ($1400-1000 \text{ см}^{-1}$) и $-\text{C}-\text{O}-$ ($1200-1000 \text{ см}^{-1}$). В некоторых образцах присутствуют сложноэфирные ($1750-1735 \text{ см}^{-1}$), ароматические (скелетные колебания $-\text{C}-\text{C}-$ связи при $1600-1500 \text{ см}^{-1}$)

¹), карбонильные (1900–1580 см⁻¹) и непредельные углеводородные группы (1000–800 см⁻¹)[2].

Отличительная особенность образца №6 является наличие пиков в диапазоне частот 3404–3308 см⁻¹, что указывает на наличие свободных гидроксильных групп. Такие пики могут быть связаны с наличием воды в пленке, полученной из водной дисперсии, однако все образцы исследовались в одинаковых условиях, что исключает данное предположение. Следовательно, можно сделать вывод, что при производстве образца №2 использовался гидроксилсодержащий мономер.

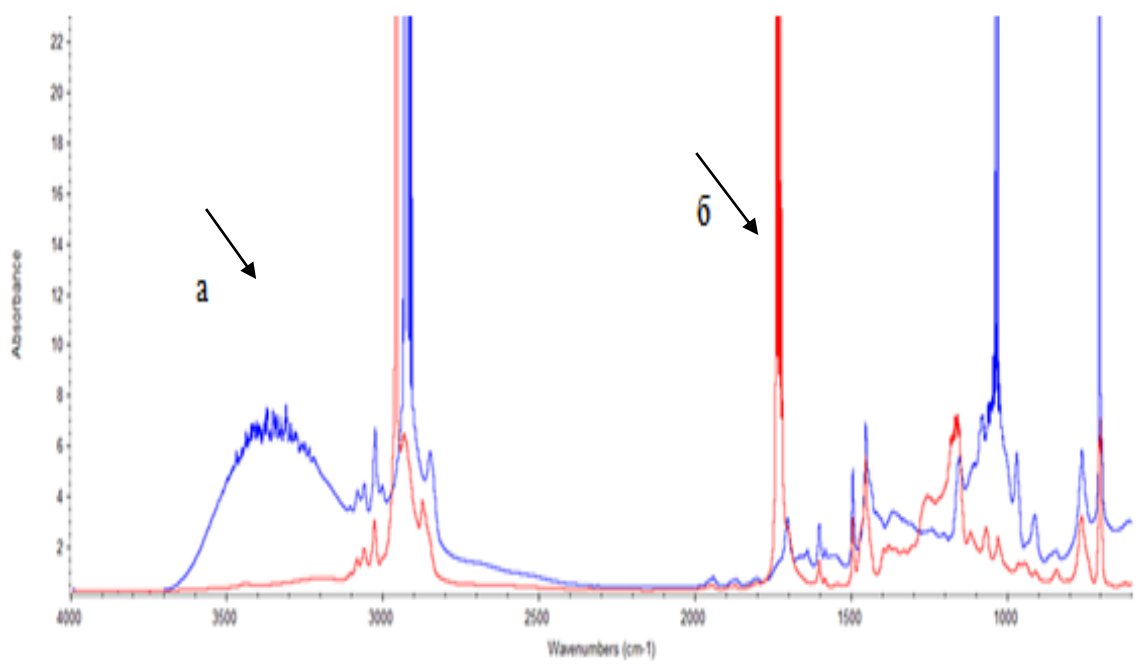


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов № 2 (а) и № 9 (б)

Для оценки реологических свойств промышленно производимых образцов была изучена их вязкость в широком диапазоне скоростей сдвига (от 100 с⁻¹ до 1000 с⁻¹). На рисунке 2 представлена реологическая кривая, при анализе которой следует отметить, что с увеличением скорости сдвига динамическая вязкость уменьшается, а при снижении скорости сдвига – увеличивается. При этом вязкость в процессе повышения скорости сдвига несколько меньше, чем вязкость при той же скорости в обратном процессе. Это свидетельствует о тиксотропных свойствах дисперсии, т.е. способности резко снижать вязкость при определенной скорости сдвига, а после прекращения воздействия через некоторое время восстанавливать структурированность и набирать вязкость. Так же при проведении исследования хорошо прослеживалась зависимость вязкости от температуры: при увеличении температуры вязкость закономерно снижается.

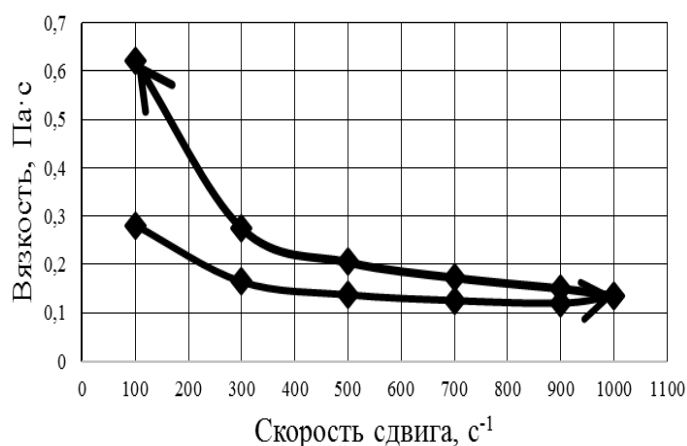


Рисунок 2 – Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига для стирол-акриловой дисперсии

Для определения твёрдости покрытий, плёнки из водных полимерных дисперсий были сформированы на пластинках из стекла при естественных условиях. Согласно ГОСТ 5233-89 испытания проводят при температуре (20 ± 2) °С и относительной влажности воздуха (65 ± 5) %. В таблице приведены результаты значений твёрдости покрытий, полученные в ходе эксперимента.

Таблица 1 – твёрдость покрытий водных полимерных дисперсий

№ образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Твёрдость по маятниковому прибору типа А, отн.ед.	0,27	0,33	0,31	0,09	0,13	0,11	0,22	0,29	0,21

Видно, что водные полимерные дисперсии на основе акриловых и стирол-акриловых сополимеров обладают относительно невысокой твердостью и варьируются в диапазоне от 0,09 до 0,33 отн. ед., что характерно для данного класса пленкообразующих. Данный разброс в полученных значениях обусловлен количественным различием мономеров, входящих в состав сополимеров дисперсной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терешко, А. Е. Модификация водных дисперсий полимеров твердыми углеводородами нефти: дисс. ... канд. хим. наук: 16.04.2009 / ГОУВПО «Ярославский государственный технический университет», – Ярославль, 2009. – 15 с.

2. Яковлева, Ю. А. Идентификация мономерного состава поли(стирол) акрилатов / Ю. А. Яковлева, Н. А. Барыкин, О. С. Елисов // *Chimica Techno Acta*. – 2016. – Т. 3, № 3. – С. 193–212.

студ. П.Ю. Борищик, А.С. Калейник
аспирант А.И. Савельев
Науч. рук. зав. кафедрой С.Г. Михалёнок
(кафедра органической химии, БГТУ)

АНХИМЕРНОЕ ВЛИЯНИЕ ОКСОГРУППЫ ПРИ ГИДРАТАЦИИ N-ПРОПАРГИЛЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАГИДРОКАРБАЗОЛ-1-ОНА

Реакция гидратации алкинов или реакция Кучерова была впервые открыта в 1881 г. русским ученым М.Г. Кучеровым, который пытался получить непредельный спирт (виниловый), а затем его полимеризовать. Открытая реакция имела большое практическое значение, т. к. уксусный альдегид применялся для получения уксусной кислоты и этилового спирта. Реакцию проводят в воде или спиртовом растворе. Катализаторами являются соли ртути (Hg^{2+}) в кислой среде, например, HgSO_4 в H_2SO_4 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ в CH_3COOH , $\text{HgO} + \text{BF}_3$ и др [1].

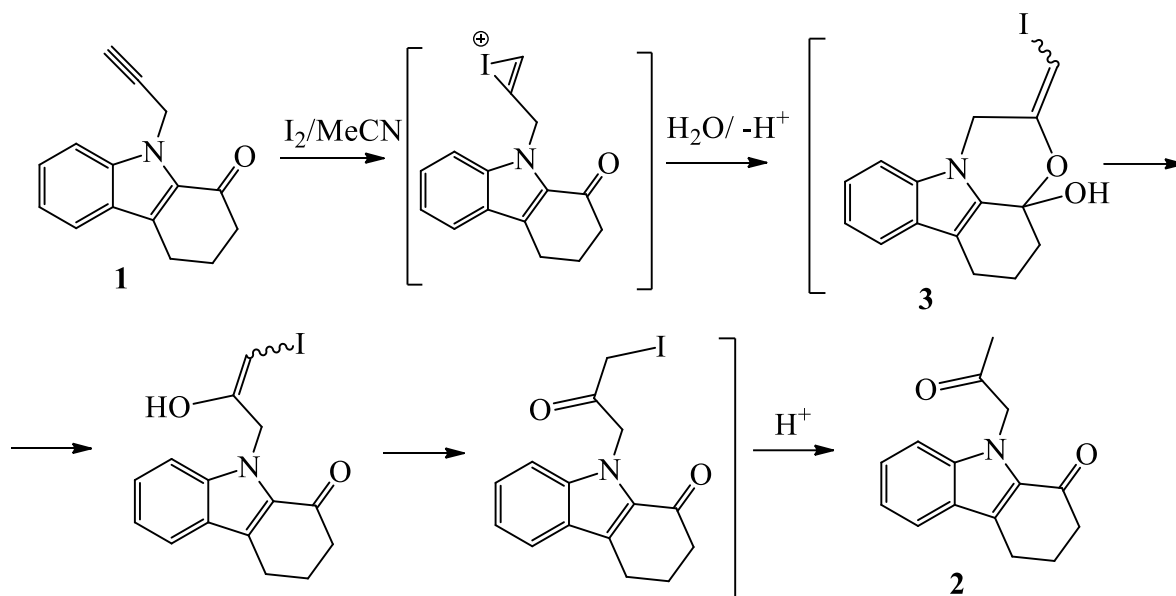
На данный момент реакцию Кучерова перестали использовать в производстве из-за токсичности солей ртути. Отравление ртутью вызывает повреждения неврологической, желудочно-кишечной и почечной систем и серьезные врожденные дефекты. Тем не менее, она находит применение в препаративном синтезе органических веществ.

Были предприняты попытки заменить ртутьсодержащие катализаторы на более мягкие соли переходных металлов, таких как палладий, платина, рутений, родий, медь, иридий, серебро и золото. Тем не менее отходы, содержащие переходные металлы, представляют угрозу для окружающей среды и многие катализаторы переходных металлов являются дорогостоящими [2].

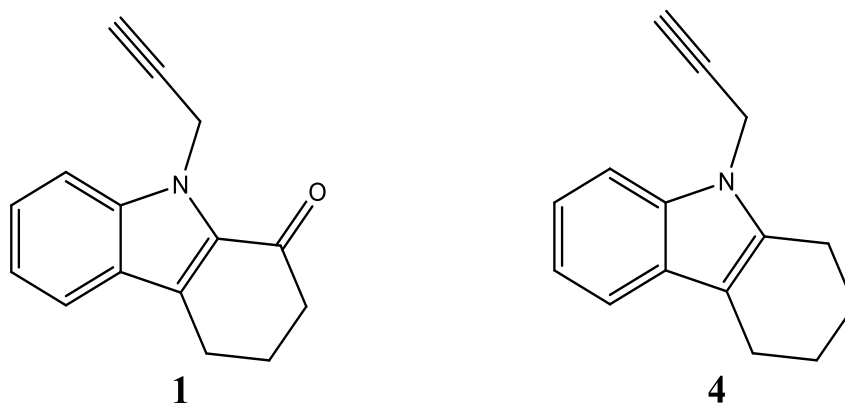
В данной работе описан метод иод-иницируемой гидратации концевой тройной связи N-пропаргилзамещенного тетрагидрокарбазол-1-она **1** с образованием— 9-(2-оксопропил)-2,3,4,9-тетрагидро-1H-карбазол-1-она **2**. Преимуществом данного метода гидратации является использование молекулярного иода вместо традиционных катализаторов на основе переходных металлов.

Иод-иницируемая гидратация алкина в данном случае происходит благодаря анхимерному влиянию оксогруппы с образованием промежуточного соединения с экзоциклической двойной связью **3** [3].

Предполагаемый механизм реакции представлен на схеме.



Для доказательства анхимерного влияния оксогруппы параллельно были поставлены две реакции: первая – с 9-пропаргил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-оном **1**, вторая – с 9-пропаргил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазолом **4**. Реакции проводились в одинаковых условиях.



С помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) реакционных смесей обнаружено, что в случае реакции с 9-пропаргил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-оном образовался ожидаемый целевой продукт **2**, два побочных продукта и исходное вещество прореагировало полностью. А в случае реакции с 9-пропаргил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазолом **4** образовался один продукт с неполной конверсией исходного вещества.

Для подтверждения структуры продуктов реакции использовался метод ^1H ЯМР-спектроскопии. В спектре реакционной смеси с участием оксопроизводного **1** видны сигналы, соответствующие протонам оксопропильной группы, характерные для кетона **2** (рисунок 1). В

^1H ЯМР спектре реакционной смеси на основе неоксигенированного аналога **4** такие сигналы отсутствуют.

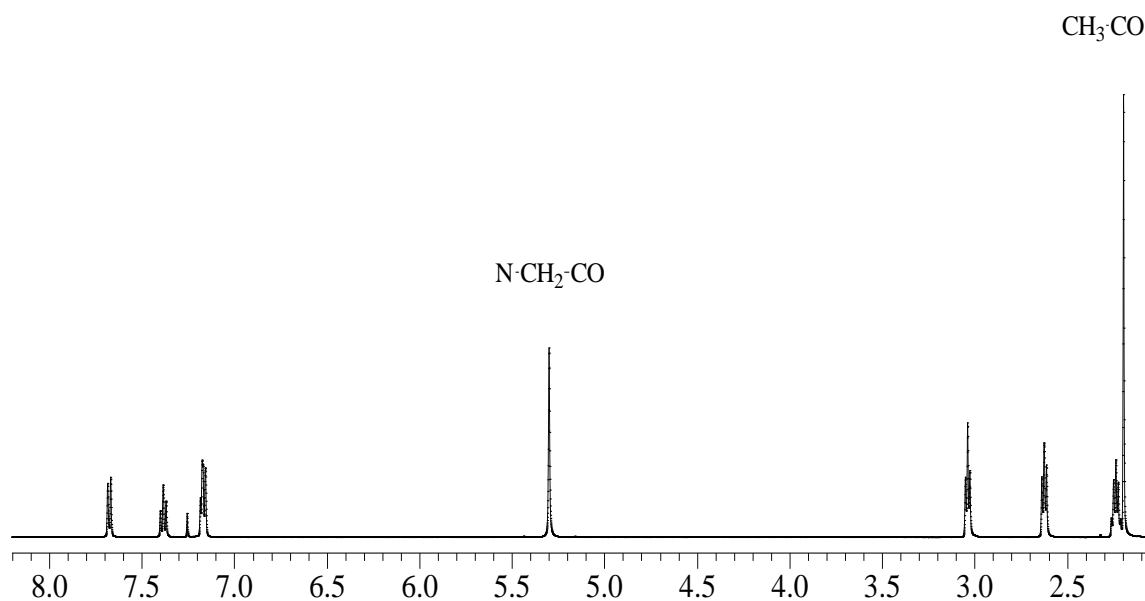


Рисунок 1 – ^1H ЯМР спектр кетона **2**

Таким образом, можно утверждать, что оксогруппа оказывает анхимерное влияние в иод-иницируемой реакции гидратации в случае 9-пропаргил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-карбазол-1-она **1**. Данный вывод подтверждается методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

Способ может быть применён для гидратации терминальных алкинов, содержащих оксогруппу, способную к анхимерному содействию. В дальнейшем работа будет продолжена с привлечением в качестве модельных соединений других оксигенированных и *N*-пропаргилзамещённых производных карбазола.

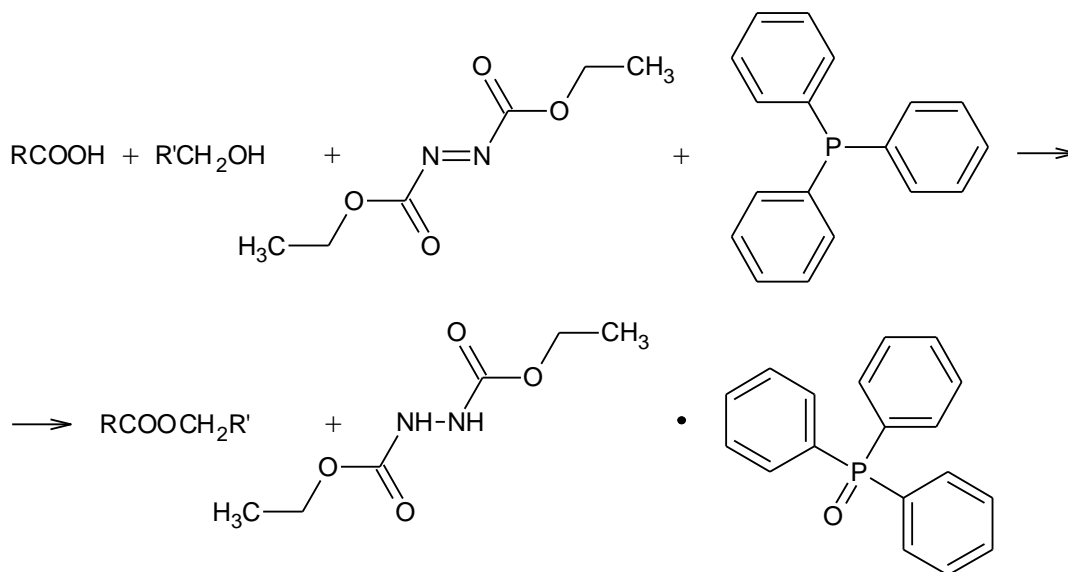
ЛИТЕРАТУРА

1. Кнунянц, И.Л. Химическая энциклопедия / под общ. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – Т.2. – 671 с.
2. Iodine-mediated hydration of alkynes on keto-functionalized scaffolds: mechanistic in-sight and the regiospecific hydration of internal alkynes / Z. Lee [et al.] // Beilstein J. Org. Chem. – 2019. – Vol. 15. – P. 2747–2752.
3. Hydration of 5-Oxo-1-Alkynes by a One-Pot Oxy-Iodination/Reduction Sequence: Synthesis of Methyl Ketones with Anchimeric Assistance / J. Trossarello [et al.] // Current Organic Synthesis. – 2014. – Vol. 11, № 2. – P. 466–470.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ МИЦУНОБУ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Реакция Мицунобу, открытая в 1967 г. японским химиком О. Мицунобу [1], широко используется в области синтетической химии для получения различных классов органических соединений. Вскоре после открытия реакции было разработано несколько её вариантов. Классическая реакция Мицунобу – это образование сложных эфиров взаимодействием спиртов с карбоновыми кислотами в присутствии диалкилазодикарбоксилата и трифенилфосфина (TRP). Как правило, данные реакции протекают медленно и в мягких условиях, а также имеют определенное преимущество – стереоспецифичность. В то же время вместо карбоновых кислот могут быть использованы и другие нуклеофилы. В результате протекания реакции происходит превращение гидроксильной группы спиртов в различные функциональные производные. В качестве диалкилазодикарбоксилата могут выступать диизопропиловый (DIAD) или диэтиловый (DEAD) эфиры азодикарбоновой кислоты.

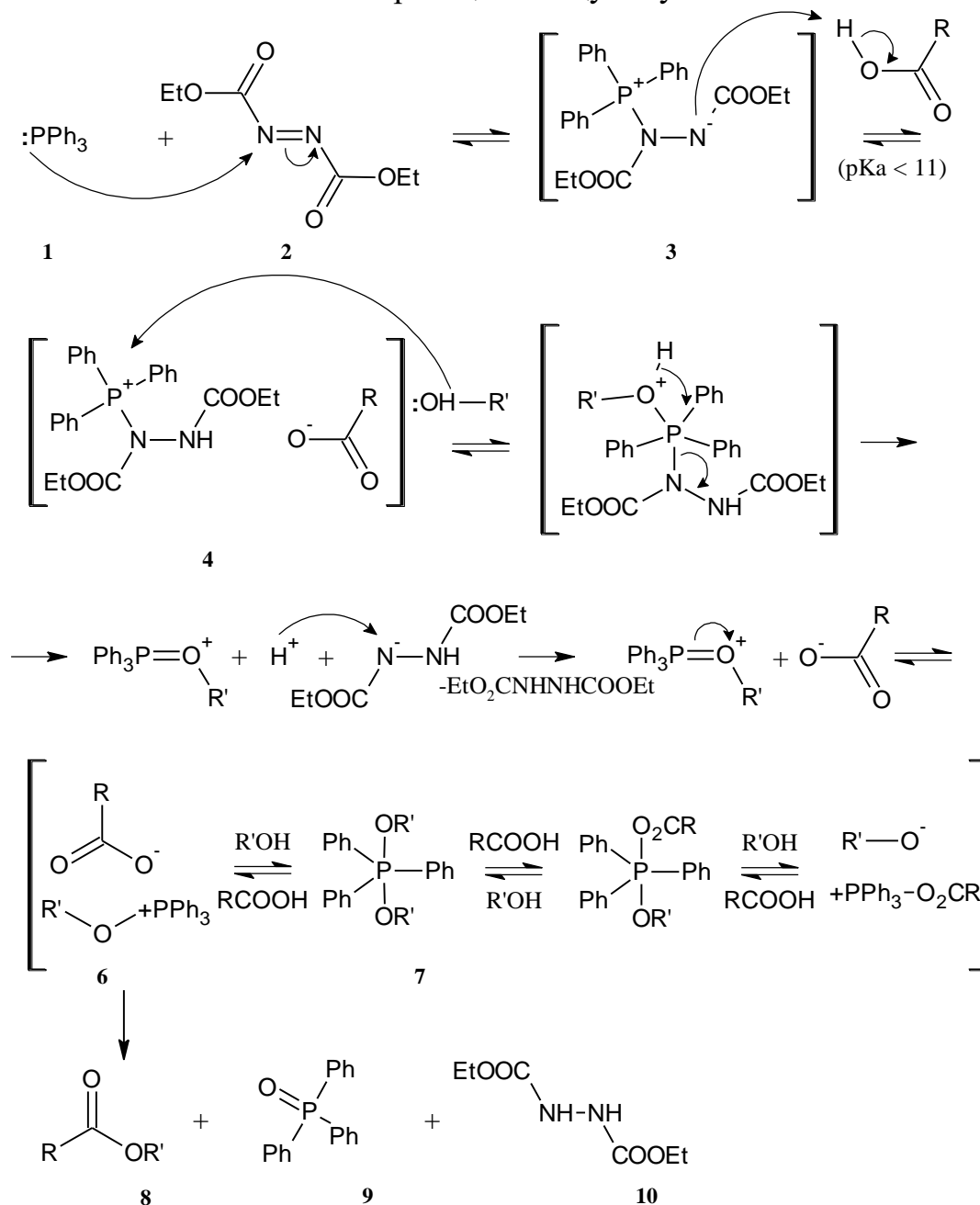
Реакция Мицунобу служит одним из эффективных методов, позволяющих получать сложные эфиры в мягких условиях, общая схема получения которых:



В реакцию вступают первичные и вторичные спирты, которые могут быть превращены в сложные эфиры, фенольные простые эфи-

ры, сульфиды, замещенные сульфаниламиды, имиды, азиды и многие другие соединения. Второй компонент реакции является нуклеофилом. В качестве азотсодержащих нуклеофилов возможно использование, например, азидоводорода или фталимида.

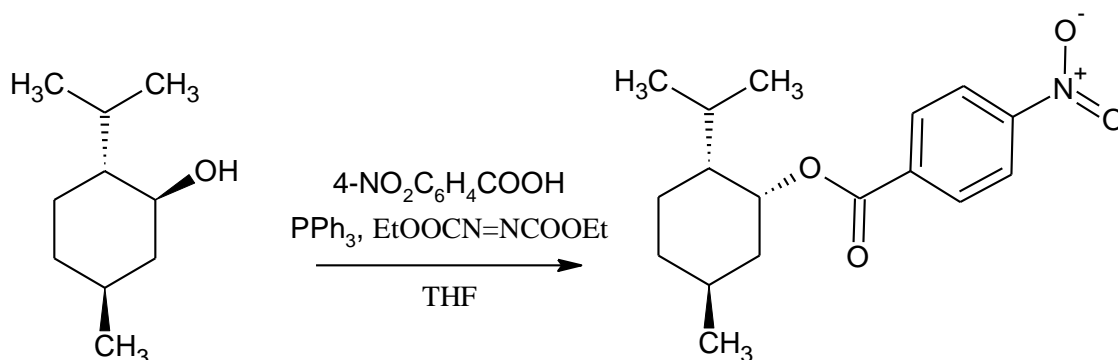
Возможный механизм реакции Мицунобу:



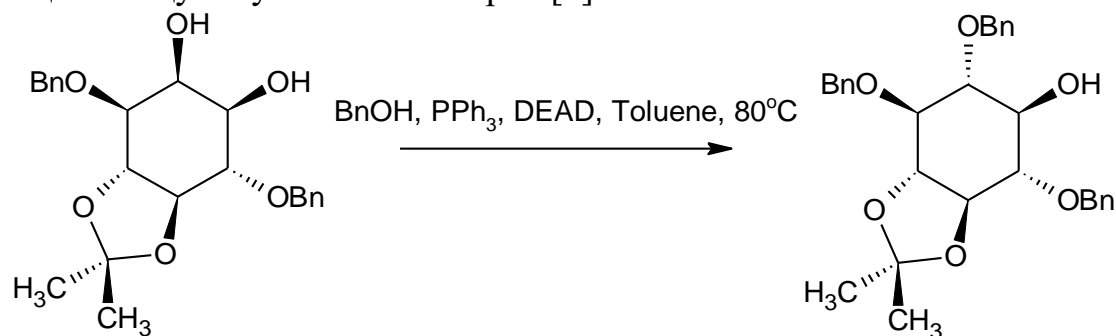
Нуклеофильное присоединение TPP1 к DEAD 2, ведущее к образованию четвертичной фосфониевой соли 3; её протонирование и образование ионной пары с карбоновой кислотой 4; депротонирование спирта 5 воздействием DEAD и в итоге образование ключевого оксофосфониевого иона 6 и далее фосфорана 7 и других интермедиа-

тов, взаимодействие карбоксилат-аниона с оксофосфониевым ионом **6** приводит к получению сложного эфира **8**, оксида трифенилфосфина (ТРРО) **9** и диэтилгидразиндикарбоксилата **10**. Обобщенно DEAD восстанавливается до диэтилгидразиндикарбоксилата, а ТРР окисляется до ТРРО, который является прекрасной уходящей группой. В сущности, реакция представляет собой межмолекулярную дегидратацию.

Стерически незатрудненные спирты реагируют по механизму S_N2c обращением конфигурации. Пример реакции Мицунобу [2] с инверсией стереоцентра на углероде с гидроксильной группой:

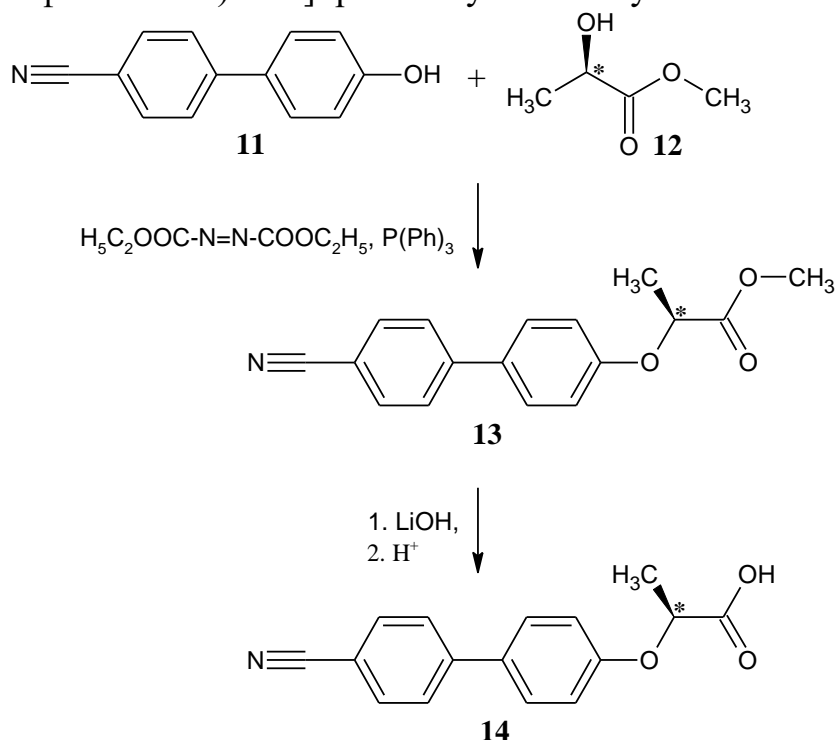


Следующий одностадийный синтез показывает возможности реакции Мицунобу в химии сахаров [3].



С помощью реакции Мицунобу возможно получение соединений, обладающих оптической активностью и различными функциональными группами, способствующими специфическому взаимодействию с наночастицами. Как результат, возникает возможность получения и исследования свойств нанокомпозитов на основе хиральной мезоморфной среды. Для осуществления исследований возможно использование оптически активного эфира молочной кислоты в качестве реагента для синтеза анизотропных оптически активных соединений и создания хиральных мезоморфных нанокомпозитов на их основе. Наличие свободной карбоксильной функциональной группы хиральных анизотропных веществ позволяет использовать их для создания различных соответствующих нанокомпозиционных материалов.

