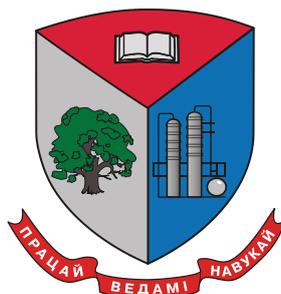


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



**68-я НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
КОНФЕРЕНЦИЯ УЧАЩИХСЯ,  
СТУДЕНТОВ И МАГИСТРАНТОВ**

17–22 апреля 2017 г.

**СБОРНИК НАУЧНЫХ РАБОТ**

В 4-х частях

Часть 2

Минск 2017

УДК 005.745:378.66(063)(476)

ББК 66.75

Ш52

**68-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов:** сб. науч. работ : в 4-х ч. – Минск : БГТУ, 2017. – Ч. 2. – 598 с.

Сборник научных работ студентов и магистрантов университета составлен по итогам 68-й студенческой научно-технической конференции Белорусского государственного технологического университета, проведенной с 17 по 22 апреля 2017 г. На конференции было заслушано 1223 доклада, лучшие из них представлены в данном сборнике. Материалы содержат результаты научных исследований студентов, посвященные актуальным вопросам лесоводства, лесоустройства, лесозащиты, технологии и техники лесной промышленности, химической технологии и техники, неорганических веществ, вяжущих материалов, технологии стекла и керамики, технологии электрохимических производств, экологии, синтеза новых органических и неорганических материалов, экономики, издательского дела и полиграфии, информационных технологий. Также представлены доклады, посвященные энергосбережению, безопасности технологических процессов и производств, контролю качества и безопасности веществ, материалов и изделий.

Сборник предназначен для использования специалистами соответствующих отраслей народного хозяйства, научными работниками и преподавателями, а также студентами и магистрантами.

Рецензенты:

декан факультета ХТиТ

Ю.А. Климош

декан факультета ТОВ

Ю.С. Радченко

Редакционная коллегия:

профессор кафедры ТНСиППМ, д-р техн. наук

Э.Т. Крутько

профессор кафедры ТСиК, д-р техн. наук

И.А. Левицкий

зав. кафедрой ХПД, д-р техн. наук

Н.В. Черная

канд. физ.-мат. наук, зав. кафедрой ФХМСП

С.С. Ветохин

зав. кафедрой Х,ТЭПиМЭТ, канд. хим. наук

А.А. Черник

доцент кафедры БТиБЭ, канд. техн. наук

М. В. Рымовская

доцент кафедры промышленной экологии,

канд. техн. наук

О.С. Залыгина

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2017

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

- Дормешкин О.Б. – проректор по научной работе (председатель);
- Сакович А.А. – проректор по учебной работе (зам. председателя);
- Насонов М.Д. – начальник учебно-методического отдела;
- Черник Е.О. – зав. сектором ИВОНД;
- Левитская А.А. – инж. сектора ИВОНД;
- Шиман Д.В. – ответственный за НИРС факультета ЛХ, канд. с/х. наук, доцент кафедры лесоводства;
- Симанович В.А. – ответственный за НИРС факультета ТТЛП, канд. техн. наук, доцент кафедры лесных машин и технологии лесозаготовок;
- Рымовская М.В. – ответственная за НИРС факультета ТОВ, канд. техн. наук, доцент кафедры биотехнологии и биоэкологии;
- Залыгина О.С. – ответственная за НИРС факультета ХТиТ, канд. техн. наук, доцент кафедры промышленной экологии;
- Шишло С.В. – ответственный за НИРС факультета ИЭ, канд. эконом. наук, доцент кафедры экономической теории и маркетинга;
- Медяк Д.М. – ответственная за НИРС факультета ПиМ, канд. техн. наук, доцент кафедры полиграфических производств;
- Яроцкая Л.Д. – ответственная за НИРС факультета ИТ, канд. физ.-мат. наук, доцент;
- Ставровская О.И. – методист учебно-методического отдела, ответственная по работе с колледжами.

Студ. В. А. Самыков,  
 Д. В. Кончевская  
 Науч. рук. доц. Ж. С. Шашок  
 (кафедра технологии нефтехимического синтеза и  
 переработки полимерных материалов, БГТУ)

## ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С ПЛАСТИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

В настоящее время в связи с недостатком нефтепродуктов большое внимание уделяется переработке отработанного масла, с целью дальнейшего использования продуктов на его основе в резиновой промышленности. Отработанное масло, как продукт химического производства имеет огромный потенциал к загрязнению окружающей среды, в связи с чем масла собираются и подвергаются регенерации для их сохранения и дальнейшего использования.

Целью данной работы являлось исследование влияния продукта переработки отработанного масла (ДВЧ) и промышленного пластификатора И-40 на технологические и эксплуатационные свойства ненаполненных эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3. Исследуемые добавки вводились в резиновые смеси в дозировках 2,5, 5,0 и 10,0 масс. ч.

Исследуемый пластифицирующий компонент ДВЧ представляет собой продукт переработки отработанных масел (состава  $C_{25}-C_{29}$ ), прошедший деметаллизацию, выпаривание и удаление легких фракций.

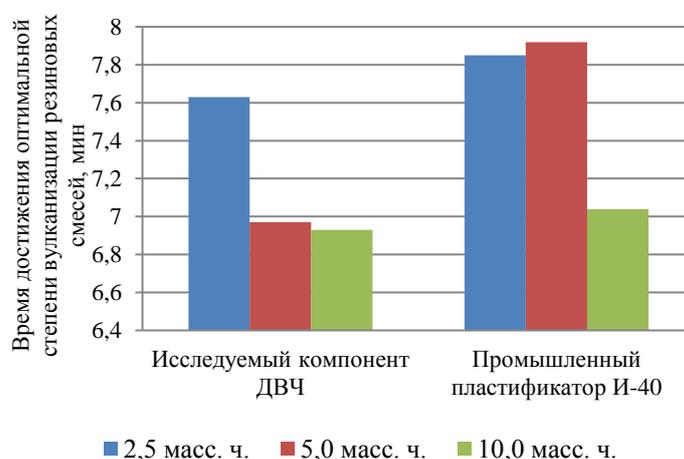
В таблице 1 представлена зависимость вязкости по Муни резиновых смесей от дозировки пластифицирующих компонентов.