С целью получения новых хиральных анизотропных соединений, обладающих высокой оптической активностью и наличием функциональных групп, взаимодействием гидроксипроизводного **11** с оптически активным метиловым эфиром R-молочной кислоты **12** в присутствии DEAD и TPP (реакция Мицунобу) получали метиловый эфир (S)-2-[(4'-цианобифенил-4-ил)окси]пропановой кислоты **13**, который щелочным гидролизом в присутствии гидроокиси лития в водном тетрагидрофуране превращали в оптически активную (S)-2-[(4'-цианобифенил-4-ил)окси]пропановую кислоту **14**.



Таким образом, с применением на основной стадии синтеза реакции Мицунобу была получена (S)-2-[(4'-цианобифенил-4-ил)окси]пропановая кислота **14**, перспективная для создания наноразмерных композиционных материалов. Исследование свойств на границе раздела «неорганическая наночастица – органическая матрица» в гетерофазных структурах различных нанокomпозиционных материалов на основе квантовых точек, в частности селенида кадмия [4], позволяет предложить применение нанокomпозитов в различных областях: в биомедицине, оптоэлектронике и фотонике. Разработка и создание материалов на основе наночастиц, зафиксированных в различных мезоморфных низкомолекулярных и полимерных матрицах, и исследование их свойств является актуальной задачей. Имобилизация наночастиц в матрице становится доступной с использованием анизотропных сред, например, жидкокристаллических соединений (рис.).

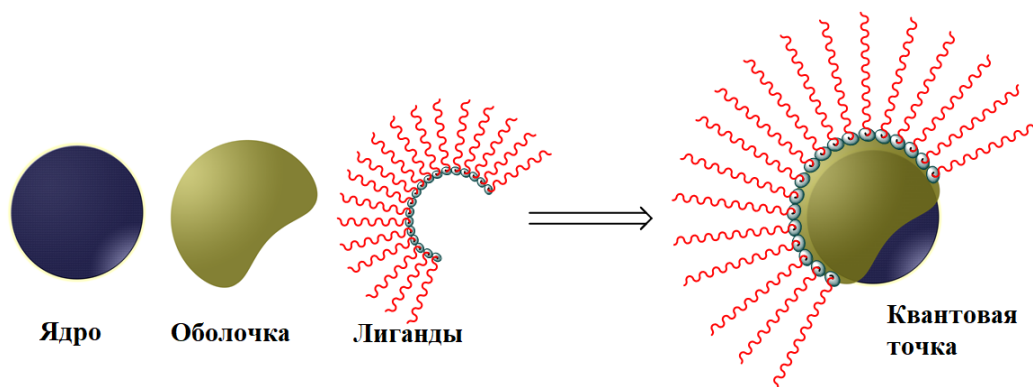


Рисунок – Базовая структура ядра, оболочки и лигандов в квантовой точке

Координирование пространственного размещения и равномерность распределения неорганических частиц в объеме наноконпозиционного материала обусловлено ионным взаимодействием между поверхностями квантовых точек и функциональными группами анизотропных молекул.

В последующих исследованиях на основе сложного эфира карбоновой кислоты **13** планируется по реакции Кулинковича синтезировать замещенный циклопропанол для дальнейшего его трансформирования в замещенный винилкетон, синтез которого открывает путь к получению новых анизотропных соединений и качественно новых полимерных мезоморфных материалов на его основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mitsunobu, O., Yamada, Y. Preparation of Esters of Carboxylic and Phosphoric Acid via Quaternary Phosphonium Salts / O. Mitsunobu, Y. Yamada // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1967. – Vol. 40, № 10. – P. 2380–2382.
2. Dodge, J. A., Nissen, J. S., Presnell, M. A General Procedure for Mitsunobu Inversion of Sterically Hindered Alcohols / J. A. Dodge, J. S. Nissen, M. Presnell // *Organic Syntheses.* – 1998. – Vol. 9. – P. 607.
3. Kwon, Y.-U., Lee, C., Chung, S.-K. Facile Syntheses of All Possible Diastereomers of Conduritol and Various Derivatives of Inositol Stereoisomers in High Enantiopurity from myo-Inositol / Y.-U. Kwon, C. Lee, S.-K. Chung // *Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67, № 10. – P. 3327–3338.
4. Безбородов, В. С., Шандрюк, Г. А., Михалёнок, С. Г. Анизотропные производные (–)-L-молочной кислоты и наноконпозиты на их основе / В. С. Безбородов, Г. А. Шандрюк, С. Г. Михалёнок // *Жидк. крист. и их практич. использ.* – 2016. – №16 (3). – С. 5–18.

Студ. А.Л. Пережогина, В.И. Ропот;
А.О. Михайловский
Науч. рук. проф. В.С. Безбородов
Зав. кафедрой С.Г. Михалёнок
(кафедра органической химии, БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ 3,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СИНТЕЗЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из наиболее перспективных направлений создания нанокompозитных материалов является использование жидких кристаллов в комбинации с наночастицами (НЧ). Известно, что жидкие кристаллы являются анизотропными жидкостями, которые могут влиять на упорядоченность внедренных наночастиц и обуславливать особенности их поведения и свойства под действием различных внешних факторов [1, 2]. Анализ и перспективы использования жидких кристаллов в нанотехнологиях подробно рассмотрены в обзоре Деркинга [3]. Из активно развивающихся в последнее время научных направлений следует также отметить создание перспективных материалов на основе жидкокристаллических (ЖК) полимерных нанокompозитов [4, 5].

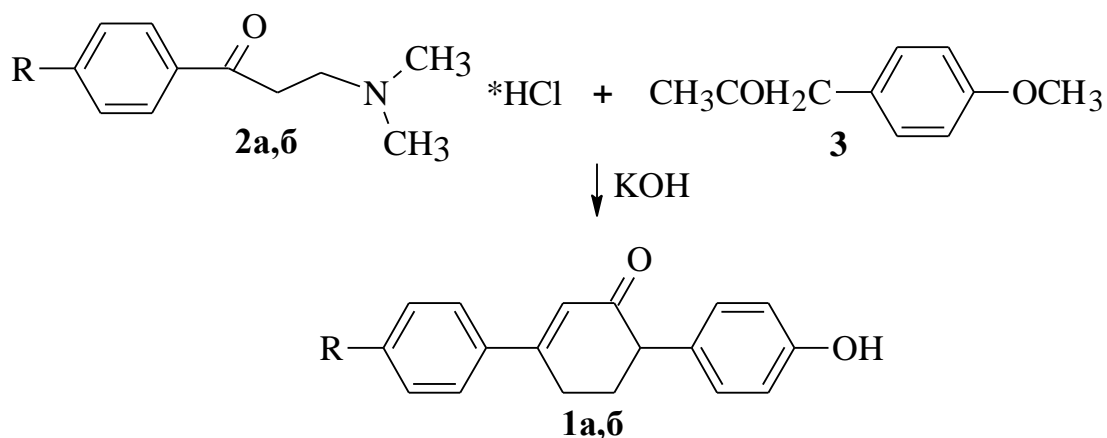
Данная работа является продолжением исследований и посвящена синтезу новых анизотропных производных б-арилоксигексановой кислоты ряда п-терфенила. Карбоксильная функциональная группа этих соединений, обладая специфическим взаимодействием с наночастицами, создаёт условия для их равномерного распределения и локализации в анизотропных средах. Выбор замещенных полифениленов (п-терфенилов) был мотивирован тем, что ярко выраженная стержнеобразная форма молекул, мезоморфные свойства, наличие активных функциональных групп позволяют использовать их для создания перспективных материалов с широким спектром практического использования.

В результате проведенных исследований установлено, что для синтеза как известных, так и новых анизотропных соединений, имеющих стержнеобразную форму молекул и характеризующихся ориентационной упорядоченностью друг относительно друга, целесообразно использовать 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны **1a,б** [4, 5].

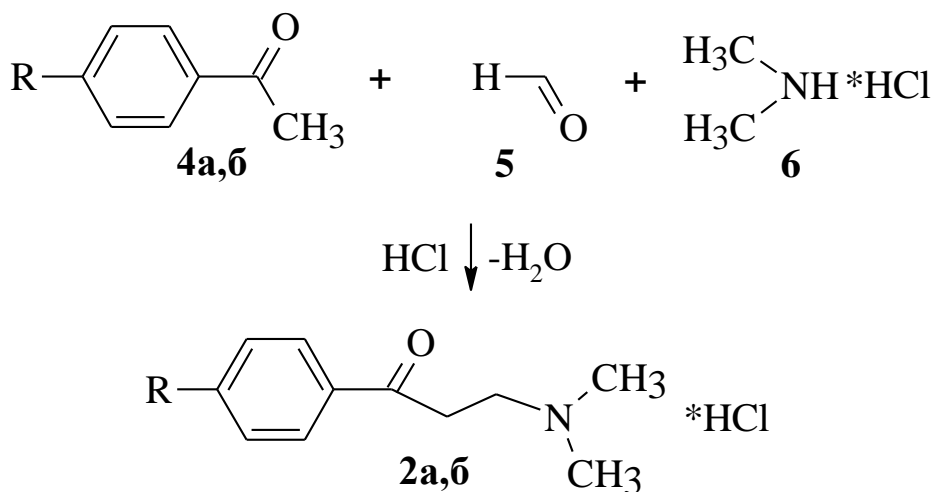
Многообразие исходных реагентов, высокие выходы продуктов реакций, возможность модификации циклогекс-2-енонового фрагмента различными реагентами позволяют целенаправленно проводить синтез анизотропных материалов с желаемой комбинацией алкильных, циклических, мостиковых фрагментов; с необходимым количе-

ством и положением атомов галогенов, полярных групп в центральной и концевой частях молекул.

3,6-Дизамещенные циклогекс-2-еноны **1a,b** получали взаимодействием соответствующих солей Манниха **2a,b** с 4-метоксифенилацетоном **3** в кипящем диоксане в присутствии основания гидроксида калия без выделения промежуточных продуктов и без применения различных вспомогательных веществ или межфазных катализаторов.



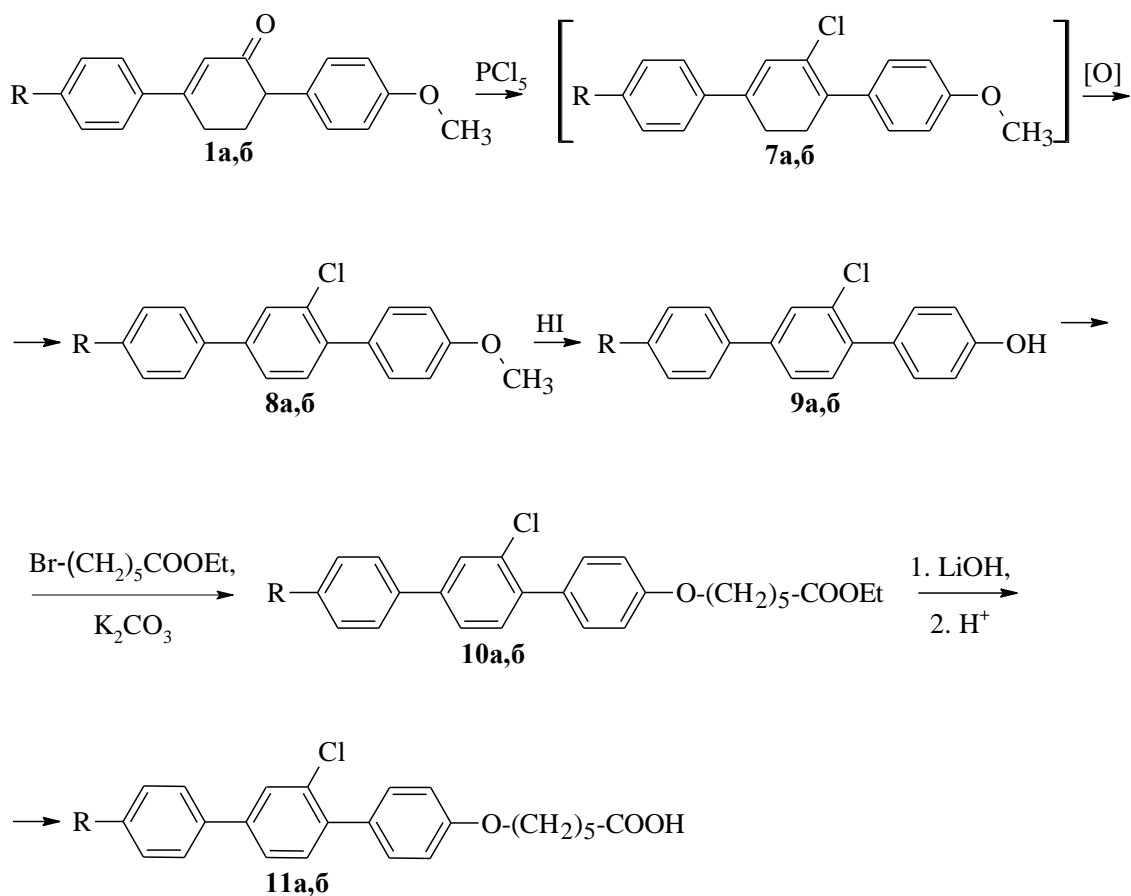
Соли Манниха получали взаимодействием соответствующего кетона **4a,b**, формальдегида **5** (генерируемого *insitu* из параформа) и гидрохлорида диметиламина **6**.



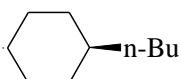
Ароматизацию 3,6-дизамещенных циклогексенонов **1a,b** осуществляли под действием пятихлористого фосфора в кипящем толуоле. При этом процесс ароматизации протекал с промежуточным образованием хлордиенов **7a,b**, которые *in situ* под действием кислорода

воздуха превращались в 4''-замещенные-2'-хлор-4-метокситерфенилы **8а,б**.

Последующим деметилированием метокситерфенилов **8а,б** и под действием иодистоводородной кислоты в кипящей уксусной кислоте получали 4''-замещенные-2'-хлор-4-окситерфенилы **9а,б**, которые далее переводили в соответствующие эфиры **10а,б** кипячением с этил-6-бромгексаноатом в метилэтилкетоне в присутствии карбоната калия. Далее из эфиров **10а, б** в присутствии гидроксида лития синтезировали карбоновые кислоты **11а,б**.

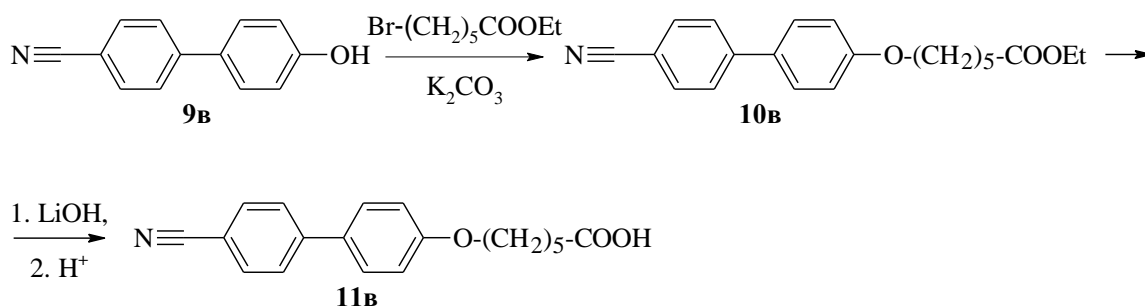


а: R = $-\text{C}_5\text{H}_{11}$

б: R = 

Аналогично осуществляли реакцию с 4'-гидрокси-4-цианодифенилом **9в**, который также кипячением с этил-6-бромгексаноатом в метилэтилкетоне в присутствии карбоната калия

переводили в эфир **10в**, который при действии гидроокиси лития гидролизовали в соответствующую карбоновую кислоту **11в**.



Далее планируется осуществить реакцию Кулинковича с этилмагнийбромидом в присутствии катализатора тетраизопропилата титана с получением, 4''-замещенных-(5-[(2'-хлортерфенил-4-ил)окси]пентил) циклопропан-1-олов и 4'-([5-(1-гидроксициклопропил)пентил]окси)дифенил-4-карбонитрила, которые затем под действием брома перевести в соответствующие 2-бромэтилкетоны. Последующее взаимодействие 2-бромэтилкетонов с гидрохиноном и триэтиламином приведет к образованию α,β -ненасыщенных кетонов.

С целью размещения анизотропных кислотных лигандов **11а-в** на поверхности CdSe и CdSe/ZnS квантовых точек (КТ), используя обмен, предварительно были получены квантовые точки, стабилизированные олеиновой кислотой.

Последующая обработка КТ растворами 6-арилоксигексановой кислот **11а-в** в толуоле и проведенный анализ полученных результатов показали, что в процессе взаимодействия лигандный обмен протекает успешно и завершается образованием квантовых точек, стабилизированных анизотропными кислотами **11а-в** в ИК-спектрах, полученных образцов, появляются полосы при 1605 см^{-1} и 1524 см^{-1} , характерные для ароматических фрагментов кислот. Наличие карбоксильной группы подтверждается интенсивной полосой при 1699 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям С=О группы. Полосы в спектре в области $2716\text{--}2547 \text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие димеров кислот. Кроме этого, в спектрах появляются полосы в области $1500\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ характерные для валентных колебаний С=О групп в карбоксилат-анионах $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$. Это указывает на то, что при взаимодействии кислот с КТ в результате сильного взаимодействия карбоксильной группы с поверхностью наночастиц происходит образование аниона, сопровождающееся образованием солевой формы.

Таким образом, в результате проведенной работы синтезированы новые анизотропные производные 6-арилоксигексановой кислоты. Установлено, что новые анизотропные лиганды, имеющие ярко выраженную стержнеобразную форму молекул, хорошо взаимодействуют с поверхностями НЧ, такими как CdSe и CdSe / ZnS, и могут эффективно влиять на стабилизацию коллоидов НЧ в анизотропных средах. Преимуществом НЧ, стабилизированных анизотропными кислотами **11a-в**, по сравнению с НЧ, стабилизированными алифатическими кислотами, аналогичными олеиновой кислоте, является также возможность получения на их основе хорошо упорядоченных нанокомпозитов с широким температурным интервалом существования мезофаз. Результаты проведенных исследований подтверждают, что анизотропные материалы, полученные на основе новых производных 6-арилоксигексановой кислоты, могут рассматриваться как источник для создания нового поколения нанокомпозитов.

Ожидается, что результаты исследований подобных соединений расширят перспективу их использования для создания различных анизотропных нанокомпозитов с уникальными свойствами и широким спектром их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gardner D.F. Towards Reconfigurable Optical Metamaterials: Colloidal Nanoparticle Self-Assembly and Self-Alignment in Liquid Crystals / D.F. Gardner, J.S. Evans, I.I. Smalyukh // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 545, № 1. – P. 1227–1245.

2. Munder H. Hybrid molecular-colloidal liquid crystals / H. Munder, S. Park, B. Senyuk, H.H. Wensink, I.I. Smalyukh // *Science.* – 2018. – Vol. 360, № 6390. – P. 768–771.

3. Shen Y. Perspectives in Liquid-Crystal-Aided Nanotechnology and Nanoscience / Y. Shen, I. Dierking // *Appl. Sci.* 2019. – Vol. 9, № 12. Article № 2512.

4. Bezborodov V.S. Polyfunctional intermediates for the preparation of liquidcrystalline and anisotropic materials. / V.S. Bezborodov, S.G. Mikhailyonok, N.M Kuz'menok, V.I. Lapanik, G.M. Sasnouski // *Liquid Crystals.* – 2015. – Vol. 8, № 42, – P. 1124–1138.

5. Безбородов В.С. Полупродукты получения жидкокристаллических и анизотропных материалов / В.С. Безбородов, С.Г. Михалёнок, Н. М. Кузьменок, В. И. Лапаник, Г. М. Сосновский // *Жидк. крист. и их практич. использ.* – 2014 – Т. 14, № 4. – С. 59–73.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ РЯДА ТЕРФЕНИЛА

Сегодня без преувеличения можно сказать, что прогресс целого ряда отраслей науки и техники немыслим без развития исследований в области жидких кристаллов. ЖК-соединения стали основным элементом множества разнообразных электронных приборов технического и бытового назначения, знакомых почти каждому человеку. Сейчас известно множество органических соединений, которые могут находиться в ЖК-состоянии, и число их непрерывно увеличивается. Данное направление научных исследований активно развивается на кафедре органической химии БГТУ [1-3].

Целью данной работы было получение дикарбоновой кислоты ряда терфенила **1** с использованием доступных и относительно дешёвых реагентов.

Проведение ретросинтетического анализа позволило нам определить удобную стратегию синтеза, включающую на финальных стадиях алкилирование фенола **2** эфиром 6-бромгексановой кислоты **3** по Вильямсону и последующий гидролиз сложного эфира (схема 1).

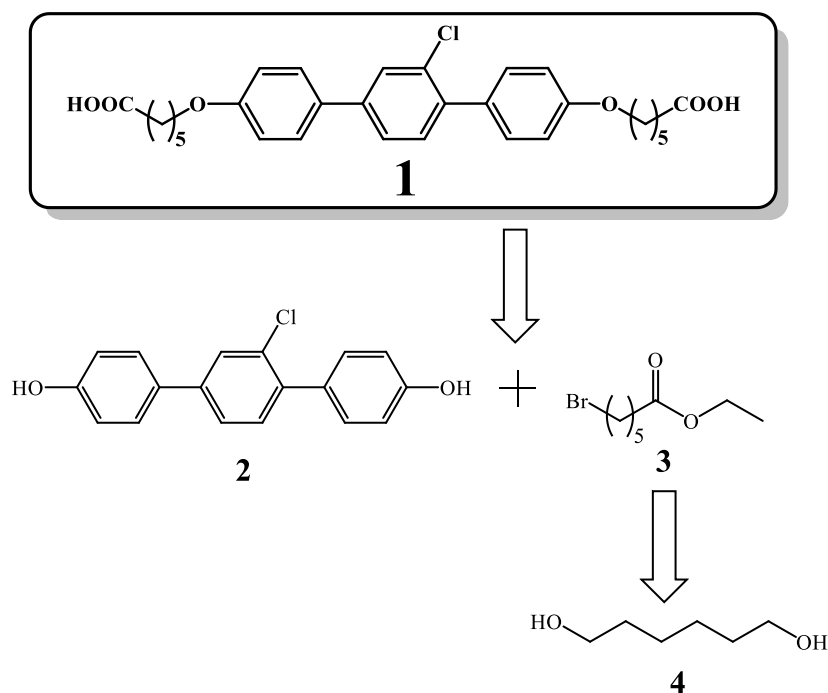


Схема 1 – Ретросинтетический анализ

Первым этапом представленной работы было осуществление синтеза этилового эфира 6-бромгексановой кислоты **3**. Данный эфир был синтезирован из гексан-1,6-диола **4** последовательным замещением одной гидроксильной группы на бром, при котором образуется 6-бромгексан-1-ол **5**, и его последующим окислением азотной кислотой и этерификацией (схема 2).

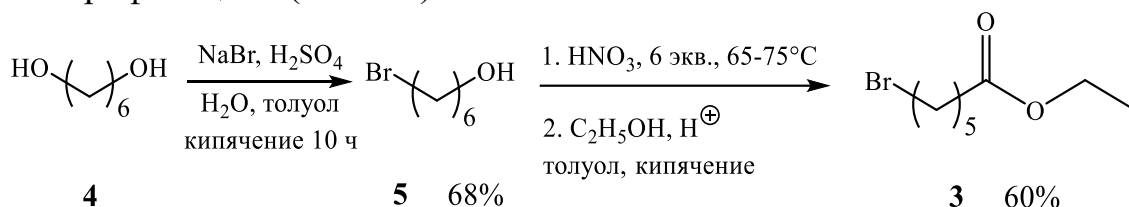


Схема 2 – Синтез этилового эфира 6-бромгексановой кислоты **3**

Следующим этапом нашего синтеза было алкилирование фенола ряда терфенила **2** этиловым эфиром **3**. Алкилирование по Вильямсону проводили путём кипячения с использованием бутанона как апротонного растворителя и поташа в качестве основания. Контроль за ходом реакции осуществляли при помощи ТСХ. После достижения полной конверсии фенола **2** нагревание прекращали, неорганические соли отфильтровывали и промывали бутаном. Далее органическую фазу упаривали при пониженном давлении, выделение полученного эфира **6** производили хроматографией на силикагеле с последующей кристаллизацией продукта из изопропилового спирта.

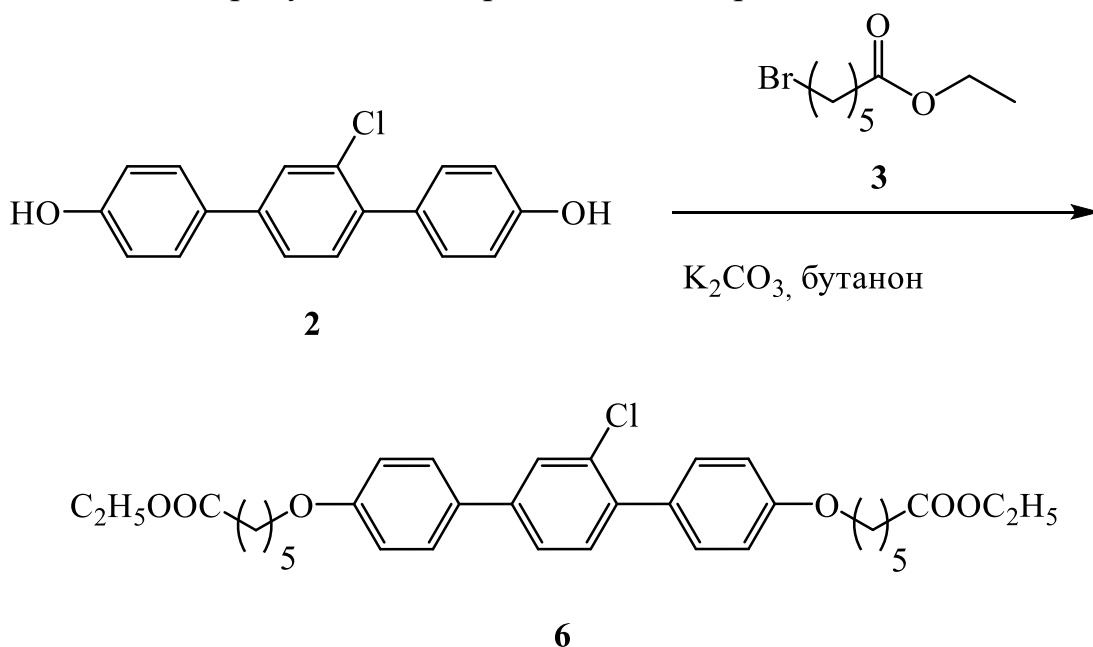


Схема 3 – Алкилирование по Вильямсону фенола **2** эфиром **3**

Заключительной стадией синтеза была реакция гидролиза эфира **6** с получением целевой дикарбоновой кислоты **1**. В качестве реагента для проведения данной трансформации мы использовали гидроксид лития (4-х кратный избыток). Контроль за ходом реакции осуществляли при помощи ТСХ. После достижения полной конверсии исходного эфира **6** реакционную смесь подкисляли соляной кислотой до сильноокислой среды. После этого кислоту **1** выделяли при помощи фильтрования и промывали хлороформом для дополнительной очистки.

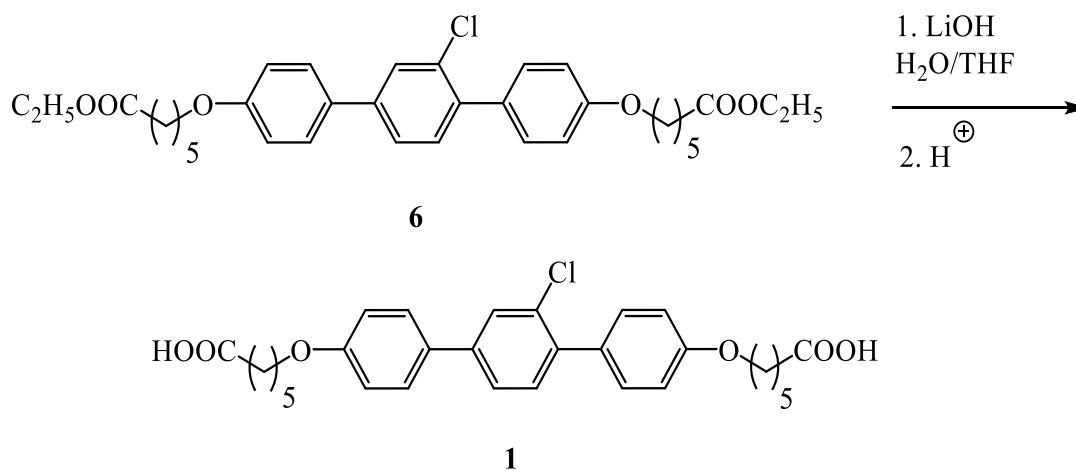


Схема 4 – Гидролиз эфира **6**

Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ЯМР- и ИК-спектроскопии.

В ходе выполнения данной работы были синтезированы новые, ранее неизученные эфир и дикарбоновая кислота ряда терфенила. Полученный нами сложный эфир может являться исходным соединением для дальнейших трансформаций. В частности, его можно использовать для получения соответствующего бисвинилкетона с использованием на ключевой стадии реакции Кулинковича.

ЛИТЕРАТУРА

1. Merekalov A.S. Three in one: Mesogenic aromatic acid as a liquid crystal matrix, a chiral dopant in liquid crystals and a stabilizer for nanoparticles / Merekalov A.S., Shandryuk G.A. [et al] // J. Molec. Liq.– 2019. – Vol. 276. – P. 588–594.
2. Bezborodov V. S. Anisotropic derivatives of (-)-L-lactic acid and their nanocomposites / Bezborodov V. S., Mikhalyonok S. G. [et al] // Liq. Cryst. – 2018. – Vol. 45, №8. – P. 1223–1233.
3. Bezborodov V.S. Present and future of the liquid crystal chemistry / Bezborodov V.S., Dabrowski R. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. and Techn.