**Таблица 1 – Вязкость по Муни ненаполненных резиновых смесей с исследуемыми пластифицирующими компонентами**

Наименование введенного ингредиента		Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни, (Unit)	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни, $M_L$
Исследуемый компонент ДВЧ	2,5 масс. ч.	32,5	14,1
	5,0 масс. ч.	23,0	13,1
	10,0 масс. ч.	26,4	12,7
Промышленный пластификатор И-40	2,5 масс. ч.	30,4	14,3
	5,0 масс. ч.	26,1	13,3
	10,0 масс. ч.	34,5	12,8

Результаты исследований по определению вязкости по Муни резиновых смесей показали, что введение продукта переработки отработанного масла ДВЧ в различных дозировках не оказывает значительного влияния на вязкость по Муни резиновых смесей по сравнению с композициями, содержащими промышленный компонент И-40. Изменение данного показателя не превышает 3 %.

Вулканизация – это комплекс физико-химических процессов, протекающих в резиновой смеси, основным из которых является соединение (сшивание) макромолекул каучука химическими связями различной энергии и природы в пространственную вулканизационную сетку. На рисунке 1 представлена зависимость изменения времени достижения оптимальной степени вулканизации от дозировки введенных пластифицирующих компонентов

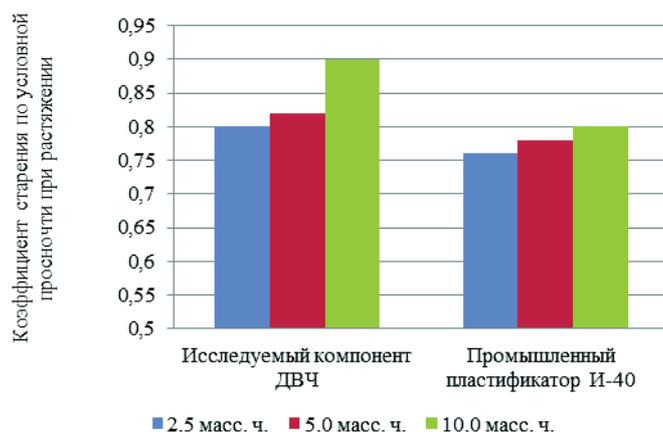


**Рисунок 1 – Время достижения оптимальной степени вулканизации (мин) в зависимости от дозировки пластифицирующих компонентов**

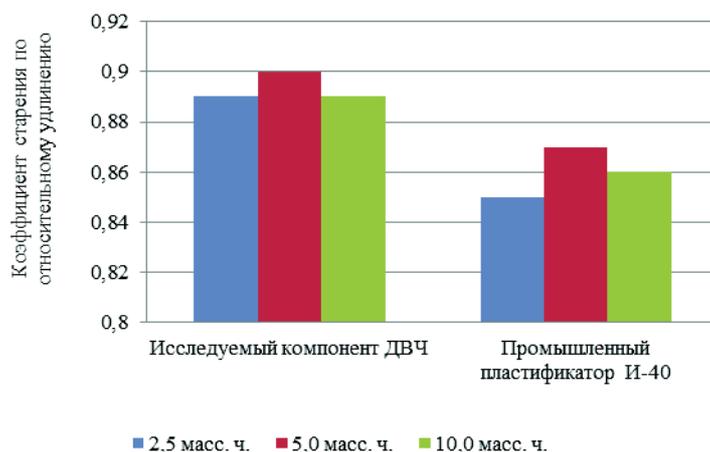
Выявлено, что эластомерные композиции, содержащие в качестве исследуемой добавки продукт переработки отработанного масла (ДВЧ) характеризуются несколько меньшим (на 5–8 %) значением времени достижения оптимальной степени вулканизации, чем смеси, содержащие И-40.

Под действием повышенных температур происходят необратимые изменения в структуре вулканизата, связанные с окислением по-

лимерных цепей матрицы и образованием радикалов. Данный процесс характеризуется степенью изменения физико-механических показателей эластомерных композиций. С целью определения стойкости к тепловому старению исследуемые вулканизаты были подвергнуты воздействию повышенной температуры в термостате в течение 72 часов при температуре 100 °С. На основании представленных экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты старения по относительному удлинению при разрыве и по условной прочности при растяжении (рисунок 2–3).



**Рисунок 2 – Зависимость коэффициента старения по условной прочности при растяжении от дозировки пластифицирующих компонентов**



**Рисунок 3 – Зависимость коэффициента старения по относительному удлинению от дозировки пластифицирующих компонентов**

Установлено, что использование в резиновых смесях исследуемого компонента ДВЧ в большей мере позволяет сохранить эластические и прочностные свойства резин по сравнению с композициями,

содержащими промышленный пластификатор И-40. Так, коэффициент старения (после 72 часов старения) по условной прочности при растяжении вулканизатов, содержащих 10,0 масс. ч. ДВЧ, составляет 0,90, а при введении И-40 (в той же дозировке), данный показатель равен 0,79.

Таким образом, результаты исследования свойств эластомерных композиций на основе СКИ-3 с продуктом переработки отработанного масла ДВЧ показали, что характер изменения свойств резиновых смесей не имеет значительных различий по сравнению с композициями, содержащими широко применяемый в промышленности пластификатор – масло И-40. При этом следует отметить, что резины с компонентом ДВЧ имеют несколько более высокую стойкость к тепловому старению.

УДК 678.04(043.3)

Студ. Ю. И. Стасюкевич  
Науч. рук. доц. Ж.С. Шашок  
(кафедра технологии нефтехимического синтеза и  
переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Улучшение комплекса свойств резиновых изделий возможно за счет модификации эластомерных композиций наноматериалами, преимущества которых связаны с наноразмерным состоянием их структурных единиц.

Использование новых высокодисперсных добавок, введенных в небольших количествах позволяют улучшить технологические и технические свойства резиновых смесей и резин [1].

В настоящее время большой научный и практический интерес представляет возможность использования углеродных наноматериалов в резинах для придания им особых технических свойств. [2].

Целью данной работы являлось исследование влияния добавок с высокой дисперсностью на технологические свойства резиновых смесей.

Объектами исследования являлись эластомерные композиции на основе комбинации синтетических каучуков специального назначения БНКС-28 АН и БНКС-18 АМН. В качестве добавок использовался высокодисперсный углеродный наноматериал (УНМ), полученный на предприятии «Перспективные исследования и технологии» (г. Минск). Было испытано три типа наноматериала в дозировке 0,1 и 0,2 масс. ч. Первый (УНМ1) – материал, полученный непосредственно с

установки, представляющий собой широкодисперсную смесь углеродных нанотрубок и нановолокон с примесями аморфного углерода, металлов и их окислов. Второй и третий материалы прошли специальную обработку (функционализацию) для прививки кислородсо-держущих групп (УНМ2) и аминокрупп (УНМ3) с целью увеличения эффективности взаимодействия частиц добавки с матрицей. Образцами сравнения являлись резиновые смеси без добавок.

Результаты исследований резиновых смесей на вискозиметре Муни представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что при введении в эластомерную композицию углеродных наноматериалов вязкость по Муни резиновых смесей снижается. Так, значение вязкости по Муни резиновой смеси без добавки составляет 90,70 усл. ед. Муни, а максимальное значение вязкости для смесей с углеродным наноматериалом выявлено для образца с дозировкой 0,2 масс. ч. УНМ1 и составляет 81,80 усл. ед. Муни.

**Таблица 1 – Вязкость по Муни наполненных резиновых смесей с исследуемыми высокодисперсными добавками**

Наименование введенного ингридиента	Дозировка добавки, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни, (Init)	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни, (ML)
Без добавок	–	184,4	90,7
УНМ1	0,1	140,9	79,2
	0,2	143,2	81,8
УНМ2	0,1	146,5	81,2
	0,2	144,6	81,2
УНМ3	0,1	140,7	80,6
	0,2	145,4	81,7

Из таблицы видно, что введение УНМ2 в резиновую смесь приводит к уменьшению вязкости по Муни на 10,5 %. При этом дозировка не оказывает влияния на показатель вязкости по Муни и в данном случае составляет 81,2 усл. ед. Муни.

По результатам экспериментальных данных выявлено, что при введении УНМ3 в минимальной дозировке наблюдается наибольшее снижение вязкости по Муни (на 11,1 %), чем при введении 0,2 масс. ч. исследуемой нанодобавки.

В таблице 2 представлены результаты исследований кинетики вулканизации резиновых смесей на основе комбинации каучуков БНКС-28 АН и БНКС-18 АМН при температуре 153 °С (30 минут). Анализ кинетических кривых вулканизации показал, что введение в

резиновую смесь нефункционализированной нанодобавки, окисленного и аминированного углеродного наноматериала приводит к сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации резины. При этом с увеличением дозировки вводимых высокодисперсных добавок оптимум вулканизации сокращается в большей степени. Так, в случае введения УНМ1 в количестве 0,10 масс. ч.  $t_{90}$  составляет 6,76 мин, а при введении 0,20 масс. ч. – 6,21 мин.

**Таблица 2 – Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей**

Наименование введенного ингредиента	Дозировка добавки, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	Время достижения оптимальной степени вулканизации, мин	Скорость вулканизации, дН·м/мин
Без добавок	–	7,58	8,74
УНМ1	0,10	6,76	9,46
	0,20	6,21	11,33
УНМ2	0,10	6,46	10,30
	0,20	6,33	9,86
УНМ3	0,10	6,70	10,61
	0,20	6,62	10,82

Анализ кинетических кривых вулканизации показал, что введение в резиновую смесь нефункционализированной нанодобавки, окисленного и аминированного углеродного наноматериала приводит к сокращению времени достижения оптимальной степени вулканизации резины. При этом с увеличением дозировки вводимых высокодисперсных добавок оптимум вулканизации сокращается в большей степени. Так, в случае введения УНМ1 в количестве 0,10 масс. ч.  $t_{90}$  составляет 6,76 мин, а при введении 0,20 масс. ч. – 6,21 мин.

Установлено, что в наименьшей степени природа и дозировка нанодобавки оказывает влияние на время достижения оптимальной степени вулканизации в случае введения УНМ3. В данном случае изменение оптимума вулканизации составило 11,6–12,7 % (при исследуемых дозировках) по сравнению со значением  $t_{90}$  для композиции без добавки. В то же время введение УНМ2 позволяет сократить время достижения оптимума вулканизации в 1,17 – 1,20 раза.

Таким образом, на основании результатов исследований было установлено, что введение высокодисперсных добавок уменьшает значение вязкости резиновых смесей. Снижение сопротивления течению эластомерной композиции, по-видимому, связано с уменьшением напряжений сдвига, необходимых для смещения центров тяжести со-

седних макромолекул, вследствие облегчения ориентации сегментов макромолекул в направлении течения и их движения относительно друг друга под действием нанодобавок. Функционализированные нанодобавки обладают высокой активностью и разнообразным химическим составом поверхности модифицированного УНМ, и вероятно, что привитые группы могут взаимодействовать между собой, что оказывает влияние на вязкость по Муни резиновых смесей. Сокращение времени достижения оптимальной степени вулканизации, по-видимому, связано с одновременным взаимодействием нанодобавок с ингредиентами вулканизирующей системы и, что в итоге и позволяет ускорить процесс образования пространственной сетки. При введении функционализированного УНМ могут образовываться прочные межфазные связи между поверхностными функциональными группами нанодобавок и полимерной матрицей, а также техническим углеродом, что также может приводить к уменьшению времени достижения оптимума вулканизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев [и др.] – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
- 2 Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашев / под редакцией Ю.Д. Третьякова – Москва: Физматлит, 2010. – 456 с.

УДК 678.04(043.3)

Студ. Ю. В. Демидчук

Науч. рук. ст. преп. К. В. Вишнеvский

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ПРОДУКТАМИ НА ОСНОВЕ АДДУКТОВ КАНИФОЛИ**

Канифоль, ее разнообразные производные (полимеризованная, окисленная, гидрированная, этерифицированная, диспропорционированная, модифицированная канифоль и т. д.) широко применяются в резиновых смесях главным образом как повысители клейкости. Применение модифицированной канифоли в любой отрасли промышленности во всех случаях улучшает качество выпускаемой продукции и повышает ее долговечность [1]. Также модифицированная канифоль оказывает влияние на процесс переработки резиновых смесей, их вязкость и на процесс вулканизации.