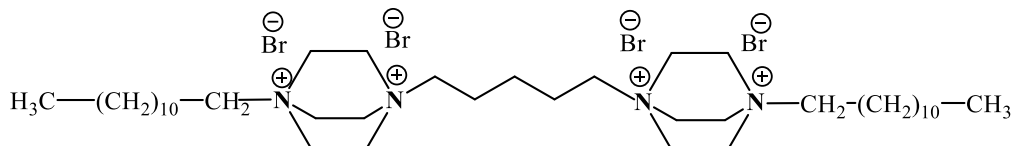
**ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ КВАТЕРНИЗАЦИЯ
1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНА
МОНО- И ДИБРОМАЛКАНАМИ**

Одной из актуальных проблем животноводства считаются инфекционные заболевания, возбудителями которых являются вирусы, в частности, болезнь Ньюкасла птиц. Данное заболевание характеризуется молниеносным течением болезни, при котором происходит падеж птиц без выраженных клинических признаков [1]. Как правило, острое и сверхострое течение недуга закачивается 100 %-ным летальным исходом. Цыплята, перенесшие данную болезнь, отличаются отставанием в развитии, высокой смертностью при взрослении, что ведет к ухудшению качества сельскохозяйственной продукции [2]. В среднем, у взрослых кур процент гибели составляет порядка 15–30 %. Болезнь Ньюкасла вызвана РНК-вирусами из семейства Paramyxoviridae, и в настоящее время практически не существует эффективных лекарственных средств против данной болезни.

Согласно ранее проведенным исследованиям были обнаружены четвертичные аммонийные соли, обладающие выраженными противомикробными и противовирусными свойствами [3]. Наиболее эффективной группой препаратов для лечения заболеваний, вызванных РНК-вирусами семейства Paramyxoviridae, являются синтетические РНК-азы – производные 1,4-дiazонийбицикло[2.2.2]октана [3]. В настоящее время для лечения таких заболеваний применяют препарат тривирон (1,5-бис-(4-тетрадецил-1,4-дiazонийбицикло[2.2.2]октан-1-ил) пентана тетрабромид). Однако он имеет ряд недостатков, в частности, высокую токсичность и низкую селективность действия.

В ходе данной работы был проведен синтез диалкилпроизводного 1,4-дiazонийбицикло[2.2.2]октана, формула которого представлена ниже, для изучения его противовирусной активности и токсичности. Такой выбор обусловлен поиском структурных аналогов тривирона, обладающих пониженной гидрофобностью, с целью ускорения метаболизма препарата в организме.

Для осуществления реакций был использован апротонный растворитель ацетон, позволяющий поддерживать необходимый температурный режим процесса и хорошо растворяющий исходные реагенты.



На первой стадии синтеза в ацетоновый раствор 1,4-диазабицикло [2.2.2]октана химическим количеством 0,02099 моль добавляли 1-бромдодекан в эквимолярном соотношении и реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 19 часов. За ходом реакции следили с помощью ТСХ, контролируя содержание свободного амина и моноалкилированной соли в реакционной смеси. В качестве элюента использовали смесь диэтилового эфира с метанолом в соотношении 60:40 с проявлением хроматограммы в растворе перманганата калия. Реакцию считали завершенной, когда на хроматограмме не оставалось следов 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана.

Вторая стадия осуществлялась без выделения промежуточного бромида 1-додецил-1-азоний-4-азабицикло[2.2.2]октана и включала добавление 0,0105 моль 1,5-дибромпентана, при этом происходило постепенное выпадение белого аморфного осадка. Реакция завершилась после прекращения увеличения объема выпавшего осадка. Время протекания реакции составило 23 часа.

Выделение целевого продукта было проведено фильтрованием в вакууме. Осадок промывали 25 мл ацетона и 25 мл дистиллированной воды. Затем его высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C и выдерживали в вакуумном эксикаторе до постоянной массы. Выход конечного продукта составил 82,6%.

Состав и строение синтезированных солей были подтверждены с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Регистрация спектров была проведена на приборе BRUKER AVANCE III HD при частоте 400 МГц в растворителе DMSO-d_6 при комнатной температуре. Химические сдвиги (δ) измерялись в миллионных долях (ppm) относительно дейтерированного растворителя (DMSO-d_6 : 2,50 ppm). Интерпретация спектров ^1H ЯМР, сигналы которых согласуются со структурами промежуточного и целевого продуктов, представлена ниже [4]:

1-додецил-1-азоний-4-азабицикло[2.2.2]октана бромид. ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , 400 МГц): $\delta = 0,854$ (тр, 3H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+$); 1,248 (м, 18H, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{N}^+$); 1,641 (м, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$); 3,012 (т, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+$); 3,268 (м, 2H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$); 3,282 (м, 6H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^+$);

1,5-бис-(4-додецил-1,4-дiazониабицикло[2.2.2]октан-1-ил) пентана тетрабромид. ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , 400 МГц): $\delta = 0,853$ (тр, 6H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+$); 1,248 (м, 36H, $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{N}^+$); 1,363 (м, 2H, $^+\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{N}^+$); 1,707 (м, 4H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$); 1,821 (м,

4H, $^+NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2N^+$); 3,555 (м, 4H, $CH_3(CH_2)_{10}CH_2N^+$); 3,668 (м, 4H, $^+NCH_2(CH_2)_3CH_2N^+$); 3,966 (д, 24H, $^+N(CH_2CH_2)_3N^+$).

При изучении физико-химических свойств синтезированного 1,5-бис-(4-додецил-1,4-дiazонийбицикло[2.2.2]октан-1-ил)пентана тетрабромида, который представляет собой белый кристаллический порошок, было установлено, что его температура плавления составляет 296 °С (с разложением). При исследовании растворимости четвертичной аммонийной соли в воде, протонных и апротонных органических растворителях были получены следующие данные: практически нерастворима в воде, малорастворима в ацетоне и этаноле, умеренно растворима в ДМСО.

Таким образом, в ходе работы была предложена и реализована методика синтеза тетрабромида 1,5-бис-(4-додецил-1,4-дiazонийбицикло[2.2.2]октан-1-ил)пентана, проведено изучение его спектральных и физико-химических свойств. Дальнейшие исследования предполагают проведение биологических испытаний синтезированного вещества на его противовирусную и противобактериальную активность, а также на острую и хроническую токсичность. В перспективе планируется реализовать синтез более широкого спектра структурных аналогов полученного соединения для поиска оптимального сочетания линкера и углеводородной части.

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Regenmortel M.H.V., Fauquet C.M, Bishop D.H.L. Virus Taxonomy: Seventh Report of the International Committee on Taxonomy of Viruses / Academic Press. – San Diego. – 2000. – P. 1024.

2. Бакулов, И. А. Эпизоотическая ситуация по особо опасным болезням животных в 2007-2008 гг. на основе новой классификации МЭБ / И. А. Бакулов, И. В. Вологина // Проблемы профилактики и борьбы с особо опасными, экзотическими и малоизученными инфекционными болезнями животных : материалы Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию ВНИИВВиМ, Покров, 13–14 ноября 2008 г. / ВНИИВВиМ. – Покров, 2008. – Т. 1. – С. 6–13.

3. Lyubov A. Y., Ekaterina A. B., Zakharov B. A. Synthesis and structure activity relationship of novel 1,4-diazabicyclo [2.2.2]octane derivatives as potent antimicrobial agents / Eur. J. Med. Chem. – 2015. Vol. 95. – P. 563–573.

4. Преч Э. Определения строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Аффольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.

Студ. Н.А. Стешкович; А.О. Улитенок
Науч. рук. доц. Т.С. Селиверстова
Ассист. В.В. Коваль
(кафедра органической химии, БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА УПАКОВОЧНОЙ БУМАГИ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

В настоящее время в большинстве стран мира одной из серьезных проблем становится утилизация бытовых отходов. В этой связи все большую актуальность приобретает применение в производстве вторичного сырья. Использование макулатуры (вторичного сырья) при производстве упаковочных видов бумаги в целлюлозно-бумажной промышленности вносит определенный вклад в решение указанной проблемы, а также позволяет экономить лесные ресурсы.

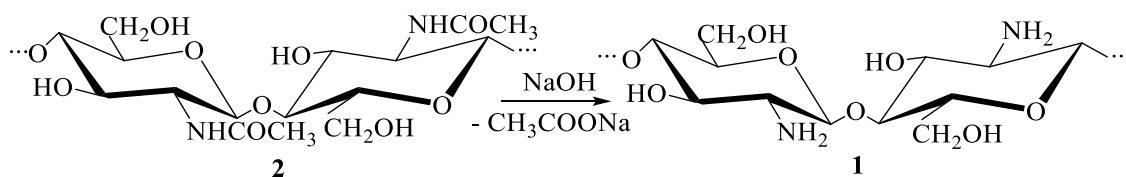
Однако введение макулатуры в чисто целлюлозную бумагу приводит к снижению ее качественных показателей. Поэтому одной из основных задач при производстве упаковочной бумаги с использованием макулатуры является придание ей необходимых прочностных и гидрофобных свойств.

В настоящее время на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности в качестве упрочняющих веществ широко применяют модифицированные (катионированные) крахмалы, содержащие амино- или амидогруппы, а для гидрофобизации – различные синтетические эмульсии на основе димеров алкилкетенов.

Однако замена целлюлозы на макулатуру приводит к снижению эффективности их действия [1]. В связи с этим поиск вспомогательных веществ, позволяющих создавать новые эффективные композиции бумажной массы из вторичного сырья является одной из актуальных проблем.

Предварительная проработка литературы показала, что применение азотсодержащего биополимера хитозана приводит к улучшению прочностных характеристик бумаги, повышает устойчивость к старению, улучшает качество фотобумаги [2, 3].

Хитозан – азотсодержащий линейный гомополисахарид, макромолекулы которого состоят из остатков 2-дезоксид-2-амино-β-D-глюкопиранозы, связанных между собой 1,4-гликозидной связью (1). Получают его деацетилированием природного полимера хитина (степень деацетилирования составляет 85-95 %). Хитин (2) – анизотропный биополимер – структурный аналог целлюлозы.



Хитозан в отличие от хитина растворяется даже в разбавленных органических кислотах. Катионная полиэлектролитная природа хитозана в кислой среде обеспечивает его взаимодействие с отрицательно заряженной целлюлозой. Большое количество аминогрупп (~90 на 100 элементарных звеньев) в макромолекуле хитозана приводит к образованию дополнительных межволоконных связей между ними и гидроксильными группами макромолекул целлюлозы. Водный раствор хитозана, как катионного электролита, имеет отличную пленкообразующую способность, что обеспечивает высокую прочность пленки и подходит для улучшения водостойкости бумаг и их устойчивости к растворителям.

Выше перечисленный комплекс свойств хитозана позволяет предположить положительный эффект при использовании его в технологии производства упаковочной бумаги из макулатуры.

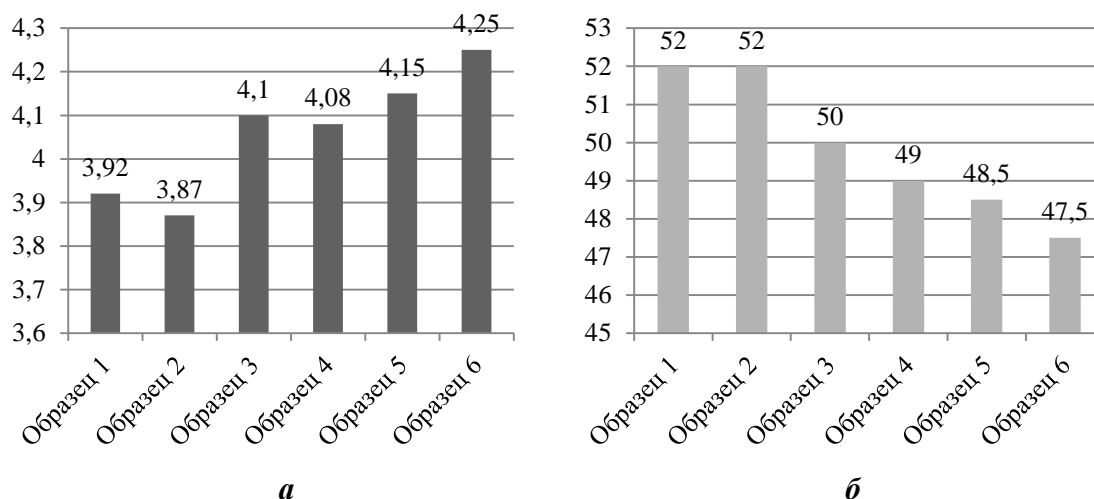
Цель работы – оценка влияния азотсодержащего биополимера хитозана на качественные характеристики упаковочной бумаги, изготовленной из макулатуры.

В качестве сырья использовали макулатуру марок МС-5Б и МС-6Б, проклеивающего вещества – дисперсию алкилкетендимеров марки FennoSizeKD 225 UP. Вспомогательными химикатами в процессе изготовления бумаги являлись: катионный крахмал модифицированный CaO, флокулянт «LycridP36», хитозан.

Хитозан получали из хитина, выделенного из панцирей крабов, щелочной обработкой при температуре 140°C. Изготовление лабораторных образцов бумаги проводили на листоотливном аппарате марки «Rapid-Ketten» («ErnstHaage», Германия).

Для этого в 1%-ную волокнистую суспензию последовательно вводили крахмал, флокулянт, клей – образец сравнения 1. Для изготовления образцов бумаги 2, 3, 4, 5, 6 в композицию вместо флокулянта вводили хитозан (расход от а. с. в. 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % соответственно).

Испытание прочностных свойств бумаги проводили на горизонтальной разрывной машине фирмы «Lorentzen&Wettre» (Швеция), впитываемость при одностороннем смачивании определяли на аппарате Кобба. Результаты испытаний полученных образцов бумаги представлены на рисунке.



а – разрушающие усилие в сухом состоянии, кгс;
 б – впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб₃₀)

Рисунок – Показатели качества образцов бумаги

Из рисунка видно, что начиная с расхода хитозана 3 % от массы а. с. в., наблюдается увеличение прочностных характеристик полученных образцов бумаги на 4-8 %. При этом наблюдается снижение впитываемости при одностороннем смачивании на 6-9 %. Полученные результаты свидетельствуют о том, что хитозан оказывает на бумагу и упрочняющее, и гидрофобизирующее действие.

Таким образом, можно заключить, что применение в производстве упаковочных видов бумаги хитозана позволит повысить прочностные характеристики и снизить впитываемость, что, в свою очередь, позволит заменить часть дорогостоящей целлюлозы на более дешевую макулатуру.

Также стоит отметить, что использование хитозана может способствовать снижению доли катионного крахмала и клея АКД в композиции бумаги без потери ее качества, при значительном снижении себестоимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Демешкан, Е. Б. Состояние и тенденции развития рынка таро-упаковочных видов картона в России / Е.Б. Демешкан // Тара и упаковка. – 2006. – №2. – С. 20–22.
2. Гальбрайх, Л. С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л. С. Гальбрайх // Соревский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 51–56.
3. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / под ред. К.Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – 368 с.

ОБНОВЛЕНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО РЫНКА РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ В СООТВЕТСТВИИ С МИРОВЫМИ ДОСТИЖЕНИЯМИ МЕДИЦИНЫ

Лекарственные средства и препараты составляют неотъемлемую часть современного общества. Ежедневно во всем мире продаются и покупаются миллиарды лекарственных средств. Однако большинство людей не до конца понимают, что на самом деле они покупают, думая, что каждое лекарственное средство эффективно и безопасно. Однако, проведенное нами исследование показывает, что это далеко не так.

Цель работы – доказать необходимость обновления фармацевтического рынка Республики Беларусь на примерах неэффективных, с недоказанной эффективностью или опасных ЛС (лекарственных средств), которые продаются на фармацевтическом рынке Беларуси с помощью таких баз данных медицинских и биологических публикаций, как Pub Med, Cocharane Library и Med Line.

С использованием данных компании Med Market было отобрано 120 самых продаваемых в Республике Беларусь лекарств за август и октябрь 2020 года. Затем каждое проверялось на наличие в Med Line (крупнейшая библиографическая база статей по медицинским наукам, созданная Национальной медицинской библиотекой США). Лекарства, которые не были найдены на этом портале, подлежали более тщательному поиску в таких базах данных медицинских и биологических публикаций, как Pub Med и Cocharane Library. Так же внимание уделялось и отпуска лекарств (по рецептам и безрецептурный). Соотношение рецептурных и безрецептурных лекарств составило 1:5,6. Данные, полученные нами за август и октябрь 2020 г. показывают, что вне зависимости от эпидемиологической ситуации в стране, 4-5 % наименований лекарств, которые покупались гражданами РБ, являются неэффективными, с недоказанной эффективностью, либо опасными для применения. В общем итоге было найдено 9 наименований, продающихся в РБ (или их аналоги с тем же действующим веществом), которые являются неэффективными, с недоказанной эффективностью, либо опасными для применения. Среди них: безрецептурные Назолин (или его аналоги Нафтизин и Назорин), Нимесулид (или его аналог Найз), Метопролол, Флустоп (Тамифлю) и рецептурный препарат Гликлазид.

Нафазолин (нафтизин, назорин) – это препарат, используемый в качестве противоотечного средства, как правило, у взрослых пациен-

тов. Однако по данным, найденным нами [1], можно заметить, что часто применяют нафазолин и дети, в том числе и дети возрастом до 1 года, применение которыми противопоказано по инструкции. Использование нафазолина и гомологов для детей часто вызывает отравление, что приводит к угнетению ЦНС и серьезным осложнениям (вплоть до комы).

Нимесулид (Найз) – это нестероидный противовоспалительный препарат (НПВП), который не является более эффективным и лучше переносимым, чем другие НПВП, но вызывает серьезные отрицательные последствия. Так итальянское ретроспективное исследование [2], проведенное между 1997 и 2001 годами, с участием около 400 000 пациентов, принимавших НПВП, показало, что риск тяжелого поражения печени при приеме нимесулида был в два раза выше, чем при применении других НПВП. Европейская база данных фармаконадзора показывает, что при приеме нимесулида наблюдается наибольшее количество случаев тяжелого поражения печени, чем при использовании других НПВП [3, 4].

Метопролол – кардиоселективный бета-(1)-адреноблокатор без внутренней симпатомиметической активности. Метопролол применяется в периоперационный период внесердечных операций. Однако исследовательская группа POISE в мае 2008 года провела испытания β -адреноблокаторов у пациентов, перенесших внесердечные хирургические вмешательства, сравнивая метопролол с плацебо. Было установлено, что инфаркт миокарда случался меньше у пациентов в группе метопролола, чем в группе плацебо [5]. Но с другой стороны в группе пациентов, принимающих метопролол, было больше смертей, чем в группе плацебо; больше пациентов в группе метопролола, чем в группе плацебо, имели инсульт [6]. Эти результаты подчеркивают риск, связанный с применением метопролола и показывают, что для дальнейшего использования этого адреноблокатора в периоперационный период требуются дополнительные научные исследования и клинические испытания.

Флустон (Тамифлю) – противовирусный препарат (действующее вещество осельтамивир). Многие исследования, проведенные с использованием осельтамивира, в некоторых случаях во время эпидемий (свиного, птичьего гриппа), не смогли доказать эффективность данного препарата [7].

Гликлазид, пероральный препарат сульфонилмочевины второго поколения, оказывает сильное гипогликемическое действие. Поэтому его назначают для лечения сахарного диабета 2 типа (СД2). Ученые Медицинского Университета г. Лодзь показали, что антиоксидантный эффект гликлазида защищает от апоптоза не только нормальные клет-

ки, но также делает устойчивыми к апоптозу и раковые клетки. Кроме этого гликлазид, как сообщается, активирует репарацию ДНК в раковых клетках, а не в нормальных клетках человека [8]. Таким образом, использование гликлазида может быть сопряжено с большой опасностью для здоровья человека, который лечась от диабета, стимулирует существование метаболически активных раковых клеток.

Таким образом, из более ста ЛС, продаваемых в аптеках Республики Беларусь 9 препаратов (7,3 %) оказались либо опасными для применения, либо неэффективными. Причинами покупок таких лекарств является их свободная продажа (80 %), самолечение, к которому так часто прибегают граждане РБ и также применение лекарственных препаратов, которые предназначены только для взрослых, детьми, что написано в инструкции, но проигнорировано взрослыми. Основываясь на этих данных, можно сделать вывод о том, что белорусский рынок фармацевтических препаратов не до конца изучен и некоторые лекарства, лежащие на полках аптек, должны пройти дополнительные исследования. Для решения данной проблемы необходимо, во-первых, применение современных методов доказательной медицины с помощью баз данных PubMed, Cochrane Library и Med Line. Естественно, полностью доверять данным исследованиям нельзя, поскольку они не являются 100 % точными, поэтому белорусским фармацевтическим компаниям необходимо проводить самостоятельно дополнительные исследования. Немаловажным в современном мире является просвещение людей, не имеющих достаточных знаний в сфере медицины. Изъятие и замена лекарственных препаратов, которые являются неэффективными и замена их эффективными аналогами. Также, по нашему мнению, необходимо более внимательное регулирование продажи и регистрация лекарственных препаратов со стороны государственных органов.

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.sap.org.ar/docs/publicaciones/archivosarg/2018/v116n4a31.pdf>
2. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21648177>
3. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21030939/>
4. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30677025/>
5. <https://www.thelancet.com/action/showPdf?pii=S0140-6736%2808%2960601-7>
6. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19033265/>
7. <https://indicator.ru/medicine/tamiflyu.htm>
8. <https://febs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2211-5463.12583>

АНАЛИЗ ТОКСИЧНОСТИ ФЛОКУЛЯНТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Проблема обезвоживания и утилизации осадков сточных вод (ОСВ), накапливаемых в огромном количестве на городских и сельских территориях, стоит довольно остро для многих стран, в том числе и для Республики Беларусь.

Как правило, жидкие концентрированные отходы в необработанном виде содержат быстро загнивающие и зловонные органические вещества, опасные токсичные соединения. Они на протяжении десятилетий сливались на иловые площадки или сбрасывались в водные объекты и становились источниками химического и биологического загрязнения гидросферы и атмосферы [1].

Вместе с тем ОСВ характеризуются комплексным содержанием биогенных макро- и микроэлементов, которые обуславливают их высокую удобрительную ценность и возможность использования, как в чистом виде, так и в качестве улучшающих добавок к традиционным органическим удобрениям [2].

В настоящее время преимущественно производится захоронение ОСВ на специальных полигонах после их обезвоживания на осадительных шнековых центрифугах, рамных, ленточных и камерных фильтр-прессах, чтобы обеспечить экономичность их транспортирования [3].

Для уменьшения влажности осадков на большинстве очистных станций применяются процессы седиментации, центрифугирования с использованием синтетических полимерных реагентов – флокулянтов.

Применение флокулянтов позволяет снизить влагоудерживающую способность иловых осадков, однако дополнительно загрязняет их ксенобиотиками, что требует проведения оценки токсического действия флокулянтов и возможности дальнейшего использования ОСВ в качестве удобрений после такой обработки.

Цель работы – анализ токсичности флокулянтов, применяемых при обезвоживании осадков сточных вод.

В работе использовали клетки микроводоросли *Euglena gracilis* из коллекции кафедры биотехнологии БГТУ; флокулянты марок Нит-

рофлок (ГК Новорос, РФ), Floram (Франция) на основе органического синтетического полимера полиакриламида.

На первом этапе работы провели сравнительный анализ различных методов обезвоживания осадков сточных вод, включающих седиментацию ($t = 2$ ч), седиментацию с флокулянтom ($C = 0,1$ %), центрифугирование (2000 об/мин, 10 мин) и центрифугирование с флокулянтom ($C = 0,1$ %). Полученные результаты представлены на рисунке 1.

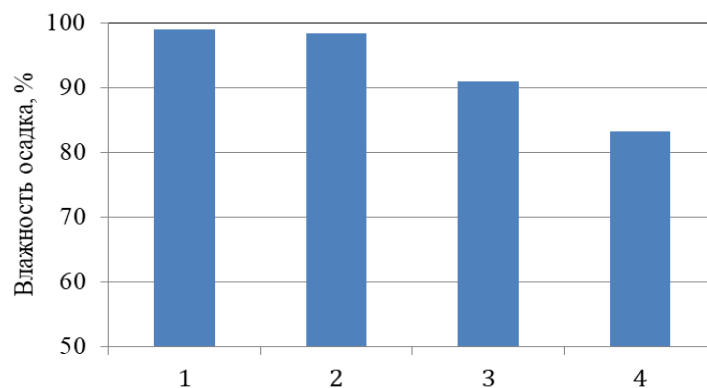


Рисунок 1 – Изменение влажности иловых осадков в зависимости от способа их обезвоживания:

- 1 – седиментация ($t = 2$ ч); 2 – седиментация с флокулянтom ($C = 0,1$ %);
3 – центрифугирование (2000 об/мин 10 мин);
4 – центрифугирование с флокулянтom ($C = 0,1$ %)

Как видно из рисунка 1, центрифугирование с флокулянтom позволяет достичь наименьшей влажности ОСВ – 80% и его применение оправдано для обезвоживания осадков.

На втором этапе работы оценивалась токсичность используемых флокулянтom при действии на клетки микроводоросли *Euglena gracilis*. Для этого готовили растворы флокулянтom концентрацией 0,01–1,0 % и помещали в них клетки тест-культуры. Токсичность образцов определяли по количеству выживших клеток *Euglena gracilis* в присутствии флокулянтom через 1 сут с помощью микроскопа БИО-ЛАМ.

Индекс токсичности (ИТ) образцов рассчитывали по формуле:

$$\text{ИТ} = \frac{n_0 - n_i}{n_0} \cdot 100\%$$

где n_0 , n_i – количество живых клеток в контрольном (0) и опытном (i) образцах. Полученные результаты приведены на рисунке 2.

Как видно из рисунка 2, при увеличении концентрации растворов флокулянтom от 0,01 % до 0,1 % наблюдается линейное нарастание индекса токсичности растворов. Допустимое значение индекса

токсичности вещества при биотестировании не должно превышать 10 % [4].

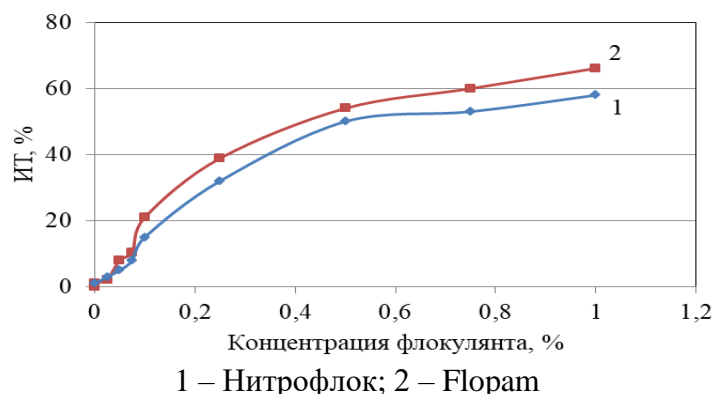


Рисунок 2 – Зависимость индекса токсичности водной среды от концентрации флокулянта:

При концентрациях выше 0,1 % отмечалось резкое увеличение индекса токсичности до 20,0 %. Дальнейшее увеличение концентрации растворов флокулянта до 1,0 % повышало их ИТ до 60–66 %. Наибольшей токсичностью обладал флокулянт Floram.

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что растворы флокулянтов при концентрациях 0,1 % и более являются токсичными. ОСВ, содержащие данные флокулянты в концентрациях более 0,1 % представляют опасность и не могут быть использованы в качестве органо-минерального удобрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурьев, П. А. Решение проблем обезвоживания осадков сточных вод / П. А. Бурьев, М. Н. Шевцов, М. Ю. Бобровникова // Дальний восток: проблемы развития архитектурно-строительного комплекса, ТОГУ, Хабаровск. – 2019. – Т. 1, № 2. – С. 260–264.
2. Брындина, Л. В. Влияние биологически очищенного осадка сточных вод на рост и развитие декоративных растений / Л. В. Брындина, О. В. Бакланова // Лесотехнический журнал. – 2019. – Т. 9, № 1. – С. 23–30.
3. Бойко, Т. В. Оптимизация технологического процесса обезвоживания осадков на станциях очистки водопроводных и сточных вод / Т. В. Бойко // Инновации и инвестиции, ДВФУ. – 2020. – № 2. – С. 148–152.
4. Сазановец, М. А., Игнатенко А. В. Анализ детоксикации водных сред методом биотестирования // Труды БГТУ. Химия, технология орган. в-в и биотехнология – 2014. – № 4. – С. 179–182.

Студ. Л.В. Альшевская
Аспирант Я.Л. Страх
Науч. рук. доц. О.С. Игнатовец
(кафедра биотехнологии, БГТУ)

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К АНАЛИЗУ БАВ В ПЛОДАХ МОРОШКИ ПРИЗЕМИСТОЙ (*RUBUS CHAMAEMORUS* L.) РАЗЛИЧНЫХ ПОПУЛЯЦИЙ

Морошка (*Rubus chamaemorus* L.) – травянистое многолетнее растение, относится к семейству розоцветных, высота кустов от 10 до 40 см. Тип плода – костянка. Ягоды меняют окраску начиная с красного до ярко-жёлтого.

Морошка цветет в мае, а созревает к концу июля. Произрастает в основном на торфяных болотах, в заболоченных лесах, моховых и кустарниковых тундрах в арктической и северной лесной полосе северного полушария, в средней полосе европейской части России, в Беларуси, Сибири, на Дальнем Востоке.

Сейчас морошка охраняется в государственных гидрологических заказниках «Лонно», «Ельня», «Болото Мох» «Корытенский мох» (все в Витебской области). Морошка относится к числу ледниковых реликтов, которые в значительной степени подвергаются конкуренции со стороны прогрессирующих видов [1].