К отрицательным свойствам канифоли относится, прежде всего, ее способность кристаллизоваться. Закристаллизовавшаяся канифоль хуже растворяется в органических растворителях и труднее омыляется щелочами. Более того, даже прозрачная канифоль, будучи растворенной, через некоторое время может закристаллизоваться. Канифоль тем более склонна к кристаллизации, чем она однороднее, т. е., чем меньше в ней имеется изомерных смоляных кислот [2].

Процессы вторичной переработки канифоли, позволяющие повысить химическую стойкость и придать ей ряд новых полезных свойств, называют модификацией канифоли. Применение модифицированной канифоли в любой отрасли промышленности во всех случаях улучшает качество выпускаемой продукции и повышает ее долговечность [3].

Целью данной работы являлось исследование влияния продуктов на основе аддуктов канифоли на эластомерные композиции.

В качестве технологических добавок применялись продукты взаимодействия канифольно-цитраконовых аддуктов, которые отличаются между собой условиями проведения реакции, а именно температурой и временем. Также исследовались продукты взаимодействия цитраконовых аддуктов с анилином, аминами, амидами и прочими соединениями. Исследования проводились на модельных резиновых смесях на основе каучука БСК и не содержали наполнителей. В качестве образца сравнения были использованы композиции не содержащие добавок. Результаты исследований ненаполненных резиновых смесей с исследуемыми добавками представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей**

Название добавки	Время, при котором минимальный крутящий момент увеличивается на 2 единицы $ts_2$ , мин	Оптимальное время вулканизации $t_{90}$ , мин	Скорость вулканизации $R_h$ , дН·м/мин	Разница между максимальным и минимальным крутящим моментом $\Delta S$ , дН·м
1	2	3	4	5
без добавок	6,44	10,75	7,24	21,48
КЦА–3	7,66	12,15	6,42	20,61
КЦА–4	8,26	12,64	5,71	19,68
КЦА–5	9,63	13,65	5,86	19,01
КЦА–6	10,42	14,56	5,37	18,33
АКЦА–3	5,66	9,79	6,74	20,65
АКЦА–4	7,03	11,4	6,95	20,9
АКЦА–5	5,61	10,91	6,48	22,23

1	2	3	4	5
АКЦА-6	5,86	11	6,84	22,35
ОКЦА	6,81	11,48	6,86	21,07
ОкКЦА	6,66	11,27	6,94	21,39
ООКЦА	6,11	10,78	7,03	21,6
АТЦА	6,25	10,6	7,06	21,39
ЭКЦА-3	6,58	11,55	6,51	21,34

Введение таких добавок как КЦА-6, КЦА-5 и КЦА-4, увеличивает индукционный период у резиновых смесей на 28–60 %. Введение АКЦА-5 и АКЦА-3 из-за своего основного характера привело к сокращению времени увеличения минимального крутящего момента на 2 ед. на 12 % по сравнению со смесью без добавок. Введение остальных добавок не привело к значительному изменению данного показателя.

По завершению индукционного периода наступает основной период вулканизации, характеризующийся скоростью вулканизации и временем достижения оптимума вулканизации.

Что касается скорости вулканизации, то, как и в случае с индукционным периодом наибольшее замедляющее действие на 19–25%, оказывают такие добавки как КЦА-6, КЦА-4, КЦА-5, которые дают и больший индукционный период. Что также объясняется кислотным характером данных добавок. Наименьшее замедляющее воздействие на 3–4% оказывают такие добавки как ООКЦА, АТЦА, АКЦА-4.

Наименьшее время, за которое достигаются оптимальные показатели основных физико-механических свойств вулканизатов, называется оптимумом вулканизации.

Из полученных данных видно, что при введении добавок на основе канифольноцитраконовых аддуктов, время достижения оптимальной степени вулканизации по сравнению со смесью без добавок увеличилось на 13–35 %. Введение АКЦА-3 и АТЦА привело к снижению времени достижения оптимальной степени вулканизации на 2–9 %. Это вероятно вызвано большим влиянием содержащихся в данных добавках азотсодержащих групп, которые могут придавать основной характер данным добавкам.

Разница между максимальным и минимальным крутящим моментом  $\Delta S$  косвенно характеризует количество образовавшихся поперечных связей в процессе вулканизации.

Так как исследуемые добавки оказывали значительное влияние на индукционный период, на скорость процесса вулканизации и на

время достижения оптимума вулканизации, то в свою очередь данные добавки могли и повлиять и на качество образующейся вулканизационной сетки.

Из полученных данных небольшое увеличение значения плотности сшивки, на 4% больше чем значение данного показателя у смеси без добавок, имеют образцы, содержащие такие добавки как АКЦА – 5, АКЦА – 6. Существенно меньшее количество поперечных связей на 18%, 11% и 8% соответственно имеют образцы, содержащие добавки КЦА – 6, КЦА – 5, КЦА – 4. Такой характер снижения густоты вулканизационной сетки может быть связан возможно с тем, что данные добавки могут вступать во взаимодействие с радикалами каучука, тем самым мешая образованию поперечных связей. Также возможен механизм, при котором данные добавки могут непосредственно взаимодействовать с образующимся действительным агентом вулканизации и также тем самым влиять на количество образующихся поперечных связей.

При изучении влияния исследуемых добавок на процесс вулканизации было выявлено, что наибольшее влияние оказывали добавки группы КЦА. Они существенно увеличивали индукционный период, снижали скорость вулканизации, увеличивали время достижения оптимума вулканизации и снижали густоту вулканизационной сетки.

Такое оказываемое действие на данные показатели могло быть вызвано кислотным характером данных добавок, из-за чего равновесие реакции получения действительного агента вулканизации (ДАВ) смещается в сторону образования исходных веществ и, соответственно, замедляется скорость образования ДАВ. Что в свою очередь и будет увеличивать индукционный период, снижать скорость вулканизации и оказывать все выше описанные воздействия на процесс вулканизации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Johannes Karl Fink, Terpene. Resins Reactive Polymers Fundamentals and Applications (Second Edition) / Johannes Karl Fink –2013. – Pages 303–315.
- 2 Зандерман. Природные смолы, скипидары, талловое масло / Пер. с нем. Б. Д. Богомолова и Л. А. Селезневой. – М., Лесная промышленность, – 1964, 576 с.
- 3 Жильников В. И, Хлопотунов Ф. Г. Модифицированная каанифоль – М.: Лесная промышленность, – 1968 – С. 129.

УДК 678. 048.8

Студ. Ю. Ю. Корнеенкова

Науч. рук. ассист. Е. П. Усс

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и  
переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА СМОЛ НА ВУЛКАНИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Разнообразные продукты, получаемые путем переработки нефти, древесины и угля, широко применяются в качестве повысителей клейкости резиновых смесей. Это обусловлено доступностью сырья, отработанностью технологии и относительно невысокой стоимостью получаемых продуктов [1]. Однако углеводородные нефтеполимерные смолы при равнозначных дозировках не обеспечивают необходимый уровень конфекционной клейкости по сравнению с алкилфенольными смолами. Для повышения клейкости эластомерных композиций с нефтеполимерными смолами необходимо увеличивать их содержание в композициях, что отрицательно сказывается на некоторых технических свойствах резин [2]. В связи с этим, разработка эффективного повысителя клейкости, обеспечивающего необходимые технологические и технические свойства эластомерных композиций, является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось изучение влияния различного типа смол на вулканизационные характеристики наполненных эластомерных композиций, предназначенных для производства автомобильных камер.

Объектами исследования являлись производственные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, в которые вводились различные типы смол в равнозначной дозировке – 4,0 масс. ч. на 100,0 масс. ч. каучука. В качестве углеводородных смол исследовалась нефтеполимерная смола отечественного производства «Арилен» улучшенного состава. В качестве образцов сравнения использовались эластомерные композиции, содержащие продукты переработки каменного угля и нефти (стирол-инденевая смола (СИС), смолы «Хемоксол» и «Полипласт»).

Определение кинетики вулканизации резиновых смесей проводили на реометре ODR 2000 фирмы Alpha Technologies при температуре  $153 \pm 1$  в течение 45 минут в соответствии с ГОСТ 12535-84. В результате испытания одного образца из реометрической кривой может быть извлечена обширная информация, дающая представление

о технологических свойствах сырой резиновой смеси, о кинетике процесса вулканизации и, в некоторой степени, о свойствах вулканизатов [4].

Известно [2], что введение смол в эластомерные композиции может приводить к существенному изменению кинетики вулканизации. Так, в связи с понижением вязкости при введении смол уменьшается температура переработки, а следовательно, уменьшается опасность преждевременной вулканизации композиций. Кроме того, введение смолы в эластомерные композиции, в зависимости от их природы, может приводить к изменению времени достижения оптимума вулканизации [3]. Определение кинетических параметров вулканизации позволяет оценить влияние различных ингредиентов на изменение свойств эластомерных композиций в процессе формирования пространственной сетки вулканизата. В таблице приведены результаты исследования кинетики вулканизации резиновых смесей с исследуемыми типами смол.

**Таблица – Кинетика вулканизации эластомерных композиций с различными типами смол**

Резиновые смеси, содержащие смолу	Наименование показателя						
	$M_L$ , дН·м	$M_H$ , дН·м	$t_{s2}$ , мин	$t_{50}$ , мин	$t_{90}$ , мин	$R_h$ , дН·м/мин	$\Delta S$ , дН·м
СИС	4,45	30,35	9,73	15,82	23,71	2,33	25,90
Хемоксол	4,25	30,46	8,70	14,01	21,80	2,59	26,21
Полипласт	4,49	30,67	10,30	16,39	24,51	2,30	26,18
Арилен	4,36	31,44	9,63	16,22	24,74	2,30	27,08

Примечание:  $M_L$  – минимальный крутящий момент, дН·м;  $M_H$  – максимальный крутящий момент, дН·м;  $t_{s2}$  – время увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы, мин;  $t_{50}$  – время достижения заданной степени вулканизации, мин;  $t_{90}$  – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин;  $R_h$  – скорость вулканизации, дН·м/мин;  $\Delta S$  – разница между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН·м.

Показатель  $t_{s2}$  характеризует индукционный период вулканизации, по которому можно предсказать текучесть смеси при температуре вулканизации [4]. Результаты исследований показали, что природа смолы оказывает существенное влияние на время начала вулканизации. Так, максимальное значение  $t_{s2}$ , равное 10,30 мин, имеет резиновая смесь, содержащая смолу «Полипласт», а минимальное значение наблюдается для смеси с «Хемоксолом» и составляет 8,70 мин. В тоже время смесь, содержащая «Арилен» улучшенного состава имеет значение  $t_{s2}$  на уровне смеси, содержащей «СИС» ( $t_{s2}$  равны 9,63 и 9,73 минут соответственно).

Выявлено, что наименьшее оптимальное время вулканизации наблюдается при использовании в составе эластомерных композиций смолы «Хемоксол». Так, время достижения оптимума вулканизации  $t_{90}$  для данного образца составляет 21,80 минут. В то же время введение в композиции смол «Арилен», «СИС» и «Полипласт» практически не оказывает влияния на время достижения оптимума вулканизации. Показатель  $\Delta S$  – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами. По данному показателю можно судить о плотности сшивания полимера [4]. Из представленных в таблице данных видно, что резиновые смеси, содержащие различные типы углеводородных смол, имеют примерно одинаковые значения показателя .

Таким образом, выявлено, что углеводородные смолы различного состава оказывают некоторое влияние на вулканизационные характеристики эластомерных композиций. Анализ кинетических параметров вулканизации показал, что композиции, содержащие смолу «Арилен» не уступают по вулканизационным характеристикам смесям, содержащим промышленные типы смол, за исключением смесей с «Хемоксолом». Такой характер изменения вулканизационных характеристик с исследуемыми типами смол, возможно, связан с их химическим составом и строением.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Донцов, А. А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А. А. Донцов, А. А. Канаузова, Т. В. Литвинова. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
- 2 Пичугин, А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А. М. Пичугин. – М.: Научное издание, 2008. – 383 с.
- 3 Корнев, А. В. Технология эластомерных композиций / А. В. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: Изд-во Эксим, 2000. – 288 с.
- 4 Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В.И. Овчаров [и др.]. – М.: САНТ-ТМ, 2001. – 400 с.

УДК 678.011

Студ. А. Ю. Ковальчук

Науч. рук. ассист. Е. П. Усс

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и  
переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В СРЕДЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА**

Одним из эффективных направлений улучшения свойств резинотехнических изделий является модифицирование эластомерных композиций и изделий на их основе, которое позволяет получать новые материалы на основе известных эластомеров. Термодиффузионное модифицирование эластомерных композиций в жидких средах широко используется в промышленности. Данный способ позволяет улучшить триботехнические характеристики изделий, их стойкость к действию агрессивных сред и другие эксплуатационные показатели.