Морошку применяют в народной медицине, в качестве антиоксиданта, благодаря высокому содержанию биологически активных веществ. Из морошки делают варенье, настойки, соки и употребляют при нарушениях мочеполовой системы, для заживления ран и в качестве противовоспалительного средства. В последнее время морошку активно используют в косметологии. Масло из семян добавляют в состав кремов, сывороток и масок [2].

Известно, что растения, находящиеся в неблагоприятных условиях произрастания, накапливают и обогащают свой антиоксидантный комплекс, что является следствием повышенного количества многих витаминов, полифенолов и антацианов [3]. Распространенными составляющими, входящими в антиоксидантный комплекс, являются витамин С, рутин и каротиноиды.

При исследовании морошки приземистой на наличие аскорбиновой кислоты, был использован количественный метод определения по Тильмансу [4]. По результатам опытов получили следующие данные: плоды морошки приземистой, произрастающей в Латвийской

Республике – $81,11 \pm 1,56$ мг %, в Российской Федерации – $67,68 \pm 4,10$ мг %, в Республике Беларусь – $20,81 \pm 1,37$ мг %.

Количественное определение рутина основано на его способности окисляться перманганатом. В качестве индикатора применяется индигокармин, который вступает в реакцию с перманганатом после того, как окислится весь рутин. Экспериментально установлено, что 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия окисляет 6,4 мкг рутина.

К 1 г сырья приливали 30 мл горячей дистиллированной воды и проводили экстракцию в течение 5 мин. 10 мл экстракта отмеривали в коническую колбу, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 капель индигокармина. Титровали 0,05 н. раствором перманганата калия до появления устойчивой желтой окраски. Определяли процентное содержание рутина в сырье. Расчет производили по следующей формуле:

$$X = \frac{A * 25 * 100 * 100 * 1000}{m (100 - W) * 2500 * 100}$$

где X – содержание витамина Р, (мг%); А – количество 0,05 н. раствора перманганата калия, пошедшее на титрование (мл); m – количество сухого вещества, взятого для анализа (г); 10 – количество вытяжки, взятое для титрования (мл); 30 – количество воды, добавленное к сухому веществу для экстракции, т. е. общее количество вытяжки (мл); 100 – общее количество вещества в г для расчета процентного содержания (1000 мкг переводят в мг); W – влажность ягод.

Наибольшее количество рутина находится в плодах морошки приземистой, которая произрастает в Латвийской Республике ($3,73$ мг %) и Российской Федерации ($2,716$ мг %), а наименьшее – в плодах морошки приземистой, произрастающей в Республике Беларусь ($2,29$ мг %).

Количественное определение суммы каротиноидов в плодах проводилось методом экстрагирования свежего сырья в этиловом спирте. Около 0,5 г (точная навеска) измельченного свежего сырья помещали в колбу со шлифом вместимостью 250 мл, прибавляли 25 мл 95 % этилового спирта и взвешивали с погрешностью $\pm 0,01$ г. Колбу присоединяли к обратному холодильнику, нагревали на кипящей водяной бане в течение 60 или 90 мин соответственно, периодически встряхивая для смывания частиц сырья со стенок.

Затем колбу с содержимым охлаждали до комнатной температуры, взвешивали и при необходимости доводили до первоначальной массы 95 % этиловым спиртом. Извлечение фильтровали через бумажный фильтр, смоченный тем же спиртом, помещали в мерную

колбу вместимостью 25 мл и доводили до метки 95 % этиловым спиртом.

Оптическую плотность полученного раствора измеряли на спектрофотометре при длине волны 448 ± 2 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Раствором сравнения является 95 % этанол. Содержание суммы каротиноидов в мг % (X) в пересчете на β -каротин и абсолютно сухое сырье вычисляется по формуле:

$$X = \frac{A * 25 * 100 * 100 * 1000}{m (100 - W) * 2500 * 100}$$

где A – оптическая плотность испытуемого раствора; m – масса сырья, г; W – потеря в массе при высушивании сырья, %.

Результаты показали, что плоды морошки приземистой, произрастающей в Латвийской Республике содержат каротиноиды в концентрации – 44,34 мг %, в Российской Федерации – 26,80 мг %, в Республике Беларусь – 26,44 мг %.

По результатам работы, был сделан вывод, что в плодах морошки приземистой, произрастающей на территории Республики Беларусь, содержание витаминов в 3 раза меньше, чем в плодах, произрастающих в Латвийской Республике, что подтверждает зависимость количественных характеристик от условий природно-климатических зон.

Также, необходима разработка системы биологически обоснованных мероприятий, направленных на восстановление ее численности, вплоть до создания и выращивания новых культур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ботаника: сб. науч. тр. / НАН Беларуси, Ин-т эксперимент. бот.; редкол.: В.И. Парфенов [и др.]. – Минск, 2010. – 465 с.
2. Позняковский, В.М. Экспертиза свежих плодов и овощей. Качество и безопасность: учебно-справочное пособие / под ред. В.М. Позняковского. – Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2005. – 312 с.
3. Коноплева, М. М. Фармакогнозия: природные биологически активные вещества: учеб. пособие. /М. М. Коноплева. – Витебск, ВГМУ, 2006. – 85 с.
4. Леонтьев, В. Н. Биохимия. Лабораторный практикум: учебное пособие для студентов вузов по специальностям «Биотехнология», «Биоэкология» / В. Н. Леонтьев, Т. И. Ахрамович. – Минск: БГТУ, 2008. – 213 с.

**ИЗУЧЕНИЕ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ
БЕНЗАЛКОНИЯ ХЛОРИДА В СИСТЕМЕ
«ВОДА-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ-ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОН»**

Для повышения растворимости неполярных соединений в полярных растворителях активно применяются механизмы солюбилизации и мицеллообразования [1]. Благодаря способности веществ к образованию мицелл становится возможным образование мицеллярных растворов, что позволяет повысить растворимость малорастворимых соединений. Такие механизмы активно применяются для создания лекарственных средств и ветеринарных препаратов.

Цель работы: исследовать влияние поверхностно-активного вещества (ПАВ) тривирона на спектральные свойства мицеллярного раствора бензалкония хлорида в системе «вода-пропиленгликоль-поливинилпирролидон» и определить критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) бензалкония хлорида (БХ) в системе «вода-пропиленгликоль-поливинилпирролидон», используя метод электронной спектроскопии.

Ход работы. В ходе данной работы исследовали зависимость оптической плотности раствора, содержащего бензалкония хлорид в системе «вода-пропиленгликоль-поливинилпирролидон», от концентрации тривирона (1,5-бис-[N,N-1-(4-тетрадецил) диазонийбицикло[2.2.2]октил] пентана тетробромид).

Исследование проводили на спектрофотометре Specord 200 plus. Для проведения исследования готовили раствор, содержащий бензалкония хлорид в концентрации $1,6 \times 10^{-6}$ моль/л, поливинилпирролидон-К17, пропиленгликоль и дистиллированную воду. В две кюветы из кварцевого стекла с длиной оптического пути равной 10 мм вносили по 2,7 мл раствора. В анализируемый раствор добавляли раствор тривирона объемом 4,5 мкл с концентрацией 4×10^{-7} моль/л, а в раствор сравнения – такой же объем растворителя. После каждой добавки растворы тщательно перемешивали и регистрировали электронные спектры в диапазоне длин волн 230–300 нм. По результатам исследования зафиксировали закономерность увеличения оптической плотности раствора бензалкония хлорида при увеличении концентрации тривирона, представленную на рисунке 1.

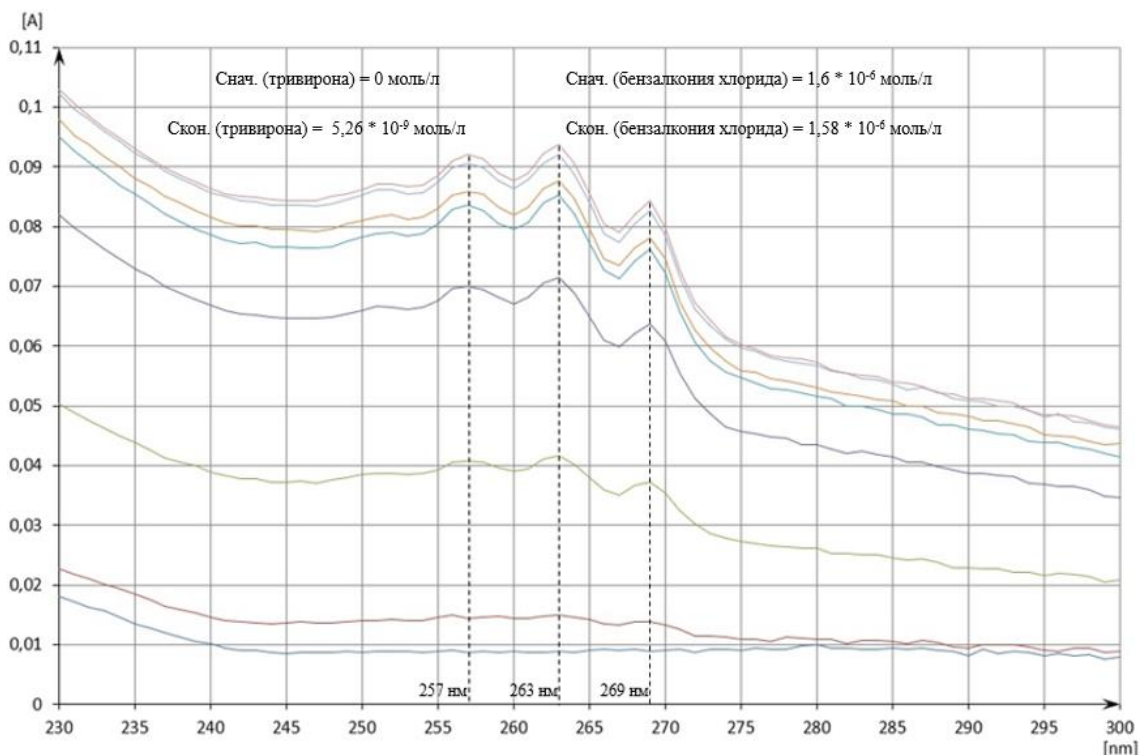


Рисунок 1 – Электронные спектры бензалкония хлорида при добавлении тривирона

Из рисунка 1 следует, что наибольшие значения оптической плотности раствора наблюдали в максимумах поглощения бензалкония хлорида (257 нм, 263 нм, 269 нм) [2].

Учитывая отсутствие индивидуального поглощения у тривирона, сделали вывод о взаимодействии тривирона с бензалкония хлоридом, которое могло привести к увеличению оптической плотности анализируемого раствора. Согласно литературным данным резкое изменение экстинкции вещества в растворе может быть связано с образованием мицелл [3].

Определение ККМ бензалкония хлорида в системе «вода-пропиленгликоль-поливинилпирролидон» проводили двумя способами, представленными на рисунке 2.

В первом способе исследования ККМ БХ готовили 20 растворов бензалкония хлорида с концентрациями от 5×10^{-5} до 5×10^{-3} моль/л, при этом отношение концентрации вспомогательных компонентов (ПГ и ПВП) к концентрации БХ оставалось постоянным. Далее фиксировали значения поглощения бензалкония хлорида при длине волны 269 нм. При этом ККМ соответствовала значению концентрации бензалкония хлорида, при котором изменение экстинкции было максимальным. Согласно полученным экспериментальным данным ККМ БХ составила $9,0 \times 10^{-4}$ моль/л.

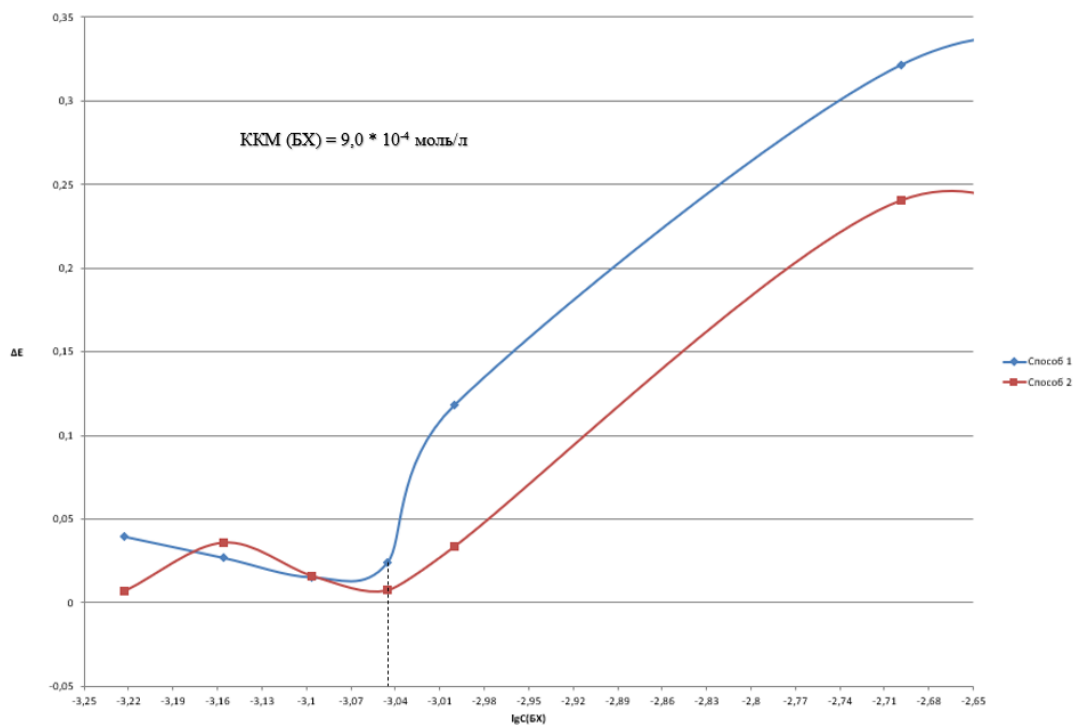


Рисунок 2 – График зависимости изменения экстинкции (ΔE) от логарифма концентрации БХ ($\lg C(\text{БХ})$)

Во втором способе исследования ККМ БХ использовали ту же методику, что и в первом способе. Однако концентрация вспомогательных веществ (ПГ и ПВП) в исследуемых растворах была постоянной, следовательно, непропорциональной концентрации БХ.

Согласно полученным экспериментальным данным ККМ БХ составила $9,0 \times 10^{-4}$ моль/л.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при добавлении тривирона к раствору БХ бензалкония хлорид не находился в мицеллярном состоянии.

Следовательно, изменение оптической плотности раствора при добавлении к нему соединения, не содержащего хромофорные группы (тривирона), можно объяснить формированием в нем смешанных мицелл.

Для подтверждения данной гипотезы провели следующий эксперимент: в кварцевую кювету с длиной оптического пути 10 мм, содержащую 2,7 мл раствора БХ с концентрацией, превышающей ККМ ($C = 0,002$ моль/л), последовательно добавляли раствор тривирона с концентрацией 0,005 моль/л порциями по 4,5 мкл.

В результате получена зависимость, аналогичная зависимости, полученной для истинного раствора БХ. Данная зависимость отображена на рисунке 3.

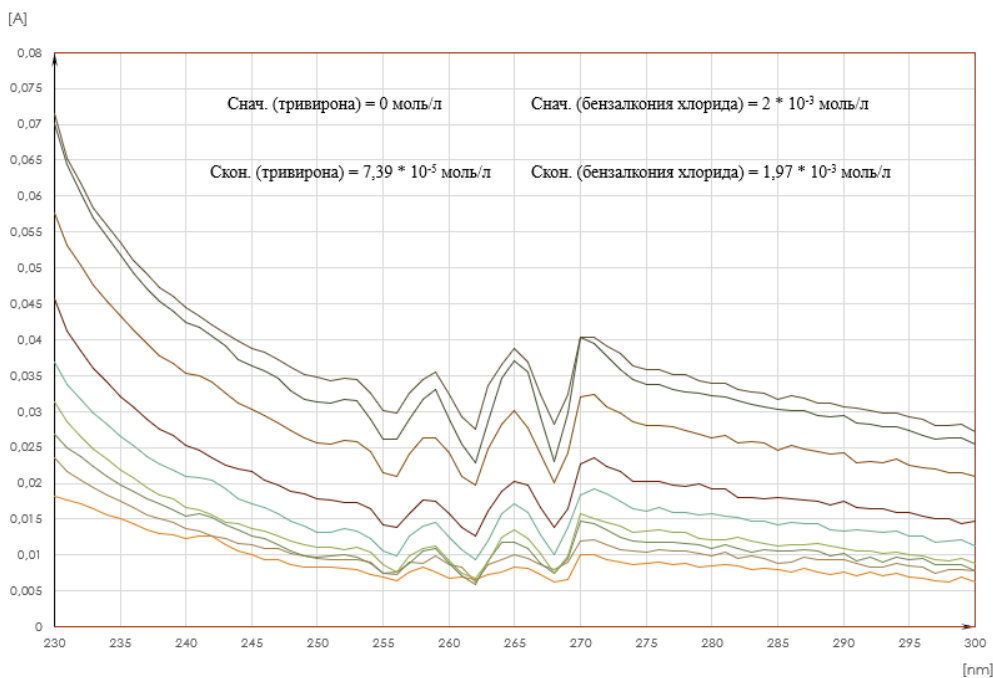


Рисунок 3 – Электронные спектры бензалкония хлорида с концентрацией, превышающей ККМ, при добавлении к нему тривирона

Таким образом установили, что как в мицеллярном, так и в истинном растворе бензалкония хлорида наблюдаются резкие изменения оптической плотности при добавлении к нему другого ПАВ (тривирона).

Данное наблюдение можно объяснить формированием в истинном растворе бензалкония хлорида смешанных мицелл, а в мицеллярном растворе бензалкония хлорида – к изменению формы мицелл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пантюхин А. В., Степанова Э. Ф., Петров А. Ю. Современные аспекты использования природных поверхностно активных веществ в фармацевтической технологии // Серия Медицина. Фармация. – 2012. – № 4 (123). – С. 228–229.

2. The Japanese Pharmacopoeia [electronic resource] Ritsuo Hosokawa / Japan Ministry of Health, Labour and Welfare – Sixteenth Edition, P. 1978.

3. Неудачина, Л. К. Применение поверхностно-активных веществ в анализе / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова. – Издательство Уральского университета, 2017. – 76 с.

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МОЛОЧНОГО
ПРОИЗВОДСТВА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ
С ФЛОТАЦИОННЫМ РАЗДЕЛЕНИЕМ ИЛОВОЙ СМЕСИ**

Очистка сточных вод на ОАО «Туровский молочный комбинат» включает механическую, физико-химическую и биологическую стадии. Поскольку сточные воды предприятий по переработке молока характеризуются высоким уровнем загрязненности, непостоянством расхода и состава, важное значение имеет систематический контроль показателей сточных вод, поступающих на очистные сооружения, выбор реагентов с учетом их эффективности и стоимости, правильная их дозировка, оценка влияния различных факторов на полноту очистки.

Целью работы являлся мониторинг показателей сточных вод (ХПК на входе и выходе, содержание общего азота и фосфора, доза активного ила, концентрация растворенного кислорода) для установления влияния вида и дозы реагентов (флокулянт, коагулянт) на эффективность как физико-химической очистки, так и последующей биологической очистки сточных вод, а также установление оптимальной дозы активного ила и концентрации растворенного кислорода.

В предварительных испытаниях, сначала в лабораторных, а затем в производственных условиях подобран высокоосновный коагулянт полиалюминий гипохлорид марки БОПАК-А, с содержанием Al_2O_3 18–20 %, удовлетворяющий необходимой степени удаления загрязнений по показателю ХПК и общего фосфора, и с учетом его дозировки обеспечивающий наименьшую стоимость очистки $1 м^3$ сточных вод.

На рисунке 1 приведены результаты мониторинга в период с ноября 2020 г. по март 2021 г. значения ХПК на входе в аэрационную ёмкость и содержания кислорода в иловой смеси. В период с 01.11.2020 г. по 14.01.2021 г. значения ХПК на входе находились в основном в пределах $4000–5000 \text{ мг/дм}^3$, содержание кислорода в этот же период составляло от 4 до 7 мг/дм^3 . В период с 14.01.2021 г. по 29.03.2021 г. значения ХПК находились в среднем от 5000 до 6000 мг/дм^3 , в то время как кислород от 1 мг/л до 4 мг/л . Таким образом, в период увеличения показателя ХПК до максимальных значений ($5800–5850 \text{ мг/дм}^3$), содержание растворенного кислорода резко снижается.

Для обеспечения стабильных значений показателя ХПК важным фактором является необходимый объем усреднительной ёмкости, равный суточному объёму сточных вод ($2650\text{ м}^3/\text{сут}$), в то время как объем имеющейся усреднительной ёмкости составляет 1650 м^3 .

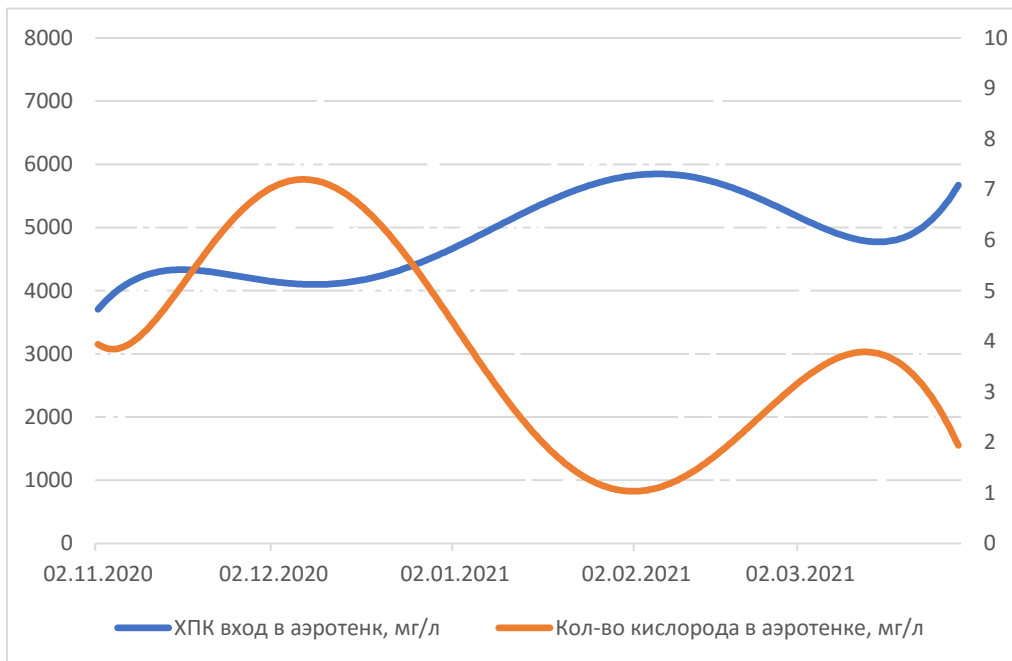


Рисунок 1 – Взаимосвязь показателя ХПК сточных вод на входе в аэрационную ёмкость и содержания растворенного кислорода в аэротенке

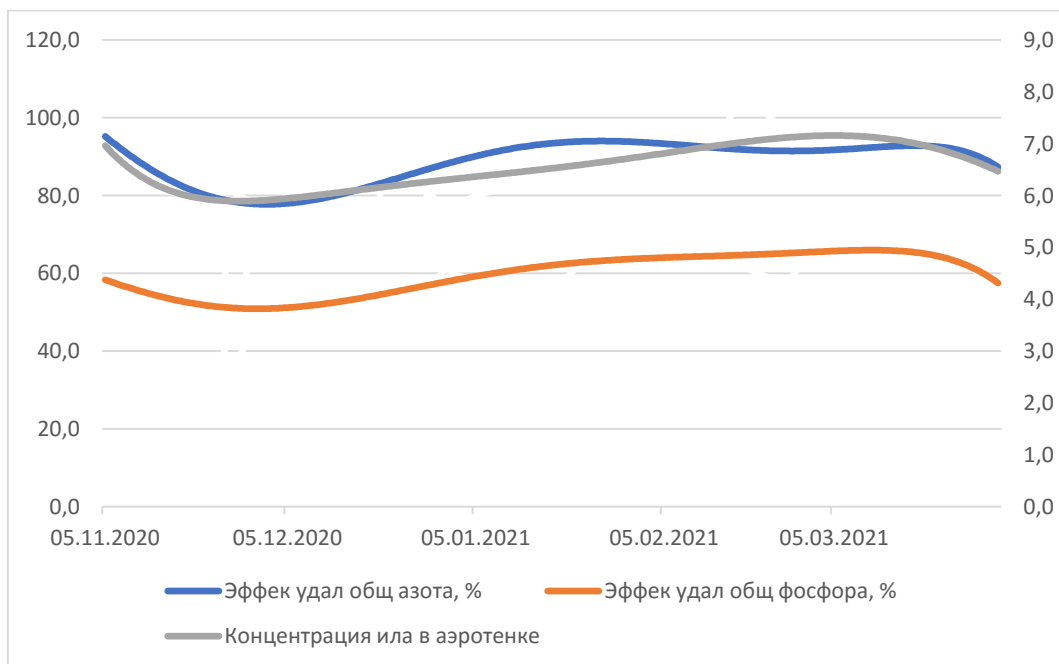


Рисунок 2 – Эффективность удаления общего азота и фосфора, изменение дозы ила в аэротенке

Приведенные на рисунке 2 результаты мониторинга эффективности удаления общего азота и фосфора и изменение дозы ила в аэротенке свидетельствуют о наличии взаимосвязи между дозой ила в аэротенке и удалением соединений фосфора. Поскольку для удаления соединений азота необходима реализация двух процессов, нитрификации и денитрификации, при этом для второго процесса кислород не нужен, четкой зависимости от содержания кислорода не прослеживается.

На рисунке 3 представлены результаты мониторинга эффективности удаления показателя ХПК на разных стадиях очистки, а именно физико-химической и биологической. Чем глубже удаление ХПК на флотационной машине, тем ниже нагрузка на биологическую стадию и выше ее эффективность. Это требует правильной настройки работы флотационной машины, качественно подобранных реагентов, коагулянта и анионного флокулянта, а также их дозировки, в начале в лабораторных условиях, а затем в производственных.

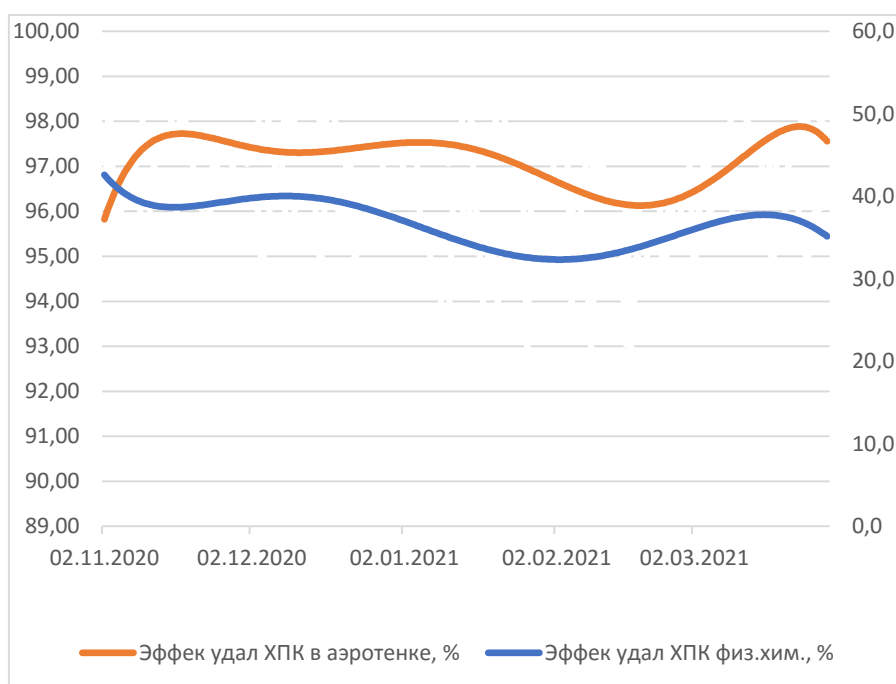


Рисунок 3 – Эффективность удаления ХПК на стадиях физико-химической и биологической очистки

Таким образом, систематический контроль и анализ показателей сточных вод и параметров на каждой стадии очистки позволяет выявить существующие закономерности и совершенствовать процесс очистки сточных вод в целом.

**ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ
ВОД ПИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА
ГРАНУЛИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ ИЛОМ**

Сточные воды процесса пивоварения содержат главным образом органические загрязнения в высоких концентрациях. Для очистки таких сточных вод, как правило, успешно применяется анаэробная очистка, но все же существуют проблемы, связанные с неполным удалением соединений азота и фосфора, а очищенные сточные воды содержат остаточные загрязнения, которые требуют дополнительного удаления перед сбросом в окружающую среду. В таких случаях целесообразно использовать комбинацию анаэробных и аэробных процессов [1]. Среди различных методов аэробной очистки использование аэробного гранулированного ила считается многообещающей и конкурентоспособной технологией. Различные исследования показали, что аэробный гранулированный ил может успешно очищать сточные воды пивного производства с активным удалением соединений углерода и азота [2, 3].

Гранулированный активный ил имеет хорошие седиментационные характеристики; наличие аэробной и анаэробной зон в грануле обеспечивает одновременное протекание в объеме одного биореактора различных биологических процессов; в гранулированном иле сконцентрировано большое количество микроорганизмов, и он способен выдерживать ударную нагрузку по загрязнениям и токсикантам; образование избыточной биомассы минимальное [4].

Аэробный гранулированный активный ил как новая экологическая технология была заявлена для широкого использования в реакторах последовательно-периодического действия (SBR) для очистки широкого спектра сточных вод и любых объемов поступающей воды [2, 4]. На сегодняшний день технология гранулированного ила в SBR-реакторах принята в качестве устойчивой альтернативы традиционной системе очистки сточных вод и уже применяется в промышленных масштабах [3].

Сооружения, построенные по принципу SBR, принципиально отличаются от традиционных сооружений проточного действия тем, что процесс биологической очистки происходит последовательно в одной единственной емкости. Такие реакторы эффективно работают как в небольших поселках, так и в крупных городах и на промышлен-

ных предприятиях. Принцип SBR позволяет достичь показателей состава воды, отвечающих нормам на сброс в водоемы рыбохозяйственного водопользования, при относительно небольших затратах и небольшой занимаемой площади реактора, требуется лишь минимальная доочистка. Полностью автоматизированная система управления реактором SBR позволяет изменять любые параметры и, таким образом, регулировать состав сливаемой воды.

В ранее проведенном исследовании [6] очистки сточных вод пивного производства гранулами активного ила (получены в лаборатории университета путем инкубирования флокулированного активного ила при чередовании высокой нагрузки и периода голодания) было показано эффективное удаление органических соединений и соединений азота: эффективность снятия ХПК составила 69,9%, успешно прошли процессы нитрификации (со скоростью 5,5 мгN/(дм³·ч)) и денитрификации при нагрузке 1 г ХПК на 1 г влажных гранул активного ила. В общей сложности цикл «снятие ХПК–нитрификация–денитрификация» занял 13 часов.

В соответствии с полученными результатами предлагается следующая схема очистки сточных вод.

Для удаления возможных грубых примесей (остатки хмеля, бой стекла, кизельгур, пульпа от этикеток и т.д.) на входе используются ступенчатые решетки. Далее вода поступает в промежуточную емкость для удаления всплывающих веществ (масел, жиров, смазочных материалов) с помощью жиросборника.

Сооружения с реактором SBR могут иметь различную конфигурацию. Минимальной является комбинация из одного реактора и предварительного накопительного резервуара.

Поступающие сточные воды со стадии механической очистки для поддержания равномерного потока сточной воды временно задерживаются в емкости-накопителе, оснащенной перемешивающим устройством и насосом подачи воды в SBR-реактор. Также накопительный резервуар необходим, чтобы удерживать сточную воду в то время, когда в биореактор нельзя подавать неочищенную воду, т.е. во время фаз седиментации и слива чистой воды.

SBR-реактор представляет собой резервуар с системой аэрации, мешалкой, насосом откачки избыточного ила, сливным устройством (декантером) и рядом измерительных приборов. Работа разрабатываемого биореактора состоит из 5 последовательных фаз, которые повторяются циклически:

– наполнение объема биореактора порцией свежей сточной воды без аэрации и перемешивания (в этой фазе в системе также происхо-

дит денитрификация);

– фаза пролонгированной аэрации: происходит удаление основной массы органических веществ, активность бактерий достигает максимума. В этой фазе по мере снижения ХПК происходит чистый процесс нитрификации;

– фаза перемешивания: денитрификация;

– отстаивание в покое при полном отключении всех механизмов (режим отстойника): разделение очищенной воды и ила, удаление избыточного активного ила (по мере необходимости);

– декантация: слив очищенной воды с помощью сливных устройств в накопительную емкость.

В биореакторе находится постоянное количество активного ила. Продолжительность фаз можно варьировать с помощью автоматизированных систем. В данной схеме продолжительность цикла принимается 12 ч (исходя из удобства эксплуатации).

Ряд производителей SBR-реакторов предлагают устанавливать фильтры для дополнительной очистки. На стадии доочистки для окончательного осветления воды и удаления остаточного запаха достаточно применить песчаный и угольный фильтры, которые устанавливаются на линию слива очищенной сточной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art / G. S. Simate [et. al.] // *Desalination*. – 2011. – Vol. 273. – P. 235–247;

2. Aerobic granulation with brewery wastewater in a sequencing batch reactor / S. Wang [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2007. – Vol. 98, No 11. – P. 2142–2147;

3. Formation of aerobic granular sludge and the influence of the pH on sludge characteristics in a SBR fed with brewery/bottling plant wastewater / H. Stes [et al.] // *Water Science and Technology*. – IWA Publishing, 2018. Vol. 77, No 9. – 18 pp.;

4. Aerobic granular sludge: characterization, mechanism of granulation and application to wastewater treatment / D. Gao [et al.] // *Critical Reviews in Biotechnology*. – 2011. – Vol. 31. – P. 137–152.

5. Лукашевич, С. О. Динамика снятия ХПК сточных вод молочного и пивного производств гранулированным активным илом / С. О. Лукашевич // *Наука – шаг в будущее: тезисы докладов XIV студенческой научно- практической конференции факультета технологии органических веществ, 30 ноября–4 декабря 2020 года, г. Минск.* – Минск: БГТУ, факультет ТОВ, 2017. – 91с.

Студ. П.В. Хадарович
Инженер О.В. Нестер
Науч. рук. доц. Р.М. Маркевич
(кафедра биотехнологии, БГТУ)

КУЛЬТУРАЛЬНЫЕ И ФИЗИОЛОГО-БИОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРООРГАНИЗМОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ АКТИВНОГО ИЛА

Активный ил представляет собой сложную экосистему, в состав которой входят организмы разных систематических групп. На каждом очистном сооружении формируется свой, особенный биоценоз, включающий все основные физиологические группы микроорганизмов, обеспечивающие разложение соединений углерода, азота, фосфора, серы и др. Специфичность биоценоза определяется составом и свойствами очищаемых сточных вод, а также условиями жизнеобеспечения, обусловленными конструкцией и технологическими режимами эксплуатации сооружений биологической очистки[1].

Цель работы – определение культуральных и физиолого-биохимических свойств микроорганизмов, выделенных из активного ила с целью использования в процессе получения гранул активного ила в аэробных исследованиях.

Объекты исследования: микроорганизмы, выделенные из хлопков активного ила «Верхнедвинского маслосырзавода».

В составе биоценоза активного ила могут формироваться биопленки, хлопья или гранулы. Однако гранулированный ил имеет ряд преимуществ: минимальное образование избыточной биомассы, облегчение разделения очищенной воды и активного ила при отстаивании, улучшение фильтрационных свойств ила при его обезвоживании, возможность использования более высокой нагрузки на единицу объема сооружения, увеличение окислительной мощности очистных сооружений без возрастания капитальных и эксплуатационных затрат. Гранулированный активный ил более устойчив к повышенным нагрузкам по загрязняющим веществам и наличию токсичных веществ.

На кафедре биотехнологии проводится экспериментальная работа по изучению формирования гранул активного ила и установления влияния количества экзополисахарида в составе культуральной жидкости на скорость образования гранул. Для этого были отобраны изоляты, с которыми проводят дальнейшие исследования, определяются культуральные и физиолого-биохимические свойства.

К культуральным признакам относят особенности микроорганизмов расти на плотных и в жидких средах.

При росте на плотной среде учитывали: форму колоний (круглая, круглая с валиком по краю, неправильная, звездчатая, амёбовидная, ризоидная), размер (больше 10 мм – крупная, 1–10 мм – средняя, менее 1 мм – точечная), профиль (изогнутый, кратеровидный, бугристый, врастающий в агар, плоский, выпуклый, каплевидный, конусовидный), край (ровный, волнистый, зубчатый, реснитчатый, ворсинчатый, ветвистый), блеск и прозрачность (блестящая, матовая, тусклая, прозрачная, непрозрачная, мучнистая), поверхность (гладкая, шероховатая, складчатая, бугристая, морщинистая, радиально исчерченная), структуру (однородная, зернистая, струйчатая, волнистая), консистенцию (тягучая, плотная, хрупкая, слизистая, пастообразная) и цвет.

При росте в жидкой среде учитывали: степень мутности (слабая, умеренная, сильная), наличие пленки и ее характер (тонкая, рыхлая, плотная, гладкая, складчатая, способная расползаться по стеклу), наличие осадка и его особенности (скудный, обильный, рыхлый, плотный, слизистый, хлопьевидный), изменение цвета питательной среды, появление запаха, пузырьков газа, пены и формирование пристеночного кольца.

Физиолого-биохимические свойства микроорганизмов характеризуются следующими показателями: отношение к источникам углерода; отношение к источникам азота; отношение к кислороду; способность сбраживать углеводы; наличие ферментативной активности (амилолитической, протеолитической, липолитической, каталазной, оксидазной) [2, 3].

В ходе определения культуральных свойств микроорганизмов выявлено, что изолят 4 на твердой среде образует молочно-бежевые колонии, плоские, край ровный, размер 2,5 мм, а в жидкой среде формируется суспензия умеренной мутности, взвесь находится снизу; изолят 9 на твердой поверхности образует молочно-прозрачные колонии, плоские, край ровный, размер 1 мм, а в жидкой среде формируется суспензия умеренной мутности, взвесь находится снизу.

В ходе определения физиолого-биохимических свойств установлено, что изоляты 4 и 9 являются факультативными анаэробами, которые способны утилизировать углеводы и различные формы азота и не способны расти на среде без источников углевода и азота, также изоляты не могут сбраживать казеин.

Результат проверки амилолитической активности представлен на рисунке: зоны гидролиза крахмала при реакции с раствором Люго-

ля остаются бесцветными (изолят 9), а зона, содержащая крахмал, окрашивается в синий цвет (изолят 4).

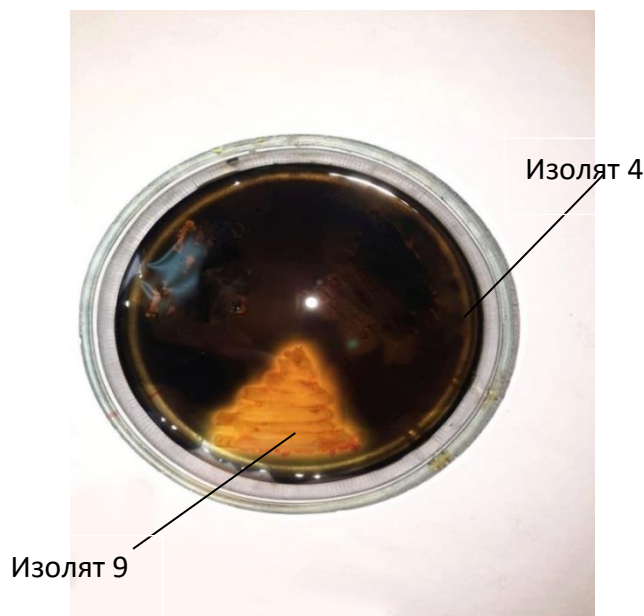


Рисунок – Результат проверки на наличие амилолитической активности изолятов 4 и 9

Ферментативная активность микроорганизмов играет важную роль, т.к. ферменты являются обязательными участниками биохимических реакций. У каждого вида микроорганизмов свой набор специфических ферментов. Так изолят 9 обладает амилолитической и каталазной активностью, а изолят 4 не обладает никаким видом ферментативной активности.

Установленные культуральные и физиолого-биохимические свойства изолятов будут востребованы при изучении условий гранулирования активного ила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркевич, Р.М. Биотехнологическая переработка промышленных отходов: электронный курс лекций для студентов специальности 1-48 02 01 «Биотехнология»/ Р. М. Маркевич, И. А. Гребенчикова, М. В. Рымовская. – Минск: БГТУ, 2018. –301 с.

2. Ямпольская, Т.Д. Методы исследований при идентификации микроорганизмов: метод. пособие/ Т.Д. Ямпольская, А.И. Фахрутдинов. – Сургут: СурГУ, 2014. – 45 с.

3. Белясова, Н.А. Микробиология. Лабораторный практикум: учебное пособие для студентов специальностей «Биотехнология», «Биоэкология», «Биология»/ Н.А.Белясова – Минск: БГТУ, 2007. – 160 с.

Студ. С.А. Дашкевич
Науч. рук. ст. науч. сотр. Е.П.Шишаков
Проф. Н.В. Черная
(кафедра химической переработки древесины)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛИГНОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина хвойных и лиственных пород является незаменимым сырьем для получения из нее целлюлозы, из которой производят широкий ассортимент бумажной и картонной продукции. Сопутствующими компонентами являются лигнин, минеральные, экстрактивные и другие вещества. На долю лигнина приходится 28–30 %. Химическая переработка хвойных и лиственных пород древесины позволяет получать ценные продукты [1, 2]: целевые и побочные.

Целевыми продуктами являются разнообразные виды целлюлозы, свойства которых существенно зависят от способов их получения. В зависимости от состава варочных растворов и условий химической переработки древесины (температуры, давления и продолжительности воздействия на щепу древесных пород) целлюлозные заводы производят целлюлозу по щелочным (сульфатным и натронным) [1] и кислотным (сульфитным, бисульфитным и моносулфитным) [2] способам, а также по ступенчатым и комбинированным способам варки [1, 2]. Основные химические реакции направлены на протекание процесса делигнификации, сущность которого заключается в «удалении» из древесной щепы лигнина и получение на его основе лигносодержащих продуктов. Побочные продукты находятся в черном щелоке. К основным относятся продукты делигнификации в виде лигнина. Основное их количество находится в отработанном варочном растворе, который принято называть черным щелоком. Черный цвет щелоку придает присутствующий лигнин, на долю которого приходится 23–28 %. Поэтому черный щелок относится к лигносодержащим продуктам.

Объемы образовавшихся черных щелоков зависят от гидромодуля и технологии варки целлюлозы. Они ежегодно увеличиваются во всем мире из-за постоянного наращивания объемов производства целлюлозы. Например, в Республике Беларусь в условиях ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат» (далее – Предприятие) производят целлюлозу по бисульфитному и сульфатному способам. Количество образующихся лигносодержащих продуктов в обоих случаях является высоким и превышает 1600 тыс. т/год.

Поэтому черные щелока (лигниносодержащие продукты) относятся к многотоннажным побочным продуктам целлюлозного производства и представляют научный и практический интерес благодаря высокой реакционной способности присутствующего лигнина. В зависимости от технологии его модифицирования появляются возможности расширения области его широкого применения в различных отраслях народного хозяйства в целом и в лесном хозяйстве в частности. Одной из перспективных областей использования лигносодержащих продуктов является, по нашему мнению, лесное хозяйство. Особый научный и практический интерес представляет существующая в настоящее время актуальная проблема – получение эффективных стимуляторов роста семян древесных пород. Их активно применяют во всем мире с 30-х гг. XX в. [3]. Республика Беларусь не является исключением.

Перспективным сырьевым источником для получения соединений, проявляющих роль стимуляторов роста при выращивании семян древесных пород, являются лигносодержащие продукты [3–6].

Цель работы – исследование свойств лигносодержащих продуктов, образовавшихся при химической переработке древесины хвойных и лиственных пород.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- проведен анализ компонентных составов хвойных и лиственных пород древесины (на основании литературных данных), что позволило сравнить содержание в древесине целлюлозы, лигнина и сопутствующих компонентов;

- на Предприятии осуществлен отбор производственных проб целлюлозных масс, содержащих черные щелока (лигносодержащие продукты) и отличающихся составом;

- определен выход целлюлозы и изучен компонентный состав целлюлозных масс;

- исследованы свойства лигносодержащих продуктов (содержание сухих веществ, плотность, температура кипения и вязкость) в зависимости от условий химической переработки древесины на Предприятии по бисульфитной и сульфатной способам варки.

В таблице 1 представлены компонентные составы хвойных и лиственных пород древесины. Следует отметить, что качественный состав этих пород практически одинаковый. Отличие состоит в содержании отдельных компонентов.

Сравнение бисульфитной и сульфатной варок хвойных и лиственных пород древесины по выходу целлюлозных масс и присутствующим в них компонентам (лигнин, глюкоманнаны, ксиланы, экстрактивные вещества) представлено в таблице 2.

Таблица 1 – Компонентные составы древесины хвойных и лиственных пород, %

Наименование компонента	Хвойные породы древесины	Лиственные породы древесины
Целлюлоза	46–53	36–47
Лигнин	25–30	21–23
Минеральные вещества	0,1–0,3	0,2–0,4
Экстрактивные вещества	2,3–6,7	1,3–7,5
Пентозаны	5,3–11,2	22,0–25,0
Маннан	6,1–8,8	менее 0,5
Галлактан	0,5–14,4	менее 1,5

Таблица 2 – Выход и компонентный состав целлюлозной массы в зависимости от способа химической переработки (бисульфитная и сульфатная варки) хвойных и лиственных пород древесины

Наименование компонента	Содержание компонента, %			
	Бисульфитная варка		Сульфатная варка	
	Порода древесины			
	Хвойная	Лиственная	Хвойная	Лиственная
Выход, % в том числе:	52,0–55,0	49,0–53,0	48,0–50,0	54,0–58,0
целлюлоза	41,0–41,5	40,0–43,0	35,5–36,0	34,0–36,0
лигнин	1,5–2,0	2,0–2,7	3,0–3,2	2,5–3,2
глюкоманнаны	5,0–5,5	1,0–1,6	4,0–4,6	1,0–1,7
ксиланы	4,0–4,2	5,0–5,4	5,0–5,4	16,0–16,3
экстрактивные вещества	0,5–0,8	1,0–1,3	0,5–0,8	0,5–0,8

Из таблицы 2 видно, что порода перерабатываемой древесины и способ ее химической переработки оказывают существенное влияние на выход и компонентный состав полученных целлюлозных масс и присутствующих в них лигносодержащих продуктов. Выход целлюлозы изменяется от 48,0 до 58,0 %. В целлюлозных массах присутствуют целлюлозные волокна (34,0–43,0 %), лигнин (1,5–3,2 %), глюкоманнаны (1,0–5,5 %), ксиланы (4,0–16,3 %) и экстрактивные вещества (0,5–1,3 %). Существенная часть компонентов (в особенности лигнин), присутствующих в древесине, в процессе варки переходят в раствор. Их количество может изменяться от $100,0 - 58,0 = 42,0$ % до $100,0 - 48,0 = 52,0$ % и более.

Основная доля приходится на лигнин; его содержание в отработанном варочном растворе (черном щелоке) изменяется от 23 до 28 %. Щелочные (натронный и сульфатный) способы получения целлюлозы обладают преимуществами по сравнению с другими способами. Важное значение имеет технология химической переработки конкретного вида древесного сырья. Одним из основных достоинств натронного способа является возможность переработки лиственных пород древесины и однолетних растений; полученная целлюлоза обладает достаточно высокими физико-механическими свойствами. Среди досто-

инств сульфатного способа получения целлюлозы или полуцеллюлозы следует выделить возможность переработки любых древесных пород и однолетних растений, что имеет важное практическое значение. Из такой целлюлозы или полуцеллюлозы можно производить массовые и специальные виды бумаги и картона с высокими показателями качества. В процессе варки из структуры щепы удаляется 42,0–52,0 % сопутствующих компонентов, существенное количество среди которых приходится на лигнин (23–28 %). Получено, что содержание сухих веществ в черном щелоке составляет 10–15 %. Образовавшийся черный щелок имеет плотность 1,05–1,10 г/см³, температуру кипения около 101–105°C и вязкость в пределах от 1,52·10⁻³ до 1,64·10⁻³ Па·с. Анализ литературы [1, 2] показал, что лигносодержащие продукты содержат органические (78,0 %) и минеральные (22,0 %) соединения. Основным компонентом органической части черных щелоков является лигнин (37,5 %).

В лигносодержащих продуктах присутствуют продукты разрушения поли- и моносахаридов, фенолы, органические кислоты (гликолевая, молочная, муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая β-глюкозо-сахариновая, α-гидроксимасляная и другие соединения), а также неорганические соединения (гидроксид и гидросульфид натрия, карбонаты натрия и калия, сульфат натрия и т. д.)

Таблица 3 – Состав лигносодержащих продуктов (черных щелоков)

Компонент	Содержание, %
Органические соединения, всего в том числе:	78,0
лигнин	37,5
сахарные кислоты	22,6
алифатические кислоты	14,4
жиры и смоляные кислоты	0,5
полисахариды	3,0
Неорганические соединения, всего в том числе:	22,0
гидроксид натрия	2,4
гидросульфид натрия	3,6
карбонаты натрия и калия	9,2
сульфат натрия	4,8
прочие соли натрия	1,0
прочие соединения	1,0
Итого	100,0

Практический опыт работы предприятия свидетельствует о том, что состав лигносодержащих продуктов сохраняется, а содержание в них компонентов изменяется в зависимости от породы перерабатываемого древесного сырья и условий варочного процесса.

Таким образом, способы химической переработки древесины влияют на свойства образовавшихся лигносодержащих продуктов. Они образуются в количествах 37,5 и 29,7 % при сульфатной и бисульфитной варках соответственно и содержат 10–15 % сухих веществ, имеют плотность 1,05–1,10 г/см³, температуру кипения около 101–105°C и вязкость в пределах от 1,52·10⁻³ до 1,64·10⁻³ Па·с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черная, Н.В. Технология производства щелочной целлюлозы. В 2 ч. : учеб. пособие для учреждений высшего образования / Н.В. Черная, Н.В. Жолнерович. – Минск : БГТУ, 2015. – Ч. 1. – 268 с.; Ч. 2. – 205 с.
2. Черная, Н.В. Технология производства сульфитной целлюлозы : учеб. пособие для учреждений высшего образования / Н.В. Черная. – Минск : БГТУ, 2012. – 351 с.
3. Дашкевич, С.А. Получение материалов со свойствами стимуляторов роста на основе лигносодержащих продуктов и применение их при выращивании сеянцев древесных пород (обзор) / С.А. Дашкевич, В.В. Носников, Е.П. Шишаков // 70-я науч.-техн. конф. учащихся, студентов и магистрантов: сб. науч. работ. – Минск, 15–20 апреля 2019 г. [Электронный ресурс]. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 16–21.
4. Носников, В.В. Оценка возможности применения хинонполикарбоновых кислот для регулирования прорастания семян сосны обыкновенной / В.В. Носников, Е.П. Шишаков, С.А. Дашкевич // Лесное хозяйство : материалы 84-ой науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 03–14 февраля 2020 г. [Электронный ресурс]. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 125.
5. Дашкевич, С.А. Получение и применение лигносодержащих стимуляторов роста для сеянцев древесных пород / С.А. Дашкевич, В.В. Носников, Е.П. Шишаков // Наука – шаг в будущее : тез. докл. XII студ. науч.-практ. конф. факультета технологии органических веществ, 4–5 декабря 2019 г., Минск. – Минск : БГТУ, факультет ТОВ, 2019. – С. 106.
6. Шишаков, Е.П. Экологически безопасные стимуляторы подсопки сосны обыкновенной / Е.П. Шишаков, В.В. Коваль, С.А. Дашкевич // Сотрудничество – катализатор инновационного роста : сб. материалов 5-го Белорусско-Балтийского форума, 9–10 октября 2019 г., Минск. – Минск : БНТУ, 2019. – С. 82–83.

Студ. С.А. Дашкевич
Науч. рук. доц. В.В. Носников
(кафедра лесных культур и почвоведения, БГТУ)
Ст. науч. сотр. Е.П. Шишаков
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ЛИГНОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ СЕЯНЦЕВ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД

Для выращивания сеянцев древесных пород применяют различные растворы, отличающиеся составом. Эффективность их действия зависит от пленкообразующих свойств, способности образовывать непроницаемую оболочку на поверхности семян и придания им водоотталкивающих (гидрофобизирующих) свойств. Ценность таких растворов повышается в том случае, если они, во-первых, обеспечивают защиту семян от вредителей и болезней и, во-вторых, содержат питательные микро- и макроэлементы, стимулирующие у растений ростовые процессы, не приводящие к существенным нарушениям саморегуляции растительных организмов и совместно со стимулятором повышающие посевные качества долго хранившихся семян.

Роль стимуляторов роста при выращивании сеянцев древесных пород, как и для многих лесных культур, должна сводиться к обеспечению комплекса предъявляемых к ним требований. При лесовыращивании они, во-первых, ускоряют всхожесть семян древесных сеянцев и рост лесопосадочного материала, во-вторых, улучшают качество сеянцев древесных пород и, в-третьих, повышают выход и приживаемость посадочного материала на лесокультурной площади. Одним из перспективных видов стимуляторов роста сеянцев древесных пород являются, по нашему мнению, лигносодержащие продукты. Они являются побочными продуктами в технологии получения целлюлозы из древесного сырья (хвойных и лиственных пород).

Лигносодержащие продукты (гидролизный лигнин, целлолигнин и лигносульфонаты) авторы работы [1] предлагают окислять кислородом воздуха в среде азотной кислоты (рисунок 1, а), а авторы работы [2] предлагают проводить в растительном сырье, также содержащем лигнин, сначала гидролиз, а затем щелочную обработку (рисунок 1, б). Эти способы являются оправданными с технологической и экономической точек зрения.

Имеющиеся публикации [3–5] содержат ограниченную информацию об особенностях применения лигносодержащих продуктов для

выращивания семян древесных пород, что обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

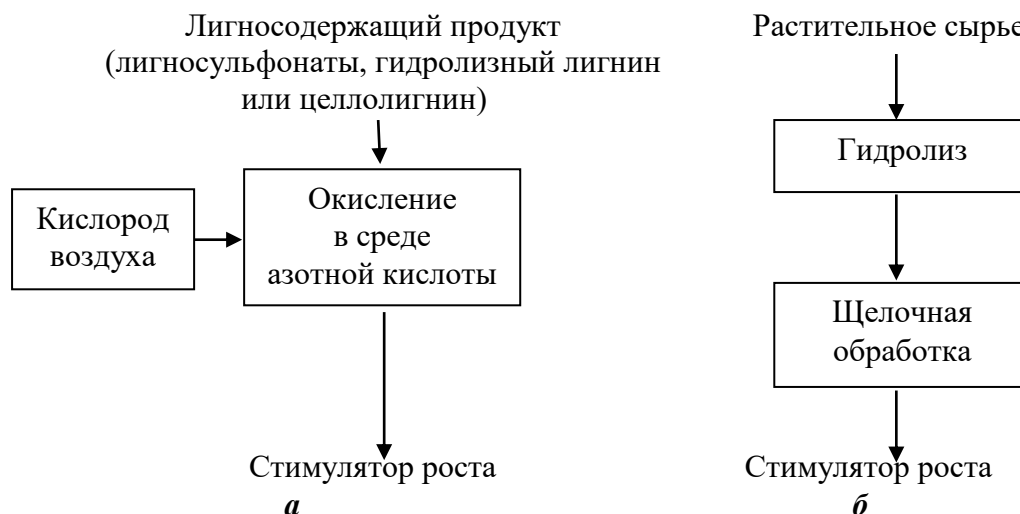


Рисунок 1 – Схема получения стимулятора роста из лигносодержащих продуктов на основе протекающих процессов окисления (а) по данным [1] и гидролиза (б) по данным [2]

Цель работы – изучение особенностей применения для выращивания семян древесных пород стимуляторов роста, полученных на основе лигносодержащих продуктов.

В качестве лигносодержащего продукта выбран черный щелок, образующийся при химической переработке древесины по сульфатному способу. По этому способу производят целлюлозу сульфатную беленую хвойную на единственном в Республике Беларусь предприятии – ОАО «Светлогорский целлюлозно-картонный комбинат». Черный щелок образуется при получении небеленой целлюлозы. Проведенный нами анализ черного щелока показал, что он имеет концентрацию 14,8 % и содержит в качестве основного компонента лигносульфонаты, на долю которого приходилось 30 % от общего количества присутствующих компонентов. Последующая обработка небеленой целлюлозы отбеливающими реагентами позволяет получать на этом предприятии из небеленой целлюлозы целевой продукт в виде целлюлозы беленой сульфатной хвойной.

Объектом исследования являлись семена сосны обыкновенной *Pinus sylvestris*, обработанные растворами лигносульфонатов при увеличении времени замачивания от 6 до 18 ч, и полученные из них семена древесных пород.

Проведение эксперимента осуществлялось по ГОСТ 13056.6-75. Для исследования были использованы семена, длительное время хранившиеся при низких температурах (от -1 до $+5^{\circ}\text{C}$) и, следовательно, снизившие свои посевные качества. Предварительно промытые и про-

дезинфицированные семена помещали в раствор различной концентрации стимулятора (С), которую увеличивали от 0,05 до 0,80 %. Поэтому научный интерес представляли следующие пробы (каждая по 400 семян): вариант I – С = 0,05%; вариант II – С = 0,10 %; вариант III – С = 0,50%; вариант IV – С = 0,70%; вариант V – С = 0,80 %. При этом каждую пробу замачивали в течение 4 различных промежутков времени (τ), которые составляли 6, 10, 14 и 18 ч. В качестве контроля применяли вымачивание семян в воде в течение аналогичных промежутков времени. Обработанные семена подсушивали в естественных условиях до состояния сыпучести и раскладывали на фильтровальную бумагу, после чего помещали под колпачки на проращиватель RUMED. Процесс проращивания семян *Pinus sylvestris* представлен на рисунке 2.