Целью данной работы являлось изучение теплостойкости эластомерных композиций на основе неполярных каучуков, модифицированных в среде низкомолекулярного полиэтиленоксида.

В качестве объектов исследования использовались производственные резиновые смеси на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучука, предназначенные для изготовления виброизоляторов для автотракторной техники. Образцом сравнения являлись немодифицированные образцы резин, полностью вулканизированные в прессе при температуре  $143 \pm 2^\circ\text{C}$ .

В качестве модифицирующей среды использовали низкомолекулярный полиэтиленоксид с молекулярной массой 400. Низкомолекулярный полиэтиленоксид относится к неионогенным поверхностно-активным веществам, является нетоксичным, имеет приемлемые физико-химические свойства, характеризуется доступностью сырья, простотой синтеза и низкой стоимостью, что делает его перспективным модификатором для эластомеров. Модифицирование эластомерных композиций в среде полиэтиленоксида заключалось в следующем. Вначале образцы резин вулканизовали в прессе при температуре  $143 \pm 2^\circ\text{C}$  до достижения заданной степени вулканизации, обеспечивающей необходимую каркасность и монолитность образцов. Далее выдерживали образцы в ненапряженном состоянии в среде модификатора при температуре  $140 \pm 2^\circ\text{C}$  и различных временных параметрах.

Способность вулканизатов сохранять эластические свойства после старения в сжатом состоянии оценивали по величине относитель-

ной остаточной деформации сжатия (ООДС) в соответствии с ГОСТ 9.029-74 (метод Б) при температуре  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение  $24 \pm 0,5$  ч. Влияние модификаторов на параметры вулканизационной сетки наполненных резин оценивали по значениям плотности поперечных сшивок, рассчитанных по уравнению Флори-Ренера на основании данных равновесного набухания образцов в толуоле.

При действии повышенной температуры в эластомерах протекают разнообразные химические процессы: сшивание и деструкция макромолекул, деполимеризация, изменение степени ненасыщенности, циклизация и изомеризация [1]. Термическое старение протекает, как правило, в присутствии кислорода воздуха, повышающего интенсивность процесса за счет окислительной деструкции молекулярных цепей каучука, образования функциональных кислородсодержащих групп и выделения летучих продуктов окисления. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука и состава резиновой смеси, температуры, механического воздействия, окружающей среды [2].

Термоокислительную стойкость эластомерных композиций к воздействию повышенных температур в воздушной среде оценивали по изменению показателя ООДС. В таблице 1 приведены результаты испытаний по накоплению ООДС исследуемыми резинами. Появление остаточной деформации свидетельствует о снижении высокоэластической восстанавливаемости, что приводит к эффекту ползучести – непрерывному увеличению деформации резинотехнического изделия под действием внешнего давления или вибрации [3].

**Таблица 1 – Результаты изменения физико-механических показателей резины после старения**

Время модифицирования, мин	ООДС (25%, $70 \pm 2^\circ\text{C} \times 24$ ч), %
немодифицированный	19,7
30	14,5
45	13,2
60	11,7
75	11,5
90	10,4

Результаты исследования показали, что модифицированные образцы резин характеризуются более низкими значениями показателя ООДС по сравнению с немодифицированным образцом. При этом с увеличением времени модифицирования от 30 до 90 мин наблюдается снижение значений данного показателя с 14,5% до 10,4 %. Снижение показателя ООДС может быть связано с влиянием низкомолекулярного

полиэтиленоксида на процесс формирования пространственной структурной сетки резин.

В таблице 2 представлены результаты исследования параметров пространственной сетки резин. Определение параметров вулканизационной сетки показало, что выдержка наполненных резин на основе неполярных каучуков в среде полиэтиленоксида 400 приводит к изменению их степени сшивания вследствие протекания вулканизационных процессов под действием остаточных количеств компонентов вулканизирующей системы в присутствии поверхностно-активного модификатора. Причем с увеличением времени модифицирования эластомерных композиций наблюдается увеличение плотности поперечного сшивания с  $1,08 \cdot 10^{-4}$  до  $1,20 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>. Такой характер изменения вулканизационных параметров может быть связан с коллоидно-химическими процессами, протекающими в поверхностных слоях вулканизатов под действием модифицирующей среды.

**Таблица 2 – Показатели пространственной сетки резин до и после старения**

Время модифицирования, мин	Средняя молекулярная масса отрезка цепи	Плотность сшивки, $\times 10^4$ моль/см <sup>3</sup>
немодифицированный	12590	1,09
30	12690	1,08
45	12340	1,11
60	11555	1,19
75	11590	1,19
90	11420	1,20

Таким образом на основании полученных данных установлено, что модифицирование эластомерных композиций на основе неполярных каучуков в среде низкомолекулярного полиэтиленоксида способствует формированию пространственной сетки с более плотной структурой и с меньшими внутренними напряжениями, что, по-видимому, связано с поверхностно-активными свойствами модификатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Федюкин, Д.Л. Технические и технологические свойства резин / Д.Л. Федюкин, Ф.А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
- 2 Жовнер, Н.А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров / Н.А. Жовнер, Н.В. Чиркова, Г.А. Хлебов. – Омск: Филиал РосЗИТЛП, 2003. – 276 с.
- 3 Резиновые уплотнительные материалы / А.М. Чайкун, И.С. Наумов, Е.В. Алифанов // Труды ВИАМ – 2017. – №1. – С. 99-106.

УДК 678.04(043.3)

Студ. А. В. Булавко

Науч. рук. доц. Ж. С. Шашок

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ВОЛОКНИСТЫМИ ДОБАВКАМИ

В резиновые смеси для улучшения некоторых показателей и снижения себестоимости резин вводят различные наполнители. В отличие от общепринятых наполнителей? волокна, являющиеся анизотропными, способны ориентироваться в эластомерных материалах. Благодаря этому открывается возможность направлено регулировать технические свойства резин [1]. Особый интерес представляет применение волокнистых наполнителей в качестве основных ингредиентов резиноволокнистых композитов [2]. Например, из волокнистых наполнителей с добавками полимерного связующего при повышенных температурах и давлениях формируют пластины. Используют волокнистые наполнители в составах резин для внутренних деталей обуви, придавая им повышенную прочность и жесткость при изгибе [3].