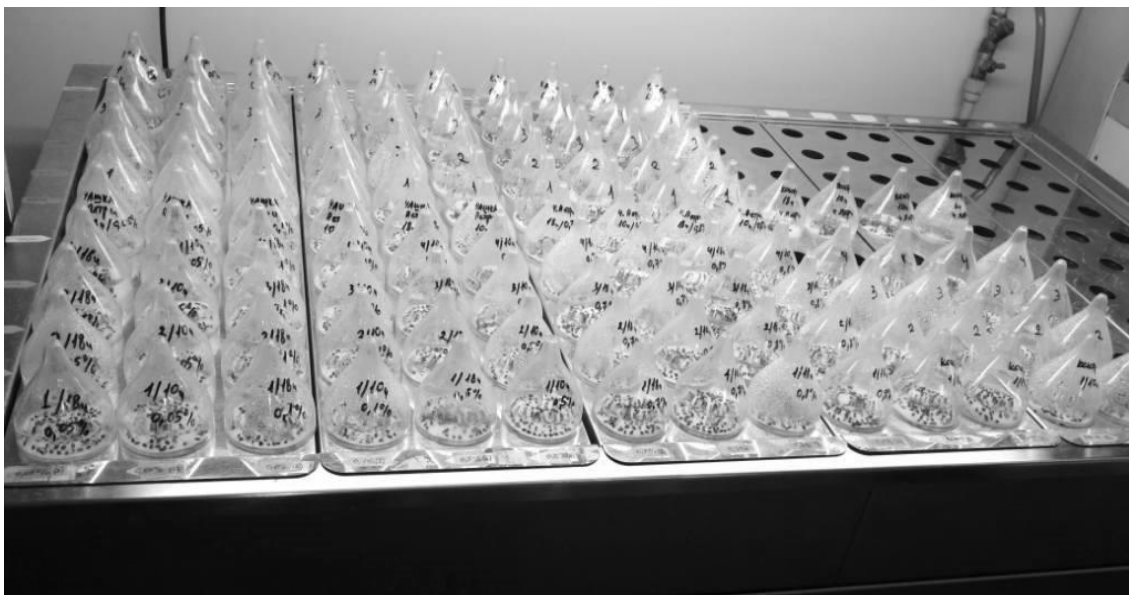


Рисунок 2 – Процесс проращивания семян сосны обыкновенной *Pinus sylvestris*

Анализ изменения состояния семян осуществляли ежедневно. Для этого отбирали семена «нормально проросшие», т. е. с длиной корешка равной, но не менее длины самого семени. Окончанием проращивания считали 14-ый день учета всхожести. Образцы сеянцев сосны обыкновенной после предварительной обработки лигносодержащим раствором в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,80 % и с интервалом предварительной мацерации в 6, 10, 14 и 18 ч, для каждого из вариантов, представлены на рисунке 3. Эффективность применения исследуемых лигносодержащих растворов подтверждается положительными результатами исследования (рисунок 4).



Рисунок 3 – Фотографии пророщенных образцов семян после их обработки лигносодержащим раствором

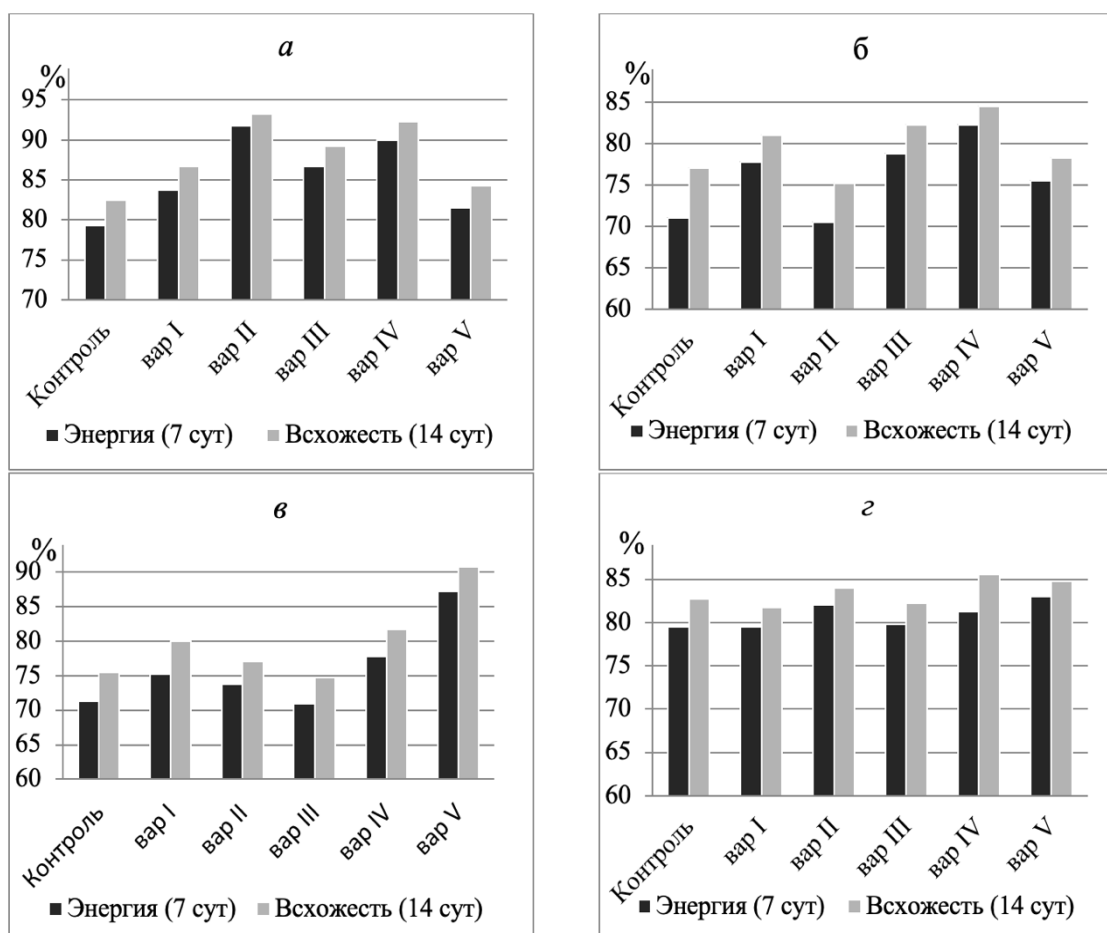


Рисунок 4 – Энергия прорастания и всхожесть семян (%) при увеличении времени их замачивания (τ, ч) в лигносодержащем растворе от 6 до 18 ч: а – τ = 6 ч; б – τ = 10 ч; в – τ = 14 ч; г – τ = 18 ч

Получено, что на энергию прорастания семян и их всхожесть существенное влияние оказывают условия их обработки.

Установлено, что лигносодержащий раствор, имеющий $C = 0,10\%$ (вариант II), даже при $\tau = 6$ ч способствовал увеличению энергии прорастания семян с 79,25 до 91,75 %, а также улучшению их всхожести с 82,50 до 93,25 %. В варианте IV ($C = 0,70\%$) аналогичные показатели при $\tau = 10$ увеличились с 71,00 до 82,25 % и с 77,00 до 84,50 % соответственно. При $\tau = 14$ ч и $C = 0,80\%$ (вариант V) всхожесть семян значительно увеличилась и составила 90,75% вместо контрольного значения 75,50 %. В варианте V ($C = 0,80\%$) при $\tau = 18$ ч энергия прорастания повысилась с 79,5 до 83 %.

Таким образом, о целесообразности применения лигносодержащих продуктов свидетельствуют повышение всхожести и энергии прорастания семян древесных пород. На примере семян сосны обыкновенной *pinus sylvestris* показано, что предпочтительными условиями их обработки являются следующие способы: 1) концентрация 0,10 %, время 6 ч; 2) концентрация 0,70 %, время 10 ч; 3) концентрация 0,70 %, время 18 ч; 4) концентрация 0,80 %, время 14 ч и 18 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шишаков, Е. П. Использование отходов переработки древесины в сельском хозяйстве / Е. П. Шишаков, М. О. Шевчук, В. Л. Флейшер // Инновационные разработки молодых ученых развитию агропромышленного комплекса : матер. III междунар. конф., сб. науч. трудов. – ГНУ СНИИЖК, Ставрополь, 2014. – Т. 2. – Вып. 7. – С. 236–240.

2. Патент 970345, РБ. Способ получения регулятора роста растений. А 01 N 61/00 // БИ (2000), № 2(25).

3. Дашкевич, С.А. Получение материалов со свойствами стимуляторов роста на основе лигносодержащих продуктов и применение их при выращивании сеянцев древесных пород (обзор) / С.А. Дашкевич, В.В. Носников, Е.П. Шишаков // 70-я науч.-техн. конф. учащихся, студентов и магистрантов: сб. науч. работ. – Минск, 15–20 апреля 2019 г. [Электронный ресурс]. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 16–21.

4. Дашкевич, С.А. Получение и применение лигносодержащих стимуляторов роста для сеянцев древесных пород / С.А. Дашкевич, В.В. Носников, Е.П. Шишаков // Наука – шаг в будущее : тез. докл. XII студ. науч.-практ. конф. факультета технологии органических веществ, 4–5 декабря 2019 г., Минск. – Минск : БГТУ, ф-т ТОВ, 2019. – С. 106.

Студ. А.О. Улитенок, А.А. Головченко
Науч. рук. ассист. С.В. Карпова
Проф.Н.В. Черная
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

ВЛИЯНИЕ ВИДА И РАСХОДА СВЯЗУЮЩЕГО В МЕЛОВАЛЬНЫХ ПАСТАХ НА ПЕЧАТНЫЕ СВОЙСТВА БУМАГИ И КАРТОНА

Печатные свойства бумаги и картона зависят от состава мелованных паст. Их наносят на поверхность бумаги и картона путем одно-, двух- и трехслойного мелования. Поэтому изменение состава меловальной пасты и способа его использования способствуют целенаправленному изменению печатных свойств бумаги и картона, что позволяет разнообразить ассортимент мелованных видов бумажной и картонной продукции и расширить область их применения [1]. Печатные свойства мелованных видов бумаги картона характеризуют такими основными показателями качества [2], как белизна, стойкость поверхности к выщипыванию и гладкость.

Конструктивные особенности меловальных установок диктуют необходимость соблюдения требований, предъявляемым к свойствам используемых паст. Они должны содержать 50–54 % сухих веществ и иметь температуру не более 25°C. Их вязкость (по ВЗ-4) и рН должны находиться в пределах 13–17 с и 9,0–10,5 соответственно. Основным компонентом меловальных паст является 60 %-ная пигментная суспензия (100 мас. ч.). Для ее получения по существующей технологии используют каолин отбеленный фракционированный (100 мас. ч.) или два вида смесей, содержащих каолин (85 мас. ч.) и мел природный (15 мас.ч.) или барий серноокислый (15 мас. ч.). Важную роль в составе меловальных паст играют вещества, оказывающие связующее действие на присутствующие компоненты в целом и на частицы пигментов в частности. Эти частицы взаимодействуют между собой и с поверхностью бумаги-основы (картона-основы). Поэтому связующие вещества участвуют в когезионных и адгезионных взаимодействиях в меловальных пастах и полученных из них мелованных покрытий соответственно.

В настоящее время в меловальных пастах в качестве связующих веществ применяют комплекс соединений, к числу которых относятся синтетические (каучуковый латекс – 16–32 мас. ч.) и природные (крахмал и его производные – 1–3 мас. ч.; натрий карбоксиметилцеллюлоза – 0,5–1,0 мас. ч.; казеиновый клей – 1–3 мас. ч.). Каждое соединение влияет на свойства меловальных паст и качество мелован-

ных видов бумаги и картона. Присутствие синтетического каучукового латекса (16–32 мас. ч.) дополнительно обеспечивает меловальной пасте необходимую вязкость.

Однако природные соединения снижают жизнеспособность меловальных паст из-за нежелательного роста микроорганизмов, вызывающего появление на поверхности мелованного покрытия темных «вкроплений» (пятен), что делает мелованную бумагу (картон) непригодной к дальнейшему использованию. Кроме того, высокая стоимость природных соединений и технологические трудности, возникающие при приготовлении из сухих товарных продуктов рабочих эмульсий концентрацией 1–5%, сдерживают широкое применение этих соединений в технологии мелованных видов бумаги и картона.

Остальные компоненты в составе меловальных паст являются традиционными. Их используют не только для регулирования рН (вводят 0,1–0,4 мас. ч. натра едкого, 1,0 мас. ч. аммиачной воды или 0,1–0,5 карбамида) и повышения агрегативной устойчивости (добавляют диспергатор – 0,3–0,6 мас. ч. гексаметафосфата натрия), но и для сдерживания роста микроорганизмов (используют 0,1–0,2 мас. ч. антисептика). Повышению белизны мелованного покрытия способствует применение оптического отбеливателя (0,2–0,4 мас. ч.) и красителя синего или фиолетового (0,0001 мас. ч.). Для улучшения агрегативной устойчивости меловальных паст применяют стеарат кальция в количестве 0,5–1,0 мас. ч. Наиболее «проблемными» компонентами в меловальной пасте являются природные соединения – крахмал и его производные, а также казеиновый клей. Это обусловлено тем, что приготовленные из них эмульсии имеют непродолжительный срок хранения (не более 1 сут), а при температуре более 25°C они создают благоприятную среду для нежелательного роста микроорганизмов, что является недопустимым процессом в технологии мелования. Кроме того, эти компоненты не обеспечивают меловальному покрытию высоких адгезионных свойств по отношению к поверхности бумаги (картона).

Для устранения существующих актуальных проблем на кафедре химической переработки древесины БГТУ с 2018 г. проводятся исследования [3–5] для решения такой актуальной проблемы, как замена двух «проблемных» природных связующих (окисленный крахмал и казеиновый клей) на одно новое синтетическое – модифицированный карбамидоформальдегидный олигомер (МКФО) [6]. Он является бесцветным, что позволяет сохранить белизну мелованных видов бумаги и картона на требуемом уровне (норма не менее 85%).

Цель исследования – разработать состав и изучить свойства мелованной пасты, содержащей синтетический МКФО вместо природ-

ных (окисленный крахмал и казеиновый клей), и исследовать печатные свойства образцов мелованных видов бумаги и картона.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи: приготовлены меловальные пасты по существующей и предлагаемой технологиям и определены их свойства (содержание сухих веществ (СС), вязкость по ВЗ-4 (В) и рН); изготовлены образцы мелованных видов бумаги и картона и для них определены печатные свойства (белизна (Б), стойкость поверхности к выщипыванию (С) и гладкость (Г)) в зависимости от состава меловальных паст. Объектами исследования являлись образцы меловальных паст и полученные с их использованием образцы широко применяемой мелованной продукции: бумаги марки ДО и картона марок FVB и SBV.

Бумагу марки ДО получали путем двухстороннего мелования поверхности офисной бумаги. Такую бумагу используют для печати рекламной продукции, гляцевых каталогов и журналов. Картон марки FVB является трехслойным с двухсторонним мелованием. Для получения покровного (верхнего) и основного (нижнего) слоев используют целлюлозу беленую, а для среднего слоя – беленую химикотермомеханическую массу (БХТММ). На покровный и основной слои наносили меловальную пасту (три слоя), суммарное количество которой составляло 30 г/м², в том числе 5, 10 и 15 г/м² для первого, второго и третьего нанесенных слоев соответственно. Этот вид мелованного картона используют в полиграфической, косметической и фармацевтической промышленности. Картон марки SBV отличается от картона марки FVB тем, что он является чистоцеллюлозным с односторонним мелованием. Для среднего слоя вместо БХТММ используют целлюлозу беленую. Этот вид картона применяют в пищевой промышленности для производства упаковочных материалов типа «Тетрапак».

В таблице представлены результаты исследования, демонстрирующие влияние вида и содержания связующего в составе меловальных паст, полученных по существующей и предлагаемой технологиям, на печатные свойства мелованных образцов бумаги и картона.

Получено, что бумага марки ДО (образец б), содержащая в мелованном покрытии синтетическое связующее (МКФО – 3 мас. ч.) вместо двух природных (4 мас. ч.), имеет высокие показатели качества (Б = 88 %, СПВ = 2,4 см и Г = 263 с), что на 3–5 % превосходит качество образцов 1–3, изготовленных по существующей технологии. При этом снижаются материальные затраты за счет снижения не только расхода связующего на 1 мас. ч., но и его стоимости. Поэтому можно считать, что применение МКФО при получении мелованной бумаги

марки ДО является целесообразным с технологической и экономической точек зрения.

Таблица – Влияние вида и содержания связующего в составе меловальных паст на печатные свойства мелованных образцов бумаги и картона

Номер образца	Вид и содержание связующего в составе меловальной пасты, мас. ч.			Печатные свойства мелованных образцов		
	Крахмал	Казеиновый клей	МКФО	Б, %	СПВ, см	Г, с
<i>Бумага марки ДО</i>						
Существующая технология						
Образец 1	1	3	–	85	2,2	253
Образец 2	2	2	–	86	2,2	255
Образец 3	3	1	–	87	2,2	257
Предлагаемая технология						
Образец 4	–	–	1	83	2,4	258
Образец 5	–	–	2	84	2,4	260
Образец 6	–	–	3	88	2,4	263
<i>Картон марки FBV</i>						
Существующая технология						
Образец 7	1	3	–	86	2,2	260
Образец 8	2	2	–	86	2,2	262
Образец 9	3	1	–	86	2,2	265
Предлагаемая технология						
Образец 10	–	–	1	87	2,4	267
Образец 11	–	–	2	88	2,4	270
Образец 12	–	–	3	89	2,4	275
<i>Картон марки SBV</i>						
Существующая технология						
Образец 13	1	3	–	86	2,2	264
Образец 14	2	2	–	86	2,2	267
Образец 15	3	1	–	86	2,2	270
Предлагаемая технология						
Образец 16	–	–	1	88	2,4	272
Образец 17	–	–	2	89	2,4	275
Образец 18	–	–	3	90	2,4	281

Установлено, что использование МКФО в технологии мелования картона марок FBV (образцы 10–12) и SBV (образцы 16–18) является целесообразным с практической и экономической точек зрения. Об этом свидетельствует улучшение печатных свойств образцов картона в среднем на 6–8 % (возрастает Б от 86 до 87–90 %, увеличивается СПВ от 2,2 до 2,4 см и повышается Г от 260–270 до 267–281 с).

Таким образом, печатные свойства мелованных образцов бумаги и картона, полученных по предлагаемой технологии с использованием синтетического связующего МКФО (3 мас. ч.), не уступают свойствам образцов, полученных по существующей технологии, когда традиционно применяют такие природные соединения (4 мас. ч.), как крахмал окисленный и казеиновый клей. Достижимый положительный эффект

можно объяснить «усилением» когезионных и адгезионных взаимодействий за счет присутствия МКФО в меловальных пастах и полученных из них покрытиях на поверхности бумаги и картона. Улучшение печатных свойств мелованных образцов бумаги и картона на 3–5 и 6–8 % соответственно при одновременном снижении содержания связующего от 4 до 3 мас. ч. свидетельствуют о целесообразности применения МКФО с технологической и экономической точек зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона и древесных плит. – СПб. : Политехника, 2006. – 499 с.
2. Бондарев, А.И. Производство бумаги и картона с покрытием : учеб. пособие. – Москва : Лесная промышленность, 1985. – 192 с.
3. Улитенок, А.О. Изучение структуры и дисперсности пигментов, применяемых в технологии мелования бумаги и картона / А.О. Улитенок, С.В. Карпова // Наука – шаг в будущее : тез. докл. XIV студенческой науч.-практ. конф. факультета технологии органических веществ, Минск, 30 ноября – 4 декабря 2020 г. – Минск : БГТУ, факультет ТОВ, 2020. – С. 68.
4. Улитенок, А.О. Влияние состава меловальных паст на свойства легко мелованной газетной бумаги / А.О. Улитенок, С.А. Гордейко // Наука – шаг в будущее : тез. докл. XIV студенческой науч.-практ. конф. факультета технологии органических веществ, Минск, 30 ноября – 4 декабря 2020 г. – Минск : БГТУ, факультет ТОВ, 2020. – С. 79.
5. Улитенок, А.О. Влияние вида и расхода связующих веществ на свойства меловальной пасты и бумаги с ее использованием / А.О. Улитенок, С.В. Карпова, Н.В. Черная / 71-я науч.-техн. конф. учащихся, студентов и магистрантов : тез. докл.: в 4-х ч. – Минск, 20–25 апреля 2020 г. [Электронный ресурс]. – Минск : БГТУ, 2020. – Ч. 2. – С. 105–106.
6. Способ получения упрочняющей добавки для изготовления бумаги. Пат. решение от 15.02.21 на заявку № а 20180530 от 22.12.18 / В.Л. Флейшер, Н.В. Черная, Е.П. Шишаков, Т.В. Чернышева.
7. Дашкевич, С.А. Изучение влияния хинонполикарбонновых кислот на всхожесть и энергию прорастания сосны обыкновенной / С.А. Дашкевич, В.В. Носников, Е.П. Шишаков // 71-я науч.-техн. конф. учащихся, студентов и магистрантов: сб. науч. работ. – Минск, 20–25 апреля 2020 г. [Электронный ресурс]. – Минск: БГТУ, 2020. – С. 137–141.

Магистрант Я.Ю.Журавлева
Науч. рук. доц. А.И. Клындюк
(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0,02 \leq x \leq 0,2$)

Кислороддефицитные слоистые перовскиты типа $\text{LnBa}(\text{Me}', \text{Me}'', \text{Me}''')_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ), Me' , Me'' , Me''' – Mn, Fe, Co, Ni, Cu) обладают комплексом уникальных свойств и могут использоваться для разработки электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), химических сенсоров газов, катализаторов окисления углеводородов, высокотемпературных термоэлектриков [1].

На сегодняшний день ТОТЭ являются перспективными промышленными и бытовыми устройствами, преобразующими химическую энергию топлива в электрическую, и характеризующиеся высокой эффективностью (КПД ≈ 60 – 80%) и экологичностью. В качестве одних из наиболее перспективных катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ в последнее время рассматриваются слоистые перовскитоподобные оксиды. Функциональные характеристики этих материалов могут быть существенно улучшены при изо- или гетеро-валентном замещении катионов в их структуре, поэтому исследование влияния частичного изовалентного замещения ионов бария ионами стронция в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ является актуальной задачей, имеющей важное научное и практическое значение в сфере разработки катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ.

Получение твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$). Для синтеза образцов был выбран керамический метод, согласно которому исходные вещества Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.) смешивали в заданных стехиометрических соотношениях в среде этилового спирта при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch, прессовали в таблетки и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. Спеченные таблетки подвергали повторному перетиранию и прессованию в малые формы, после чего спекали на воздухе при температуре 1223 К ($x = 0,02$ и $0,05$), 1248 К ($x = 0,1$) и 1273 К ($x = 0,2$) в течение 9 часов. Из-за невысокой плотности образцов всю керамику подвергли дополнительному спеканию при 1273 К в течение 9 часов.

Кристаллическая структура. Для идентификации образцов использовались методы рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии поглощения (ИК-Фурье спектрометр NEXUSE.S.P.). В пределах погрешности рентгенофазового анализа установлено, что образцы были однофазными (рисунок 1 (а)) и имели тетрагональную структуру (пр. гр. симм. $P4/mmm$). Как видно из данных таблицы 1, параметры элементарной ячейки изменялись в пределах $a = 3,903 - 3,914 \text{ \AA}$, $c = 7,707 - 7,715 \text{ \AA}$, несколько уменьшаясь с ростом x .

На ИК-спектрах поглощения твердых растворов (рисунок 1 (б)) наблюдаются 4 линии поглощения с экстремумами при 351–353 (ν_1), 467–474 (ν_2), 576–582 (ν_3) и 660–665 (ν_4) см^{-1} , отвечающие валентным (ν_3) и деформационным (ν_1) колебаниям связи металл–кислород в плоскостях $[\text{Cu}(\text{Co}, \text{Fe}) - \text{O}_2]$, а также валентным (ν_4) и деформационным (ν_2) колебаниям апикального кислорода $\text{Me} - \text{O} - \text{Me}$ связей в структуре $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$. Смещение полос ν_3 , ν_4 в сторону больших частот говорит о том, что замещение бария стронцием приводит к увеличению энергии связи металл–кислород, что согласуется с уменьшением параметров кристаллической решетки данных твердых растворов.

Кажущаяся плотность образцов, определенная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах $4,84 - 5,62 \text{ г/см}^3$, уменьшаясь с ростом степени замещения бария стронцием. Относительная плотность составила 73–84%

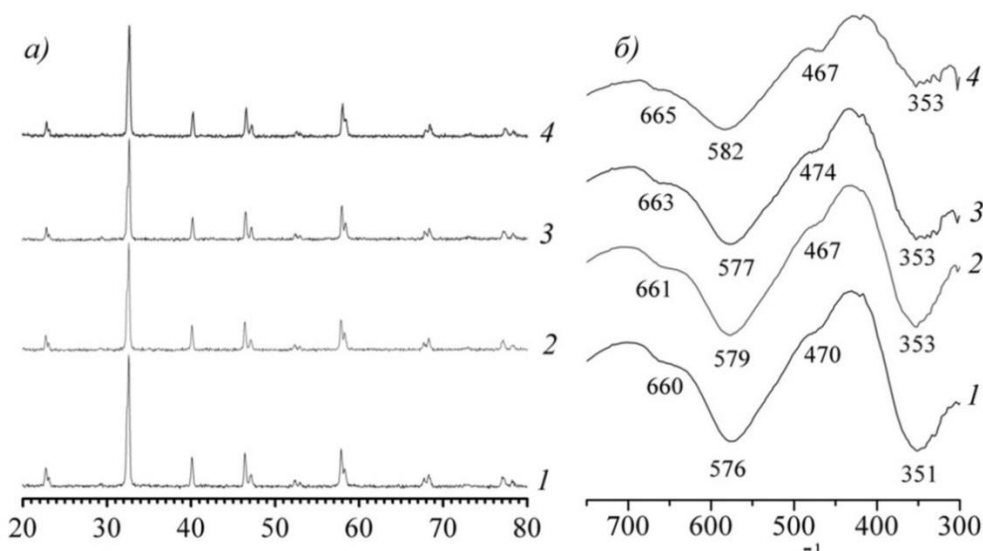


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $x = 0,02$ (1), $0,05$ (2), $0,10$ (3), $0,20$ (4)

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$), рентгенографическая (ρ_{xrd}) и кажущаяся ($\rho_{каж}$) плотность твердых растворов $NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+\delta}$

x	a , Å	c , Å	V , Å ³	$c/2a$	ρ_{xrd} , Г/см ³	$\rho_{каж}$, Г/см ³
0,02	3,913 ± 0,001	7,715 ± 0,001	118,1 ± 0,057	0,9860	6,72	5,54
0,05	3,914 ± 0,001	7,711 ± 0,001	118,1 ± 0,049	0,9851	6,70	5,62
0,10	3,911 ± 0,002	7,707 ± 0,002	117,9 ± 0,057	0,9853	6,67	5,54
0,20	3,903 ± 0,001	7,708 ± 0,001	117,5 ± 0,049	0,9876	6,63	4,84

Значения открытой пористости образцов ($\Pi_{откр}$), определенной по водопоглощению, составили 10,4% ($x = 0,02$), 8,4% ($x = 0,05$), 11,5% ($x = 0,1$) и 20,6% ($x = 0,2$). Таким образом, можно заключить, что частичное замещение бария стронцием приводит к заметному возрастанию открытой пористости образцов и уменьшению их плотности.

Термическая стабильность. Исследование термической стабильности образцов производилось на воздухе (интервал температур 300–1100 К, скорость нагрева 5°С/мин, термоаналитическая система TGA/DSC-1/1600 HF). По результатам исследования было установлено, что, начиная с температур 610–650 К (рисунок 2) до 1100 К происходит незначительное уменьшение массы образцов в пределах 0,25–0,75%, связанное с выделением из образцов в окружающую среду слабосвязанного кислорода.

Электротранспортные свойства. Удельную электропроводность и коэффициент термо-ЭДС керамики определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К перпендикулярно оси прессования по методикам [2].

До измерений электрических свойств на поверхности образцов формировали серебряные электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 5 мин. Электропроводность образцов при невысоких температурах носила полупроводниковый, а при повышенных – металлический характер, проходя через максимум в интервале температур 710–735 К (рисунок 3), при этом с ростом степени замещения наблюдался рост удельной электропроводности образцов.

Коэффициент термо-ЭДС образцов, определяемый относительно серебра, во всем исследованном интервале температур был положительным, из чего следует, что исследованные производные слоистого феррокобальтита неодима-бария являются проводниками p -типа. Температурная зависимость коэффициента Зеебека для всех образцов проходила через минимум вблизи 650–750 К (рисунок 3). Наличие экстремумов на температурных зависимостях удельной элек-

тропроводности и коэффициента Зеебека, очевидно, обусловлено выделением из образцов слабосвязанного кислорода.

Величины кажущейся энергии активации проводимости (E_σ), и энергии активации носителей заряда (E_S) найденные из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ составили 0,167–

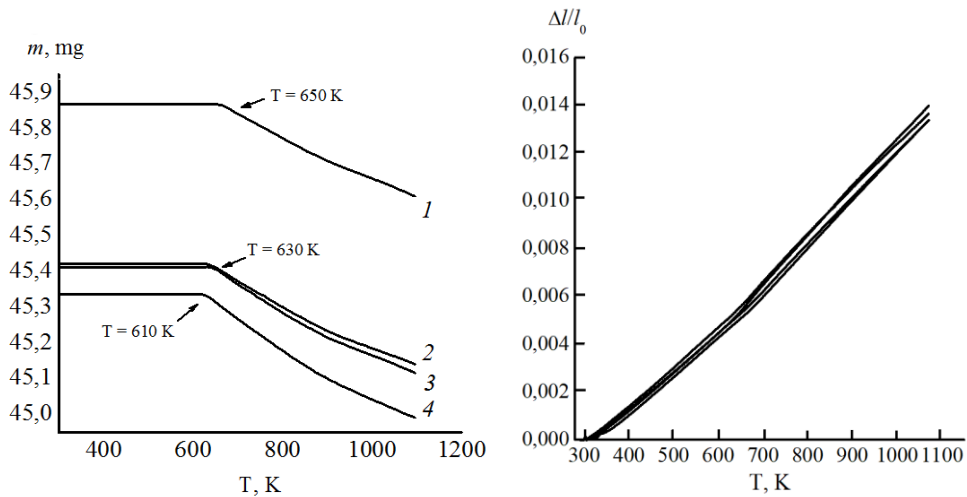


Рисунок 2 – Температурные зависимости потери массы (а) и относительного удлинения керамики (б) состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $x = 0,02$ (1), 0,05 (2), 0,10 (3), 0,20 (4)

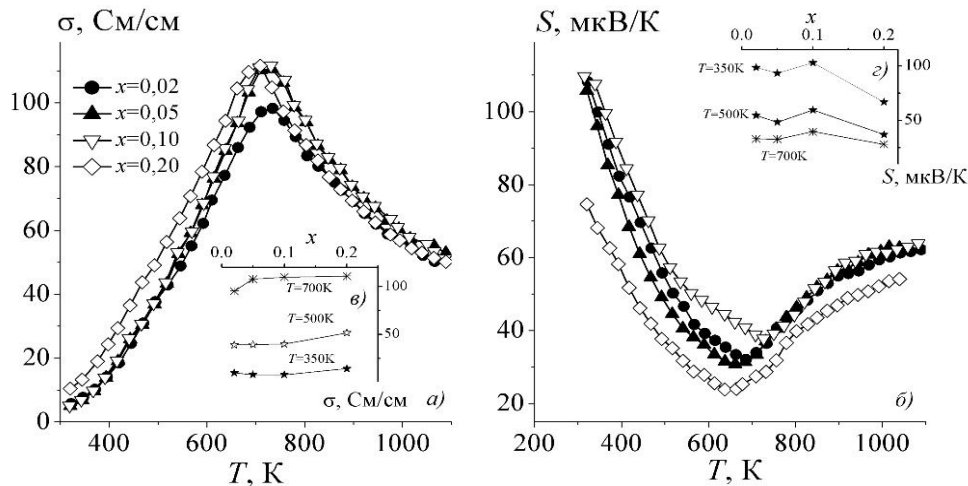


Рисунок 3 – Температурные (а, б) и концентрационные (в, г) зависимости удельной электропроводности (а, в) и коэффициента термо-ЭДС (б, г) керамики состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

0,203 эВ и 0,038–0,054 эВ соответственно (таблица 2). Значения энергии активации миграции носителей заряда, рассчитанные как $E_m = E_\sigma - E_S$, также приведены в таблице 2.

Тепловое расширение. Исследование теплового расширения проводилось на воздухе при помощи дилатометра NETZSCHDIL

402 РС в температурном диапазоне 300–1000 К со скоростью нагрева 5 К в минуту.

На зависимости $\Delta/l_0 = f(T)$ наблюдается излом, характеризующийся изменением КЛТР от $\approx 1,6 \times 10^{-5}$ до величины $\approx 2,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что обусловлено возрастанием роли вклада химического расширения при температурах выше 650 К, связанного с выделением из образцов слабосвязанного кислорода. КЛТР образцов в низкотемпературном (α_{LT}) и высокотемпературном (α_{HT}) интервалах приведены в таблице 2.

При оценке величин КЛТР видно, что замещение бария на стронций до 20 масс. % мало влияет на величину КЛТР полученных твердых растворов.

Таблица 2 – Энергетические характеристики процессов электропереноса (E_{σ}), (E_s), (E_m) в твердых растворах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ и величины их КЛТР (α)

x	E_{σ} , эВ	E_s , эВ	E_m , эВ	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	α_{LT} , $\text{K}^{-1} \times 10^{-5}$	α_{HT} , $\text{K}^{-1} \times 10^{-5}$
0,02	0,190	0,047	0,143	56,2	59,8	1,58	1,93
0,05	0,203	0,044	0,159	59,3	62,1	1,63	2,00
0,10	0,200	0,054	0,146	59,3	61,4	1,66	1,91
0,20	0,167	0,038	0,129	56,2	52,9	1,64	2,04

Подводя итоги, можно заключить, что параметры кристаллической структуры и электротранспортные характеристики твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$) проявляют интересные тенденции, указывающие на актуальность дальнейшего исследования замещения бария стронцием и рассмотрения их в качестве катодных материалов для ТОТЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Klyndyuk, A.I. $\text{YBa}(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A.I. Klyndyuk [etal.] // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. науч. трудов. – Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур». – 2020. – С. 171–174.

2. Klyndyuk, A.I. Crystal structure, thermal expansion, and electrical properties of layered oxides $\text{LnBa}(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) / A.I. Klyndyuk, E.A. Chizhova // Glass Physics and Chemistry. – 2014.– Vol. 40. – P. 124–128.

Студ. Р.С. Латыпов

Науч. рук. доц. Е.А. Чижова

(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

**ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ / Cu**

Разработка новых термоэлектрических материалов *p*-типа, необходимых для создания термоэлектродгенераторов, эффективно преобразующих теплоту, выделяющуюся в окружающую среду при работе промышленных предприятий, автотранспорта и т.д., в электроэнергию представляет собой научно значимую и практически важную задачу. Перспективной базой для разработки таких материалов является слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, поскольку он характеризуется высокими значениями удельной электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S), низкой теплопроводностью (λ) и устойчивостью к окислению кислородом воздуха при повышенных температурах. Создание композиционной керамики на базе слоистого кобальтита кальция является перспективным методом улучшения функциональных характеристик этого оксидного термоэлектрика [1]. Получить композиты на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ можно либо путем введения добавки второй фазы в синтезированный однофазный материал [2], либо использованием шихты состава, выходящего за пределы области гомогенности слоистого кобальтита кальция [1]. В качестве эффективного способа улучшения функциональных свойств керамики на основе слоистого кобальтита кальция в настоящее время рассматривают введение в нее микро- и наночастиц благородных металлов (серебро, золото) [3]. Такая модификация керамики приводит к образованию композиционных материалов, обладающих повышенной электропроводностью, и, соответственно, улучшенными термоэлектрическими характеристиками. Однако данный подход приводит к существенному удорожанию образующейся при этом керамики. В связи с этим интересным является выяснение возможности улучшения термоэлектрических свойств керамики на основе слоистого кобальтита кальция путем введения в нее частиц переходных металлов [4, 5], стоимость которых значительно ниже, чем благородных металлов.

В данной работе с целью разработки термоэлектрических материалов на основе слоистого кобальтита кальция с улучшенными характеристиками получена и исследована композиционная керамика, модифицированная частицами металлической меди.

Исходный слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ получали керамическим методом из CaCO_3 (ч.д.а.) и Co_3O_4 (ч.д.а.) при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. После обжига полученную керамику измельчали и подвергали повторному помолу, а затем к готовому кобальтиту кальция добавляли 3, 6, 9 мас. % порошка металлической меди. После помола и прессования образцы спекали на воздухе при температурах 1173 в течение 24 ч; 1273 К, 1373 К или 1473 К в течение 6 ч. Поскольку при 1199 К слоистый кобальтит кальция перитектоидно распадается [6], для восстановления ожидаемого в соответствии с диаграммой состояния [6] фазового состава керамики после спекания при температурах выше этой температуры ее дополнительно отжигали на воздухе при 1173 К в течение 71 ч. Образцы, содержавшие 9 мас.% Cu при температуре 1473 К получить не удалось, поскольку их температура плавления оказалась ниже температуры отжига.

Кажущаяся плотность керамики ($\rho_{\text{каж}}$), найденная по массе и геометрическим размерам образцов, варьировалась в пределах 3,03–4,52 г/см³ (таблица), увеличиваясь с ростом содержания в образцах металлической меди и, в целом, температуры спекания. При этом максимальная плотность наблюдалась для образцов, спеченных при 1373 К.

Таблица – Электротранспортные и термоэлектрические характеристики керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$ мас.% Cu, спеченной при различных температурах (T)

x	T, К	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\sigma_{1100\perp}$, См/см	$\sigma_{1100\parallel}$, См/см	$E_{A\perp}$, эВ	$E_{A\parallel}$, эВ	S_{1100} , мкВ/К	$P_{1100\perp}$, мкВт/(м·К ²)
3	1173	3,03	45,6	34,5	0,094	0,123	179	146
6		3,20	54,6	39,6	0,086	0,108	186	189
9		3,39	52,7	37,0	0,103	0,106	175	161
3	1273	3,81	82,2	73,0	0,098	0,114	202	335
6		4,14	41,1	35,8	0,095	0,108	188	145
9		4,26	53,1	55,3	0,096	0,111	175	163
3	1373	4,33	12,2	17,7	0,159	0,204	219	58,5
6		4,46	16,7	16,8	0,308	0,304	202	49,8
9		4,52	12,0	11,0	0,334	0,362	170	34,7
3	1473	3,48	55,1	44,1	0,145	0,204	200	220
6		3,51	62,2	62,2	0,106	0,107	197	241

Удельная электропроводность образцов, отожженных при 1173 К, 1273 К и 1473 К, измеренная на воздухе четырехконтактным методом перпендикулярно оси прессования была на 5–15 См/см выше, чем проводимость, измеренная параллельно оси прессования (таблица). С ростом температуры спекания наблюдалось уменьшение разницы в удельной электропроводности, измеренной в различных направлениях, вплоть до ее обращения для образцов, отожженных при 1373 К. При этом, как видно из рисунка, с ростом количества меди в образцах степень анизотропии уменьшается и для образцов, содержащих 9 мас.% меди удельная электропроводность практически не зависит от направления измерения.

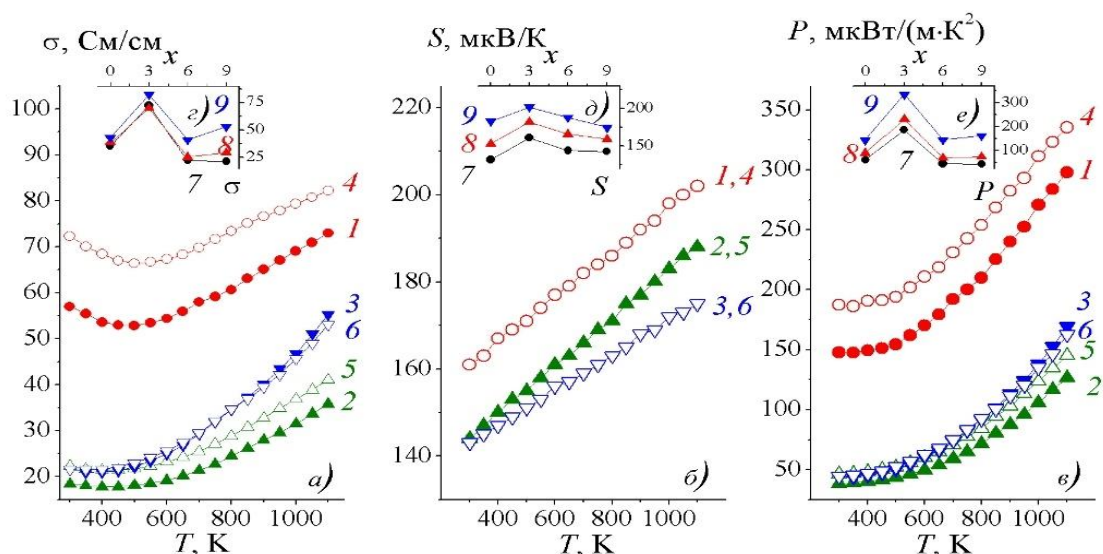


Рисунок – Температурные (а–в) и концентрационные (z–e) зависимости удельной электропроводности (σ) (а, z), коэффициента термо-ЭДС (S) (б, d) и фактора мощности (P) (в, e) спеченной керамики состава $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + x$ мас.% Cu , отожженной при 1273 К: $x = 3$ (1, 4), 6 (2, 5) и 9 (3, 6) в направлении параллельно (1–3) и перпендикулярно (4–6) оси прессования при температурах 300 К (7), 700 К (8) и 1100 К (9)

С ростом плотности образцов удельная электропроводность, как правило, повышалась (таблица). Наибольшие значения удельной электропроводности наблюдали для образцов, отожженных при 1273 К. Энергия активации электропроводности, измеренной перпендикулярно оси прессования, найденная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$, менялась в пределах 0,086–0,334 эВ и была наименьшей для керамики, спеченной при температуре 1273 К. Энергия активации проводимости, измеренной перпендикулярно оси прессования, была ниже таковой для измеренной в направлении, параллельном оси прессования. Значения коэффициента термо-ЭДС при 1100 К меня-

лись в пределах 170–219 мкВ/К, увеличиваясь с ростом температуры спекания и уменьшаясь с увеличением содержания меди в образцах. Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для керамики, содержащей 3 мас.% Cu, спеченной при температуре 1373 К. Наибольшее значение фактора мощности (P), рассчитанного по формуле $P = S^2 \cdot \sigma$, наблюдали для керамики, содержащей 3 мас.% меди и отожженной при 1273 К. При 1100 К он составил 335 мкВт/(м·К²), что в 3,4 раза выше фактора мощности немодифицированного Ca₃Co₄O_{9+δ}, получаемого обычным твердофазным способом [2], и несколько уступает таковому для композита Ca₃Co₄O_{9+δ} + 2 мас.% Cu, полученного методом горячего прессования [5].

Таким образом, полученные нами результаты указывают на возможность улучшения термоэлектрических свойств керамики на основе Ca₃Co₄O_{9+δ} путем модифицирования ее частицами меди с последующим двухстадийным спеканием.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.55).

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и свойства материалов на основе слоистых кобальтитов кальция и висмута / И.В. Мацукевич [и др.] // Журн. прикл. химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1117–1123.
2. Чижова, Е.А. Термоэлектрическая керамика на основе слоистого кобальтита кальция с добавками оксидов тяжелых и переходных металлов / Е.А. Чижова [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2019. – № 9. – С. 13–17.
3. Enhancement of Mechanical and Thermoelectric Properties of Ca₃Co₄O₉ by Ag Addition / F. Kahraman [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35, № 14. – P. 3835–3841.
4. Redox-Promoted Tailoring of the High-Temperature Electrical Performance in Ca₃Co₄O₉ Thermoelectric Materials by Metallic Cobalt Addition / Constantinescu G. [et al.] // Materials. – 2020. – V. 13. – P. 1060.
5. Влияние добавки меди на термоэлектрические свойства слоистого кобальтита кальция, полученного горячим прессованием / А.И. Клындюк [и др.] // Неорган. матер. – 2020. – Т. 56, № 11. – С. 1263–1270.
6. Woermann, E. Phase Equilibria in the system CaO–cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. Vol. 32. P. 1455–1459.

АКТИВНОСТЬ ВОДЫ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОЛБАС

Колбасное изделие – формованный пищевой продукт из рубленого мяса, фарша, шпика, мясных субпродуктов, обработанный механическим и физико-химическим способами с добавлением некоторых других пищевых продуктов. Механическая обработка заключается в удалении из исходного сырья несъедобных, малопитательных частей и его измельчении. К физико-химической обработке относятся посол, созревание, сушка, обжарка, варка, копчение. Улучшения вкусовых достоинств колбасных изделий достигают добавлением в них сахара, специй, пряностей (перцы, мускатный орех, фисташка, чеснок и другие).

Также для улучшения запаха и вкуса продукта широко применяются комплексные пищевые добавки – смесь пищевых добавок и (или) пищевого сырья и (или) ароматизаторов, в которых как минимум одна из пищевых добавок, входящая в состав комплексной пищевой добавки, должна оказывать в конечной пищевой продукции функциональное действие [1, 2]. Колбасные изделия подвержены микробиологической порче из-за высокого содержания в них влаги. Из всех известных способов борьбы с микробиологической порчей наиболее легко применимым, быстро осуществимым, не требующим специального оборудования и/или изменения технологического процесса, считается использование пищевых добавок, которые обладают не только свойствами консервантов, но и способны связывать свободную влагу, необходимую для развития микроорганизмов. Индикатором свободной влаги в продукте является величина активности воды. Активность воды – важный показатель при разработке технологических процессов и производстве продукции общественного питания, а также обеспечения значения высокого качества и увеличения сроков хранения пищевых продуктов. При его понижении уменьшается возможность использования влаги для метаболизма микроорганизмов. Показатель активности воды, в отличие от массовой доли влаги, для пищевых добавок не регламентируется ТНПА [2], но он может повлиять на стабильность данных продуктов при хранении [3]. Таким образом, целью работы являлось исследование величины активности воды и массовой

доли влаги комплексных пищевых добавок, применяемых при изготовлении колбасных изделий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: выбрать среди комплексных пищевых добавок, применяемых для изготовления колбасных изделий, образцы разного состава; выбрать метод определения активности воды и массовой доли влаги в объектах исследований; определить количественное значение активности воды и массовую долю влаги объектов исследований.

Объектами исследований были 7 образцов комплексных пищевых добавок, любезно предоставленных нам специалистами производственной лаборатории ОАО «Минский мяскокомбинат» (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика объектов исследований

Наименование комплексной пищевой добавки	Состав
Гроссбел ПД «KashankaVI»	Приправы: тмин, чили, перец черный, душистый перец, майоран, мускатный орех; овощи сушеные: лук, чеснок
Арома Бел ПД «Премикс 13БС»	Агент влагоудерживающий E450, регулятор кислотности E451 (15,23%), эмульгатор E471, стабилизаторы (E412, E410, E415), глюкоза, усилитель вкуса и аромата E621 (2,5%), антиокислители (E316 (2,2%), E330), полисахариды, эфирные масла и олеорезины натуральных пряностей.
Гроссбел ПД «РТ Pechony»	Смесь специй (лук) и концентраты специй (лук, перец чёрный), усилитель вкуса и аромата E621 (14%), E635(1,5%); глюкоза, соль, ароматизатор (говядина), содержит диоксид серы.
Гроссбел ПД «Fresh Vi»	Регулятор кислотности: E262i (ацетат натрия) (35%), E331ii (цитрат натрия однозамещённый) (45%), антиокислитель E301 (аскорбат натрия)(10%), поваренная соль.
«Деревенская»	Специи: черный перец, чеснок, кориандр, тмин, белый перец, гвоздика; декстроза, усилитель вкуса и аромата: E621 глутамат натрия 1-замещённый, сироп глюкозы, соль, антиокислители: E301 аскорбат натрия, консервант: E252 нитрат калия, экстракты специй: перец, перец чили
«Проарома декор»	Смесь натуральных приправ(80,0%) (сельдерей, лук, морковь, паприка, петрушка), декстроза
Смаковита ПД «Деревенская»	Смесь натуральных приправ(80,0%) (сельдерей, лук, морковь, паприка, петрушка), декстроза

Метод измерения активности воды – фиксация «точки росы» на зеркальном датчике прибора «Rorometer RM-10» фирмы NAGY Messsystem GmbH. Определение влажности проводили на анализаторе влажности RADWAG.

Результаты исследований приведены в таблице 2 и свидетельствуют о том, что исследованные нами образцы комплексных

пищевых добавок обладают низкими значениями активности (не выше 0,35) и различаются между собой по этому показателю на сотые доли. Исключение составляет комплексная пищевая добавка «Украинская», значение активности воды которой самое низкое и составляет 0,267.

Таблица 2 – Результаты исследований величины показателя активности воды и массовой доли влаги в объектах исследований

Наименование комплексной пищевой добавки	Величина активности воды	Массовая доля влаги, %
Комплексные пищевые добавки из смеси пряностей, специй и приправ		
Гроссбел ПД «Kashanka VI»	0,352	10,04
«Проарома декор»	0,329	6,47
Комплексные пищевые добавки из смеси химических веществ		
Арома Бел ПД «Премикс 13БС»	0,336	2,90
Гроссбел ПД «РТ Pechony»	0,314	4,26
Гроссбел ПД «Fresh Vi»	0,303	7,79
«Деревенская»	0,351	6,32
Смаковита ПД «Деревенская»	0,267	10,56

Сравнение величин влажности исследованных образцов комплексных пищевых добавок показало значительные колебания: от 2,9 % в до 10,6 %. Это может быть связано как с особенностями состава объектов исследований, так и с погрешностью прибора, используемого для определения влажности.

Таким образом, величина активности воды и массовая доля влаги исследованных комплексных пищевых добавок указывают на стабильность этих продуктов при хранении и высокую устойчивость к микробной порче.

Применение комплексных пищевых добавок в производстве колбасных изделий не окажет отрицательного эффекта на качество и безопасность конечного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колбасное изделие [Электронный ресурс]: Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BB%D0%B1%D0%B0%D1%81%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%B8%D0%B7%D0%B4%D0%B5%D0%BB%D0%B8%D0%B5 – Дата доступа: 18.04.2021.

2. ТР ТС 029/2012 Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств. – Принят Решением ЕЭК от 20 июля 2012 года № 58. – 308 с.

3. Активность воды [Электронный ресурс]: Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BA%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C_%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D1%8B – Дата доступа: 18.04.2021.

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЗЕРНОВОГО ДИСТИЛЛЯТА НЕПРЕРЫВНЫМ СПОСОБОМ В СОСТАВЕ БРАГОРЕКТИФИКАЦИОННОЙ УСТАНОВКИ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ЦЕХА ОАО «МИНСК КРИСТАЛЛ»

Возросшие в последнее время требования к качеству крепкой алкогольной продукции требуют дальнейшего усовершенствования процессов очистки ректификованного спирта, дистиллятов и полупродуктов спиртового производства, комбинирования ректификации с другими физико-химическими методами очистки растворов, разработки новых технологических приёмов.

На мировых рынках высок спрос на напитки, выработанные на основе дистиллятов из зернового сырья, обладающих разнообразной вкусовой и ароматической гаммой, востребован также высококачественный этиловый спирт для изготовления элитных водок, поэтому задача разработки технических и технологических решений, позволяющих одновременно вырабатывать спиртовые дистилляты и ректifikаты в системе брагоректификации при повышении качества целевых продуктов, представляется важной и актуальной.

Объектами исследования являлись составляющие брагоректификационных установок (колонное и теплообменное оборудование), а также целевые продукты спиртового производства: этиловый ректификованный спирт из пищевого сырья и зерновой дистиллят. Эффективность процессов оценивалась по степени очистки целевого продукта. Для определения примесного состава целевых продуктов применялся метод газовой хроматографии (с пламенно-ионизационным детектором) [1-2], органолептические показатели этанола определялись газоаналитическим способом (по методологии «электронный нос») и дегустационной комиссией бальным и описательными способами.

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рисунке.

В ходе эксперимента дистиллят как самостоятельный продукт отводился через расходомер 19 из сборника 14 и (или) из теплообменников 2–5, рекуперативного теплообменника, смешиваясь в различных соотношениях. Отобранный дистиллят направлялся в холодильник 13 и далее в спиртоприёмное отделение. Для предотвращения попадания твёрдых частиц бражки и сажки в готовый продукт на линии

отбора дистиллята был установлен фильтр 16. Оставшаяся часть бражного дистиллята отводилась на питательную тарелку эшюрационной колонны и далее использовалась для получения спирта этилового ректифицированного. Содержание головных примесных соединений в зерновом дистилляте регулировалось отбором фракции из конденсатора 5 (ротаметр 17), концентрация этилового спирта – количеством фракции из водяной секции брагоподогревателя 4, возвращаемой на орошение бражной колонны 1 (ротаметр 18). Эффективность процесса оценивалась по органолептической оценке зернового дистиллята, получаемого при различных технологических режимах работы установки. Основные параметры процесса фиксировались через 3 часа после вывода установки на рабочий режим. Газохроматографические анализы бражки, бражного дистиллята, ректифицированного спирта и барды выполнялись по стандартным методикам [3,4].

Дальнейшие исследования связаны с разработкой сравнительных методик оценки качества дистиллятов. Объектами исследования являлись дистилляты зерновые, полученные одно- или многократной перегонкой сброженного зернового сула из зерна злаковых культур в производственном цехе № 8 ОАО «МИНСК КРИСТАЛЛ» – управляющей компании холдинга «МИНСК КРИСТАЛЛ ГРУПП». Отобранные образцы, выработанные при различных режимах эксплуатации брагоректификационной установки производственного цеха № 8, были проанализированы гостированными способами, а также сенсорным профильным и газоаналитическим методами. За образец сравнения принимался образец зернового дистиллята, отобранный с брагоректификационной установки на филиале «Бродницкий спиртзавод» ОАО «Брестского ликероводочного завода «Белалко». Отраженные в нормативной документации анализы осуществлялись в производственной лаборатории ОАО «МИНСК КРИСТАЛЛ»: – определение объемной доли этилового спирта (ГОСТ 3639); – определение массовой концентрации фурфурола (ГОСТ 32930); – определение объемной доли метилового спирта, массовой концентрации уксусного альдегида, сивушного масла, сложных эфиров (СТБ ГОСТ Р 51698); – определение органолептических показателей (ГОСТ 5964). Дистиллят анализировался по ГОСТ 51698 два раза в условиях повторяемости в соответствии с требованиями СТБ ИСО 5725–1. 2.5.

В качестве оцениваемого продукта выбрана партия зернового дистиллята с производственного цеха №8 ОАО «МИНСК КРИСТАЛЛ» – управляющей компании холдинга «МИНСК КРИСТАЛЛ ГРУПП», а в качестве базового – ОАО «Брестский ликеро-водочный завод «Белалко».

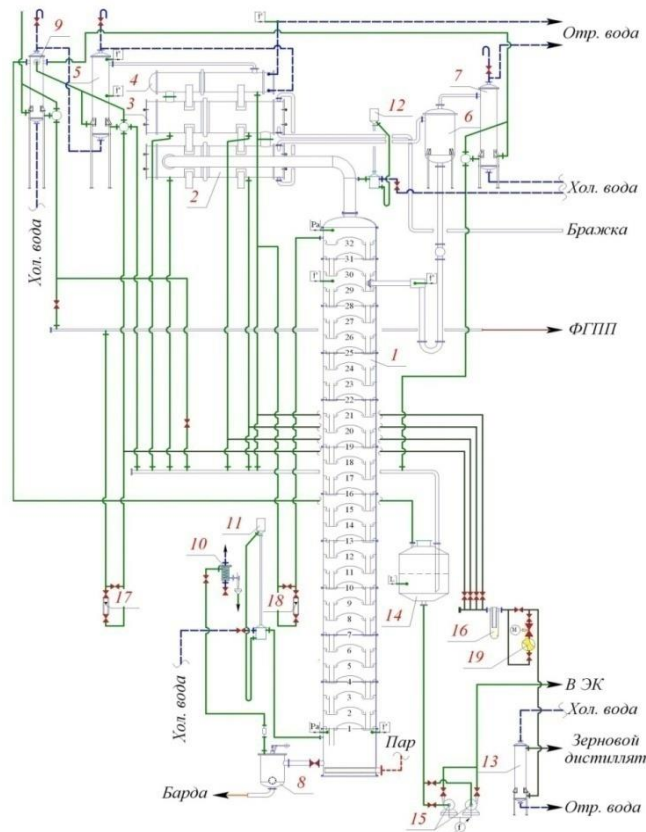


Рисунок 1 – Принципиальная схема экспериментальной установки

Для оценки качества зернового дистиллята были выбраны следующие показатели: объемная доля этилового спирта, % (P_1); массовая концентрация сложных эфиров в пересчете на безводный спирт, мг/дм³ (P_2); массовая концентрация альдегидов в пересчете на безводный спирт, мг/дм³ (P_3); массовая концентрация сивушного масла в пересчете на безводный спирт, мг/дм³ (P_4); объемная доля метилового спирта, %, (P_5).

При использовании дифференциального метода определяли относительные значения показателей качества продукта q_i по формулам:

$$q_i = \frac{P_i}{P_{i6}}, \quad (1);$$

$$q_i = \frac{P_{i6}}{P_i}, \quad (2)$$

где P_i – значение i -того показателя оцениваемого продукта; P_{i6} – базовое значение i -того показателя базового продукта; i – число единичных показателей продукта, которые выбирали для оценки уровня качества продукта.

Перечень показателей сравниваемых продуктов приведен в таблице.

Таблица – Перечень показателей сравниваемых продуктов

Показатели продукта	Единицы измерения	Оцениваемый показатель		Относительные значения показателей, q_i
		Оцениваемый продукт, P_i	Базовый продукт, P_{i6}	
объемная доля этилового спирта	%	66,4	63,6	1,04
массовая концентрация сложных эфиров в пересчете на безводный спирт	мг/дм ³	24,1	41,2	1,71
массовая концентрация альдегидов в пересчете на безводный спирт	мг/дм ³	35,64	35,74	1,00
массовая концентрация сивушного масла в пересчете на безводный спирт	мг/дм ³	2320	2560	1,10
объемная доля метилового спирта	%	0,0039	0,0057	1,50

Полученные результаты расчетов свидетельствует, что оцениваемый образец зернового дистиллята с производственного цеха №8 ОАО «МИНСК КРИСТАЛЛ» –управляющей компании холдинга «МИНСК КРИСТАЛЛ ГРУПП», обладает лучшими показателями качества, чем образец из ОАО «Брестский ликеро-водочный завод «Белалко». Это обусловлено такими характеристиками, как объемная доля этилового спирта, массовая концентрация сложных эфиров в пересчете на безводный спирт, массовая концентрация альдегидов в пересчете на безводный спирт, массовая концентрация сивушного масла в пересчете на безводный спирт.

Реализация разработанного технологического процесса получения зернового дистиллята непрерывным способом в составе БРУ ПЦ № 8 (г.п. Уречье), расположенного в Минской обл., г.п. Уречье, ул. Заводская 1, в соответствии с Актом о внедрении результатов НИР, ОТР от 29.12.2020г. №1, позволило увеличить годовую производственную мощность по зерновому дистилляту, полученному непрерывным способом до 30,0 тыс. дал б.с. в год.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поляков В.А., Абрамова И.М. Решение проблемы идентификации этилового спирта различного происхождения в целях совершенствования контроля безопасности и качества ликероводочной

продукции // Техника и технология пищевых производств. – 2012. – № 3. – С. 1–9.

2. Муратшин А.М., Галкин Е.Г., Нигматуллин А.Т. Определение происхождения этилового спирта методом хромато-масс-спектрометрии [Электронный ресурс]: http://fromserge.narod.ru/metod_khromato-mass-spektrometrii.pdf(дата обращения 05.12.2020).

3. Никитина С. Ю., Рудаков О.Б., Григорьев А.М. Применение хромато-массспектрометрии для идентификации микропримесей в побочных фракциях ректифицированного спирта из мелассы// Производство спирта и ликёроводочных изделий. – 2013. – № 4. – С. 38 – 41.

4. Collins T.S., Zweigenbaum J., Ebeler S.E. Profiling of nonvolatiles in whiskeys using ultra high pressure liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UHPLC–QTOF).