Целью данной работы являлось исследование влияния волокнистых модифицирующих добавок на технологические свойства резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов.

В качестве объектов исследования использовались резиновые смеси на основе комбинации каучуков БНКС–28 АН и БНКС–18 АМН, в которые вводились разные марки и дозировки волокон: Рубротекс, Фибротекс, Волокно химическое измельченное (ВХИ). Исследуемые компоненты отличались основой и размером волокон. Данные волокна вводились в дозировках 1,00; 5,00; 10,00; 15,00; 20,00 масс. ч. на 100,00 масс. ч. каучука.

Технические требования для волокон, использующихся в качестве наполнителя, приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Техническая характеристика исследуемых волокон**

Показатель	Единица измерения	Волокна		
		Рубротекс	Фибротекс	ВХИ
Длина волокна	мм	1,0–15,0	1,0–15,0	Не более 6
Диаметр волокна	мм	0,4–0,8	0,4–0,8	$(18-2) \cdot 10^{-3}$
Разрывная нагрузка	Н	300,0–500,0	200,0–300,0	–
Удлинение при разрыве	%	16,0–30,0	3,0–10,0	–
Фактическая влажность	%	Не более 2	Не более 2	Не более 5

На основании полученных экспериментальных данных по определению вязкости по Муни резиновых смесей (табл. 2) выявлено,

что при увеличении дозировки вводимых волокон Фибротекс, вязкость увеличивается на 23,1–9,7 % по сравнению с композицией, не содержащей волокна. Определено, что при добавлении волокон типа ВХИ нет выраженной зависимости изменений вязкости по Муни от дозировок, минимальное значение вязкости составляет 74,60 усл. ед. Муни, максимальное значение – 82,20 усл. ед. Муни, при введении 5,00 и 15,00 масс. ч. волокон, соответственно. При исследовании образцов с волокнами Рубротекс установлено, что с увеличением дозировки с 1,00 до 20,00 масс. ч. вязкость уменьшается на 0,1–8,8 %, но при этом не наблюдается выраженной зависимости вязкости резиновых смесей от дозировки. Такое изменение пластичности эластических свойств может быть связано с особенностями природы волокон и их распределением в объеме эластомерной матрицы.

**Таблица 2 – Вязкость по Муни наполненных резиновых смесей с исследуемыми добавками**

Показатель	Тип и дозировки волокон															
	Без добавок	Рубротекс					Фибротекс					ВХИ				
		1,00	5,00	10,00	15,00	20,00	1,00	5,00	10,00	15,00	20,00	1,00	5,00	10,00	15,00	20,00
Вязкость по Муни	78,70	78,60	80,10	79,10	71,80	72,40	60,50	78,70	82,70	83,20	86,30	80,00	74,60	76,90	82,20	79,10

В таблице 3 представлены результаты определения оптимального времени вулканизации исследуемых резиновых смесей ( $t_{90}$ ), которые проводились при температуре 153 °С (25 минут).

**Таблица 3 – Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей**

Показатель	Тип и дозировки волокон															
	Без добавок	Рубротекс					Фибротекс					ВХИ				
		1,00	5,00	10,00	15,00	20,00	1,00	5,00	10,00	15,00	20,00	1,00	5,00	10,00	15,00	20,00
$t_{90}$ , мин	5,61	6,50	6,75	7,06	7,45	7,35	7,32	6,25	5,69	6,66	5,29	6,24	6,37	6,32	6,18	7,56

На основании экспериментальных данных установлено, что при увеличении содержания волокон Рубротекс в эластомерной композиции увеличивается время достижения оптимальной степени вулканизации на 15,9–32,8 %. Анализ кинетических кривых вулканизации показал, что нет выраженной зависимости изменения

$t_{90}$  от вводимых дозировок волокон Фибротекс. При введении минимального количества (1,00 масс. ч.) оптимальное время вулканизации увеличивается на 30,5 %, а при максимальном введении (20,00 масс. ч.) – уменьшается на 5,7 %, по сравнению с образцами без добавок. Выявлено, что при увеличении дозировки волокон типа ВХИ с 1,00 до 15,00 масс. ч. значение  $t_{90}$  увеличивается на 11,2–13,5%, но при этом не наблюдается выраженной зависимости изменения оптимальной степени вулканизации от дозировки используемого волокна. При дозировке ВХИ 20,00 масс. ч. наблюдается резкое увеличение  $t_{90}$  до 7,56 мин по сравнению с образцом без волокон (5,61 мин).

В таблице 4 приведены значения коэффициентов стойкости резин к тепловому старению по относительному удлинению при разрыве ( $k_\epsilon$ ) и по условной прочности при растяжении ( $k_{fp}$ ).

**Таблица 4 – Результаты исследования упруго-прочностных характеристик резин**

Показатель	Тип и дозировки волокон															
	Без до-ба-вок	Рубротекс					Фибротекс					ВХИ				
		1,00	5,00	10,00	15,00	20,00	1,00	5,00	10,00	15,00	20,00	1,00	5,00	10,00	15,00	20,00
$k_\epsilon$	0,70	0,75	0,80	0,90	0,70	0,80	0,80	0,80	0,60	0,60	0,50	0,80	0,70	0,80	0,70	0,80
$k_{fp}$	1,07	0,85	1,08	1,21	0,78	0,88	1,12	1,19	1,10	1,11	1,21	1,03	1,22	1,12	1,16	1,18

В результате исследования стойкости к тепловому старению резин установлено, что введение волокон в эластомерную композицию способствует сохранению упруго-прочностных свойств при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха. При этом наилучшим комплексом свойств характеризуются резины, содержащие волокна ВХИ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев, Е.М. Получение волокнистых наполнителей резин и пути улучшения их свойств: Тем. обзор / Е.М. Соловьев, Т.Н. Несиоловская, И.А. Кузнецова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1986. – 50 с.
2. Современные проблемы модификации природных и синтетических волокнистых и других полимерных материалов: теория и практика / под. ред. А. П. Морыганова, Г. Е. Заикова – СПб.: Научные основы и технологии, 2012. – 466 с.
3. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2009. – 560 с.