УДК 665.333.4:665.328

Студ. А.А. Невар

Науч. рук. доц. А.Н. Никитенко

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

ФОРМИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК К ПИЩЕ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Формирование характеристик БАД на основе растительных масел необходимо в первую очередь для осуществления производства продукции и последующей государственной регистрацией, а также для подтверждения соответствия и контроля качества биологически активных добавок. Известно, что масла являются неотъемлемым источником ненасыщенных жирных кислот семейства омега-3 и омега-6, которые необходимы в рационе питания человека.

Целью данной работы является обзор биологически активных свойств ненасыщенных жирных кислот растительных масел для определения характеристик при разработке нормативной документации.

Объектами исследования были масла льна и рыжика, а также купажи на их основе. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: изучить свойства омега-3 и омега-6 кислот, определить величины суточного потребления для организма человека, а также установить основные показатели качества масел.

На сегодняшний день известно 11 омега-3-полиненасыщенных жирных кислот, 3 из них являются незаменимыми для организма человека. Остальные 8 содержатся в продуктах питания и могут оказы-

вать биологическое действие. Среди омега-3-ПНЖК выделяют альфа-линоленовую кислоту (АЛК). Главное достоинство, которой состоит в том, что из неё человеческий организм способен синтезировать две другие омега-3-полиненасыщенные жирные кислоты: эйкозапентаеновую (ЭПК) и докозагексаеновую (ДГК). Эффективность переработки АЛК крайне невысока: в среднем всего около 5 % АЛК превращается в ЭПК и 0,5 % – в ДГК. Доказано, что ЭПК и ДГК придают омега-3-полиненасыщенным жирным кислотам полезные для здоровья свойства.

Источники омега-6 весьма обширны и включают: растительные масла – пальмовое, соевое, рапсовое, подсолнечное, чёрной смородины, соевое, авокадо, конопляное, кукурузное, хлопковое и сафлоровое; мясо птицы, яйца, злаки и хлеб, орехи кешью и др. Омега-6 обеспечивает здоровье коже человека и снижает уровень холестерина, улучшает свёртываемость крови, снимает воспаления, ослабляет боль.

Источником омега-3 является, прежде всего, морская рыба. Больше всего омега-3 содержит жирная и полужирная рыба (скумбрия, сардина, лосось, тунец и др.). Из растений наибольшее содержание омега-3 обнаружено в льняном, кунжутном, рыжиковом семени и в грецких орехах. Омега-3 также присутствует в фасоли, цветной капусте, шпинате, брокколи. Основная польза омега-3 жирных кислот заключена в их способности укреплять структуру клеточных мембран. Попадая внутрь организма, кислоты улучшают клеточную деятельность, что естественным образом влияет на нормальное функционирование всех органов и систем организма.

Достаточное количество в организме омега-3 жирных кислот необходимо для следующих результатов: улучшения работы мозга и ЖКТ; нормализации эмоционального и психологического состояния человека; ослабления болевых ощущений и воспаления при артрозе и ревматизме; улучшения половой функции у мужчин; понижения уровня холестерина; нормализации работы нервной системы; укрепления иммунитета и выравнивания гормонального фона; повышения способности организма к регенерации, быстрому заживлению ран и повреждений внутренних органов; повышения тонуса и эластичности кожи, укрепления ногтей и волосных луковиц; снижения вероятности развития онкологических заболеваний.

Современные исследования раскрывают всё новые аспекты благотворного влияния омега-3-ПНЖК на здоровье человека: исследование университета Фудань подтвердило, что омега-3-ПНЖК поддерживают сердечно-сосудистую систему и снижают риски для здоровья в районах с высоким уровнем загрязнения воздуха; врачи из больницы

университета Цзянсу выяснили, что комбинация омега-3-ПНЖК со стиролами может исправлять нарушения метаболизма глюкозы и тем самым помогает бороться с сахарным диабетом; Сотрудники Орхусского университета в Дании обнаружили, что омега-3-ПНЖК могут оказывать помощь в борьбе с бесплодием и др.

Величина суточного потребления для взрослых в составе специализированных пищевых продуктах и БАД к пище согласно Единым санитарно-эпидемиологическим и гигиеническим требованиям безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов составляет: омега-3 – 2 г в сутки; эйкозапентаеновая кислота (ЭПК) – 600 мг в сутки; докозагексаеновая (ДГК) кислота – 700 мг в сутки; α -линоленовая – 700 мг в сутки; омега-6 – 10 г в сутки.

Несмотря на то, что омега-3 кислоты в большем соотношении содержатся в рыбьем жире, биологически активные добавки на основе растительных масел обладают некоторыми преимуществами, поскольку растительные масла могут служить матрицей для введения многих биологически активных веществ. Например, на сегодняшний день широко используются БАД на основе льняного масла с добавлением таких веществ, как коэнзим Q10, бета-каротин, селен, витамин E, лютеин, витамины D₃ и E.

Государственная политика контроля за качеством биологически активных добавок в Республике Беларусь направлена, в первую очередь, на обеспечение их безопасности. БАД на основе растительных масел и масляных экстрактов в настоящее время активно продвигаются на рынок РБ. Реализация этой политики законодательно осуществляется с одной стороны обязательной регистрацией продукции, с другой – комплексом мер по защите прав потребителей от недобросовестности изготовителей и продавцов.

Широкое применение БАД на основе растительных масел, специфичность состава и свойств, лабильность масел с течением времени требует строгой регламентации и оценки показателей их качества, обязательное установление сроков годности и контроль условий хранения.

Для определения качества растительных масел определяли следующие органолептические показатели: цвет, запах, вкус, прозрачность по ГОСТ 18848; физико-химических – плотность, показатель преломления (ГОСТ 5482, ГОСТ ISO 6320), pH, число омыления по ГОСТ 5478, йодное число – ГОСТ ISO 3961, массовой доли мыла, кислотное (ГОСТ 31933), перекисное число (ГОСТ 26593). В перечень исследуемых показателей также входят содержание омега-3 и омега-6, показатели безопасности: бензапирен, токсичные элементы (свинец,

мышьяк, кадмий, ртуть), радионуклиды (цезий-137, стронций-90), микробиологические показатели (КМАФАнМ, кишечная палочка, E.coli, плесени и дрожжи, B.cereus).

Проведенные исследования составленных купажей растительных масел показали, что по показателям качества (вкус, цвет, запах, показатель преломления, плотность, число омыления, перекисное и кислотное числа) купажи растительных масел на основе кукурузы соответствовали разработанным требованиям. Таким образом, в ходе работы были определены и изучены полезные свойства растительных масел и БАД на их основе, требования к качеству и безопасности БАД на основе растительных масел для разработки ТНПА.

УДК 504.75

Магистрант Э.М. Эминов
Науч. рук. доц. В.С Волобуев

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В ГОРОДСКОЙ ЧАСТИ ВИЛЕЙСКО-МИНСКОЙ ВОДНОЙ СИСТЕМЫ

Введение. Вода жизненно необходима человеку и оказывает влияние на его здоровье и это неудивительно т. к. человек почти на 70 % состоит из воды. С помощью воды из организма выводятся вредные вещества, осуществляются физико-химические реакции, связанные с обменом веществ, испаряясь с поверхности кожи, вода участвует в терморегуляции. Поэтому оценка состояния, мониторинг и исследование состояния водных ресурсов в Республике Беларусь в настоящее время приобретает особую актуальность [1]. Необходимо уделить внимание загрязнению пластиковым мусором. На протяжении последних десятилетий, ввиду появления и широкого использования новых искусственных (неприродных) материалов и пластмасс наблюдается серьезное антропогенное воздействие на различные реки, озера и другие водные источники и ресурсы страны. Особое внимание привлекает проблема загрязнения микрочастицами таких материалов, в виду их широкого распространения не только в промышленно-хозяйственных зонах, но и в природных водных источниках. Микропластиком называют крошечные кусочки пластика, от 5 мм до 1 нм в каждом измерении, в основном из полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и т.д [2].

Целью этой работы является количественное определение микропластика и определение его состава.

Описание найденных полимеров. Полиэтилен. Полиэтилен широко используется во всем мире каждый год. Из него производят пакеты, одноразовую посуду и т.д. При попадании в окружающую среду, он засоряют окружающую среду, загрязняют реки, озера и океаны. Учитывая повсеместное использование полиэтилена, неэффективная его утилизация представляет собой серьезную угрозу для многочисленных экосистем. В водной среде под воздействием различных факторов полиэтилен может распадаться на мелкие частицы от 5 мм, называемые микропластиком.

Полипропилен – термопластичный полимерпропилена. Применяется в автомобильной промышленности (оборудование, бамперы), при изготовлении игрушек, в пищевой промышленности, в основном при производстве упаковок. Сегодня наиболее популярным является монтаж систем водоснабжения или отопления на основе полипропиленовых труб. В тоже время, системы водоснабжения на основе полипропиленовых труб может стать источником нового вида загрязнения воды – загрязнения микропластиком. Нейлон – прочное волокно на основе полиамида. Это первый синтетический полимер, который по некоторым свойствам превосходит металлы. Нейлоновые, акриловые и другие синтетические волокна – это формы пластика, составляющие 60 % материала, из которого сшита одежда.

Эти волокна способствуют незаметному, но повсеместному загрязнению океана пластиком. Он вымывается при стирке. Крошечные волокна длиной менее 5 миллиметров в конечном итоге достигают океана. Там они усиливают загрязнение микропластиком, который накапливается в пищевой цепи и поглощается морскими животными и даже людьми.

Полиметилметакрилат (органическое стекло) – синтетический виниловый полимер метилметакрилата, термопластичный прозрачный пластик. Органическое стекло или полиметилметакрилат нашел широкое применение в строительстве, производстве, медицине и других областях, благодаря ряду преимуществ, по сравнению с классическими светопрозрачными материалами [3]. Полиметилметакрилат содержится в косметических средствах, таких как помада и тональные крема. Полиметилметакрилат попадает в природные воды путем сброса бытовых сточных вод.

При попадании на кожу или внутрь организма, ПММА может вызывать различные аллергические реакции и ослабить иммунитет.

Большая часть микропластика попадает в воду в качестве вторичного микропластика, который возникает вследствие механического износа, (например, шин), распада крупных фрагментов пластика из-

за влияния различных биотических и абиотических факторов окружающей среды, таких как солнечное излучение, наличие растворенного в воде кислорода, температуры, движения водных масс, жизнедеятельности микроорганизмов и т.д.

Экспериментальная часть. Для определения количественного содержания частиц микропластика в отобранных пробах из реки Свислочь отобрано и отфильтровано 40 дм³ воды. Отбор проб был в следующих местах:

- 1) водохранилище Дрозды (начало города);
- 2) центр города;
- 3) микрорайон Шабаны (конец города).

После этого было произведено фильтрование 40 дм³ воды. Для фильтрования использовался специальный однослойный фильтр на 100 мкм. После проведения данной части анализа, образцы были обработаны на определение точного содержания частиц микропластика и синтетических волокон на кафедре ФХМСП «Белорусского государственного технологического университета». Использовался метод оптической микроскопии с использованием микроскопа МБС – 10. Полученные результаты представлены в таблице 1 [4].

Таблица 1 – Содержания частиц микропластика и микроволокон в воде реки Свислочь на 1дм³

Место отбора	Количество синтетических микрочастиц	Количество синтетических микроволокон
водохранилище Дрозды	0,68	0,58
р. Свислочь (центр города)	1,63	0,98
Микрорайон Шабаны (конец города)	2,2	1,88

Из таблицы 1 видно, что по мере прохождения реки Свислочь через Минск количество микрочастиц и микроволокон увеличивается, что может быть обусловлено их занесением через сбросы сточных вод и вторичным микропластиком.

Для проведения качественного анализа, образцы были переданы в Центр физико-химических методов исследования БГТУ на ИК-спектроскопию которая позволяет идентифицировать исследуемый полимер путем сравнения соответствующих спектров (заборного образца с эталонным). Спектр полиметилметакрилата представлен на рисунке 1.

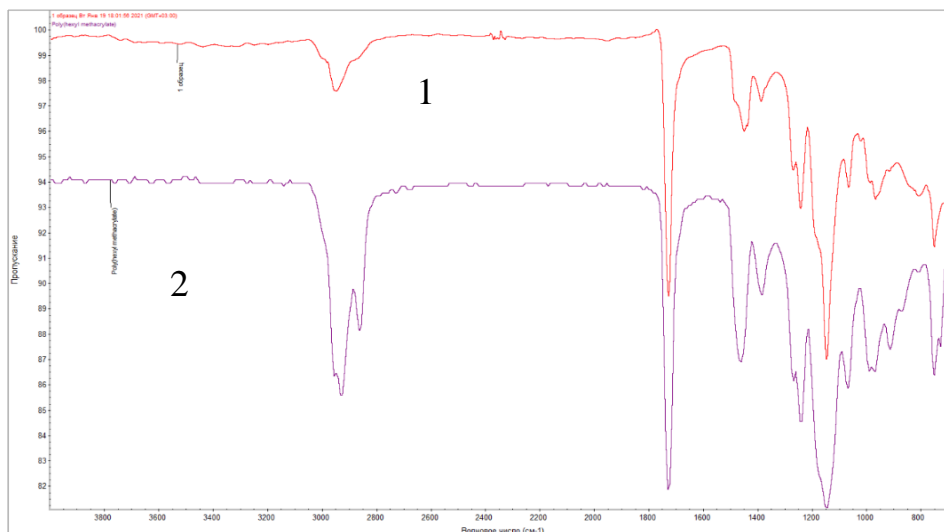


Рисунок 1 – Сравнение ИК-спектра ПММА со спектром образца

Из рисунка 1 видно, что полученный спектр образца представлен под №1, эталонный спектр представлен под №2. Спектр образца №1 совпадает с полученным спектром образца исследуемого материала №2, что свидетельствует о присутствии ПММА в образце. Спектр полиэтилена представлен на рисунке 2.

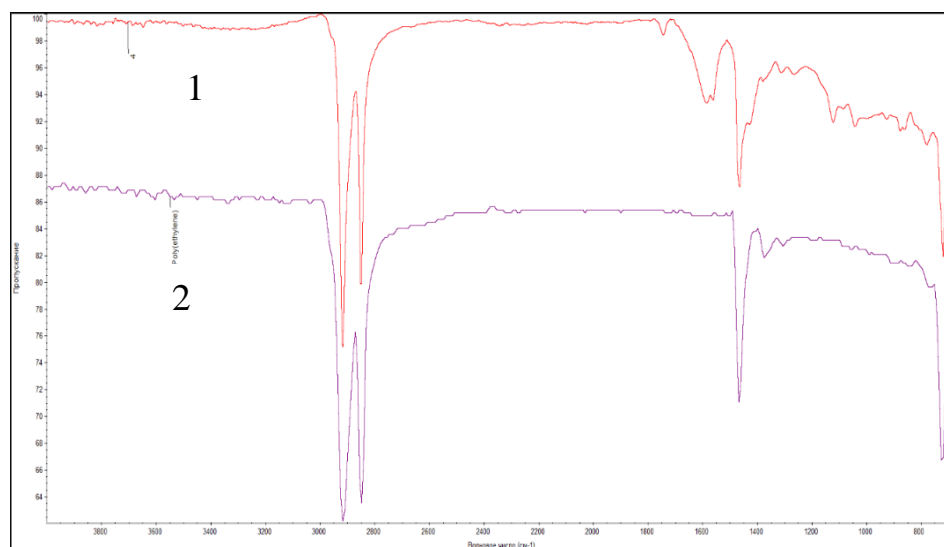


Рисунок 2 – Сравнение ИК-спектра полиэтилена со спектром образца

Из рисунка 1 видно, что полученный спектр образца представлен под №1, эталонный спектр представлен под №2. Спектр образца №1 совпадает с полученным спектром образца исследуемого материала №2, что свидетельствует о присутствии полиэтилена в образце. Спектр полипропилена представлен на рисунке 3.

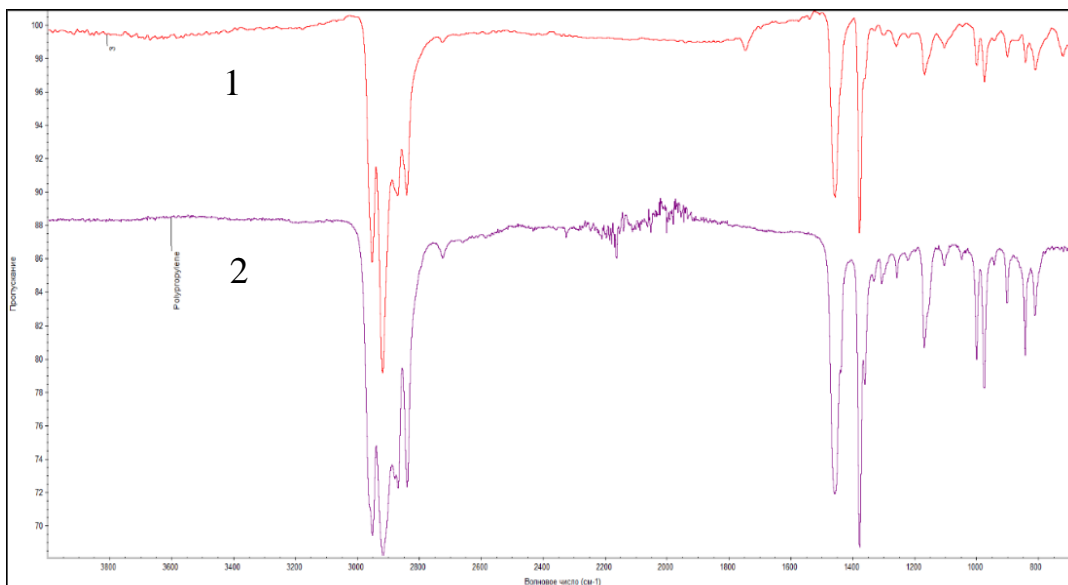


Рисунок 3 – Сравнение ИК-спектра полипропилена со спектром образца

Из рисунка 1 видно, что полученный спектр образца представлен под №1, эталонный спектр представлен под №2. Спектр образца №1 совпадает с полученным спектром образца исследуемого материала №2, что свидетельствует о присутствии полипропилена в образце. Спектр нейлона представлен на рисунке 4.

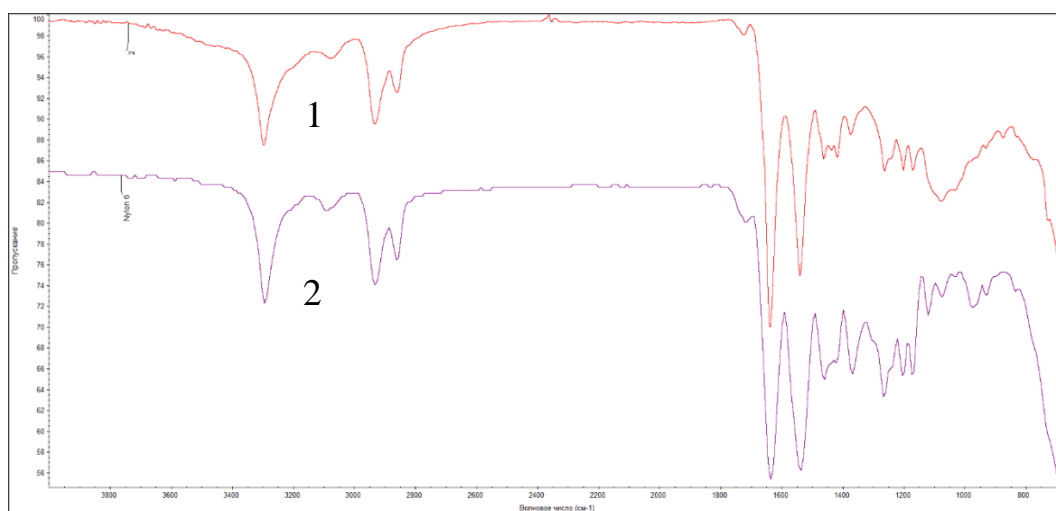


Рисунок 4 – Сравнение ИК-спектра нейлона со спектром образца

Из рисунка 1 видно, что полученный спектр образца представлен под №1, эталонный спектр представлен под №2. Спектр образца №1 совпадает с полученным спектром образца исследуемого материала №2, что свидетельствует о присутствии нейлона в образце.

Заключение. Был произведен отбор микрочастиц в Вилейско-минской водной системе. По результатам количественного анализа было установлено, что по мере протекания реки Свислочь через Минск, количество частиц микропластика возросло в 3,24 и волокон

так же в 3,24 раза. При помощи ИК-спектроскопии доказано наличие ПММА, полиэтилена, полипропилена и нейлона возможно, что есть и другие полимеры, но пока на данный момент удалось зарегистрировать только эти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казмирук, В.Д., Казмирук Т.Н. 2017. Микропластик в донных отложениях: методы определения. Вода: химия и экология. 1: 87-92.
2. Эминов Э.М, Волобуев В.С. Микропластик в городской части реки Свислочь // Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения 2021 – С. – 353-354.
3. Эминов Э.М, Волобуев В.С. Полиметилметакрилат в водах Вилейско-минской водной системы // Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения 2021 – С. – 285-286.
4. Толкач Г.В, Токарчук С.М, Жук А.Л. Методика изучения содержания частиц микропластика в водных объектах города Бреста [Электронный ресурс] – 2019 – Режим доступа: <https://www.arcgis.com/apps/Cascade/index.html?appid=154c564fa3cc40689b805a49f6030c0a>. Дата доступа: 08.04.2021.

УДК 665.333.4

Студ. А.В. Фещенко

Науч. рук. доц. А.Н. Никитенко

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СОСТАВ БАД НА ОСНОВЕ РЫБЬЕГО ЖИРА

Рыбий жир – животный жир, получаемый из различных видов рыб. Представляет собой сочетание жирных кислот и примесей, а именно витаминов и минеральных комплексов. Получают его в основном из печени жирных рыб: трески, макруруса, путассу, пикши. Натуральный продукт рыбий жир популярен благодаря множеству полезных свойств. Поэтому его используют в пищевых и косметических целях, а также для улучшения работы внутренних органов и лечения широкого спектра заболеваний.

БАД на основе рыбьего жира традиционно пользуются большой популярностью среди потребителей различных групп, поэтому, целью данной работы было изучить биологическую эффективность рыбьего жира с целью разработки требований к БАД на его основе.

Одна из главных особенностей рыбьего жира заключается в том, что в его состав входят полиненасыщенные жирные кислоты: омега-3 и омега-6.

Полезность кислот невозможно переоценить: омега-3 улучшает работу сердечно-сосудистой системы, укрепляет иммунитет, стабилизирует эмоциональное состояние и благоприятно влияет на состояние кожи, а омега-6 оказывают благоприятное воздействие на организм при гипертонии, артритах и поражении периферических нервов [1].

Для оценки биологической эффективности рыбьего жира важно изучить жирнокислотный состав категорий рыбьего жира и жира печени рыб, представленный далее, в % от общего содержания жирных кислот (НО – не обнаружено, определено на уровне $\leq 0,05\%$; НП – данные отсутствуют).

Таблица – Жирнокислотный состав рыб и печени трески

Жирные кислоты	Анчоусы	Тунец	Криль	Менхэден	Лосось		Печень трески
					Дикая рыба	Продукция аквакультуры	
1	2	3	4	5	6	7	8
Пальмитиновая кислота (C15:0)	13,0-22,0	14,0-24,0	17,0-24,6	18,0-20,0	10,0-16,0	6,5-12,0	7,0-14,0
Стеариновая кислота (C18:0)	1,0-7,0	НО-7,5	НП	2,5-4,0	2,0-5,0	2,0-5,0	1,0-4,0
Омега - 3							
Линоленовая кислота (C18:3)	НО-7,0	НО-2,0	0,1-4,7	НО-2,0	НО-2,0	3,0-6,0	НО-2,0
Стеариновая кислота (C18:4)	НО-5,0	НО-2,0	1,0-8,1	1,5-3,0	1,0-4,0	0,5-1,5	0,5-4,5
Эйкозапентаеновая кислота (C20:5)	5,0-26,0	2,5-9,0	14,3-28,0	12,5-19,0	6,5-11,5	2,0-6,0	7,0-16,0
Генэйкозапентаеновая кислота (C21:5)	НО-4,0	НО-1,0	НП	0,5-1,0	НО-4,0	НП	НО-1,5

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
Докозагексаеновая кислота (C22:5)	НО-4,0	НО-3,0	НО-0,7	2,0-3,0	1,5-3,0	1,0-2,5	0,5-3,0
Докозагексаеновая кислота (C22:6)	4,0-26,5	21,0-42,5	7,1-15,7	5,0-11,5	6,0-14,0	3,0-10,0	6,0-18,0
Омега - 6							
Линолевая кислота (C18:2)	НО-3,5	НО-3,0	НО-3,0	2,0-3,5	1,5-2,5	8,0-15,0	0,5-3,0
Гамма-линоленовая кислота (C18:3)	НО-5,0	НО-4,0	НП	НО-2,5	НО-2,0	НО-0,5	НП
Арахидоновая кислота (C20:4)	НО-2,5	НО-3,0	НП	НО-2,0	0,5-2,5	НО-1,2	НО-1,5
Омега - 9							
Олеиновая кислота (C18:1)	3,6-17,0	10,0-25,0	6,0-14,5	5,5-8,5	8,0-16,0	30,0-47,0	12,0-21,0
Эйкозеновая кислота (C20:1)	НО-4,0	НО-2,5	НП	НО-0,5	2,0-10,0	1,5-7,0	5,0-17,0
Эруковая кислота (C22:1)	НО-2,3	НО-2,0	НО-1,5	0,1-0,5	НО-1,5	3,0-7,0	НО-1,5

Анализируя представленные выше данные, можно сделать вывод о том, что наиболее ценными источниками рыбьего жира являются анчоусы, тунец, криль и печень трески, а состав рыбьего жира, включает следующие компоненты:

- олеиновая кислота $\approx 16\%$;
- пальмитиновая кислота $\approx 15\%$;
- линолевая кислота $\approx 2\%$;
- арахидоновая кислота $\approx 2-3\%$;
- эйкозапентаеновая кислота $\approx 6-10\%$;
- докозагексаеновая кислота $\approx 10-15\%$;
- докозапентаеновая кислота $\approx 2-5\%$;
- стеариновая кислота $\approx 1-2\%$ и др.

Как правило, люди употребляют в недостаточном объеме именно омега-3, а уровень омега-6 часто превышает норму. Это может привести к воспалительным процессам, расстройствам пищевого поведения, аллергическим реакциям, росту холестерина в крови и депрессивному состоянию.

После анализа кислотного состава рыбьего жира определено, что соотношение омега-3 к омега-6 жирных кислот составляет 8:1, что находится на уровне, рекомендуемом для потребления.

Рыбий жир дополнительно к ежедневному рациону питания в значительной степени снижает риск развития заболевания сахарным диабетом, анемией, гипертонической болезнью, тахикардией, сердечно-сосудистыми патологиями, формирования злокачественных опухолевых новообразований.

Помимо омега-3 в составе рыбьего жира в большом количестве содержатся витамины А и D.

Витамин А, или ретинол необходим для нормального метаболизма, играет важную роль в процессе роста новых клеток и образовании костной ткани, а также замедляет процессы старения и значительно улучшает состояние кожи. Недостаток этого витамина может привести к снижению зрения, повышению риска развития инфекций и другим неблагоприятным последствиям.

В свою очередь витамин D способствует усвоению магния и кальция, регулирует уровень инсулина, а также повышает иммунитет в результате воздействия на костный мозг и синтезируемые им моноциты. Главное свойство витамина – способность предотвратить рахит [2].

Жир печени рыб, за исключением жира печени глубоководных видов акул, должен соответствовать следующим требованиям:

- витамин А ≥ 40 мг ретинол-эквивалента/мл жира;
- витамин D $\geq 1,0$ мкг/мл.

Рыбий жир, жир печени рыб, концентрированный рыбий жир и этиловые эфиры концентрированного рыбьего жира должны соответствовать следующим требованиям:

- кислотное число ≤ 3 мг КОН/г;
- перекисное число ≤ 5 мэкв активного кислорода/ кг жира;
- анизидиновое число ≤ 20 ;
- общее число окисления $(\text{ToTox})_2 \leq 26$.

Лидирующие позиции по содержанию жирных кислот в составе занимают лосось, криль, анчоусы и тунец. В Республике Беларусь данные виды рыб активно используются при производстве рыбьего жира и БАД на его основе. Кроме того, для производства БАД можно

также использовать печень глубоководных акул. Общее содержание полиненасыщенных жирных кислот в печени акулы составляет 27,0 – 31,0 %, что в 1,5 и более раз превышает содержание жирных кислот в других видах рыб.

Таким образом, благодаря своему витаминному и аминокислотному составу, БАД на основе рыбьего жира обладает огромным рядом положительных свойств для организма человека: позволяет вернуть ясность мышления и поднять настроение при органических депрессиях, нормализует работу сердца, повышает уровень "хорошего" холестерина, снижает риск заболеваний сердечно-сосудистой системы, улучшает состояние кожи, усиливает концентрацию внимания, снижает вероятность астмы у детей, замедляет возрастную дегенерацию тканей мозга, снижает вероятность некоторых типов рака и многое другое.

Однако необходимо учесть, что применение БАД имеет ряд противопоказаний, из которых повышенная чувствительность к компонентам БАД, острые и хронические заболевания печени и почек, хронический панкреатит, мочекаменная болезнь, гипервитаминоз А и D, туберкулез легких, желчекаменная болезнь, острые воспалительные заболевания кожи, беременность и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бородин Н. А., Гинзберг А. С., Каменский Д. А., Менделеев Д. И. Рыбий жир // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона : в 86 т. (82 т. и 4 доп.). – СПб., 1890–1907.

2. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия: учебн. пособие: в 2 ч. / В. Г. Беликов. – 3-е изд. – М. : МЕД пресс-информ, 2009. – 335–338 с.