УДК 66.061.18

Студ. Ю. А. Степанович

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов БГТУ)

## **РОЛЬ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

При смешении двух и более компонентов может образоваться механическая смесь или раствор (при условии отсутствия химического взаимодействия). Механическая смесь – это система, где компоненты никоим образом не взаимодействуют друг с другом. Раствор – это однофазная (гомогенная) система переменного состава, образованная не менее чем двумя независимыми компонентами (растворитель и растворенное вещество). В отличие от механических смесей, растворам присуще взаимодействие между компонентами (происходят процессы диссоциации, сольватации и др.). Очевидно, что при планировании химических процессов необходимо учитывать взаимодействие участников химических реакций с растворителями в которых эти же реакции протекают. А так как в растворах протекает большинство технологических процессов, знание закономерностей этих реакций важно.

Классификаций растворителей можно привести множество. Эти классификации в основном основаны на химических свойствах растворителей и нужны для того, чтобы понять как тот или иной вид растворителя может влиять на химический процесс. Растворители по их природе подразделяют на органические и неорганические. Важнейшим неорганическим растворителем является вода. Также используют такие неорганические растворители как серная кислота, жидкий аммиак и другие. Важнейшие органические растворители это, прежде всего, углеводороды и их галогенопроизводные, спирты, простые и сложные эфиры, кетоны, нитросоединения. На основе кислотно-основных свойств выделяют протонные (вода, метанол, этанол, муравьиная кислота, фтороводород) и апротонные (диметилсульфоксид, диметилформамид, диоксан, тетрагидрофуран) растворители. Здесь особую роль отводят кислотно-основным представлениям Бренстеда-Лоури. К протонным относят растворители, которые проявляют протон-донорную или протон-акцепторную функцию по отношению к растворенному веществу. В зависимости от этого протонные растворители, в свою очередь, делят на протогенные (способные поставлять протоны), протофильные (способные принимать протоны) и амфипро-

тонные (способные как поставлять, так и принимать протоны). К апротонным растворителям, соответственно, относят растворители не проявляющие протонные функции. Растворители также подразделяют на полярные и неполярные основываясь на их диэлектрической проницаемости. Полярные растворители (вода, этиловый спирт) – это растворители молекулы которых имеют дипольный момент. Молекулы неполярных растворителей (тетрахлорметан, бензол), соответственно, дипольным моментом не обладают. В ходе химической реакции раствор представляет собой многокомпонентную систему включающую в себя субстрат, реагент, растворитель, продукты основной и побочных реакций. Состав этой системы будет меняться по ходу реакции. Как уже отмечалось ранее, растворам присуще взаимодействие между компонентами. Возникающие межмолекулярные взаимодействия между растворенными веществами и растворителем могут как ускорять, так и замедлять процесс химического взаимодействия. Между растворенным веществом и растворителем устанавливаются межмолекулярные взаимодействия с участием разных по природе сил, объединенных общим понятием «сольватация». Силы межмолекулярного взаимодействия подразделяют на две группы: силы обусловленные электростатическим взаимодействием (ориентационные, индукционные и дисперсионные силы) и силы обусловленные химическим взаимодействием (образование комплексов с различной степенью прочности). Вклад в общую сольватацию ее электростатической и химической составляющих является неоднозначным. В одних случаях превалирует первая составляющая, а второй можно пренебречь. При наличии сильных химических взаимодействий между растворенными частицами и молекулами растворителя можно пренебречь физической составляющей сольватации. Сольватации подвергаются не только исходные соединения, но и промежуточные и конечные продукты химических реакций, протекающих в растворах. Сольватация существенным образом сказывается на реакционной способности частиц. Для того чтобы произошла реакция, необходима энергия, разрушающая сольватную оболочку реагирующих молекул. Сольватация промежуточных и конечных продуктов может дать выигрыш в энергии, стимулирующий ход химической реакции. Роль растворителя на течение химической реакции надо связывать с характером процессов сольватации всех участников взаимодействия. В процессах сольватации может происходить перераспределение электронной плотности, что должно приводить к ослаблению или упрочнению химических связей. Так, полярные растворители, облегчающие разделение зарядов, бла-

гоприятствуют реакциям, включающим гетеролитическое расщепление. Неполярные растворители, напротив, благоприятствуют радикальным реакциям. Растворители кислотного характера благоприятствуют протеканию реакций электрофильного типа с образованием карбокатиона. Из-за кислого характера растворитель способен сольватировать нуклеофильные анионы и может также облегчать анионоидный отрыв при реакциях замещения. Если растворитель будет связывать катион, оставляя анион несольватированным, то он может сильно стимулировать нуклеофильные реакции.

Далее будут приведены примеры влияния растворителей на некоторые факторы: кислотно-основное равновесие и скорость химической реакции.

Представим схемы ионизации кислоты АН и основания В в амфотерном протонном растворителе LH :



Поскольку кислотно-основные равновесия всегда сдвигаются в сторону образования более слабой кислоты и более слабого основания, нетрудно убедиться, что повышение основности растворителя LH (1) или его кислотности (2) будет сдвигать равновесия (1) и (2) вправо. То есть эффективная сила кислоты тем выше, чем выше сродство среды к протону. К примеру, известно, что в водных растворах карбоновые кислоты слабо ионизированы, но в более основном жидком аммиаке они ионизированы практически полностью.

Согласно классической теории кинетики реакций Аррениуса, превращению исходных реагентов в продукты реакции должно предшествовать преодоление ими некоторого энергетического барьера (энергии активации). То есть на пути превращения наблюдается образование переходного состояния, отличающегося высокой свободной энергией. Происходит перераспределение электронной плотности с изменением характера сольватации растворителем и уровня свободной энергии. Если смена растворителя приведет к усилению сольватации преимущественно переходного состояния, не меняя характера сольватации исходного реагента, тогда энергия активации понизится (отличия энергетических диаграмм представлены на рисунке), что будет способствовать увеличению скорости реакции. Если же растворитель будет преимущественно сольватировать исходный реагент, то энергия активации будет возрастать, а скорость реакции снижаться.



1 – до смены растворителя, 2 – в растворителе, сольватирующем преимущественно переходное состояние

**Рисунок - Диаграмма изменения энергии Гиббса в ходе реакции:  
1 – до смены растворителя, 2 – в растворителе, сольватирующем преимущественно ПС**

Таким образом, влияние растворителя на выход продуктов реакции будет определяться совокупным эффектом рассмотренного выше. Даже ограниченное число рассмотренных примеров указывает на то, что роль растворителя в химическом процессе является одним из важнейших факторов управления последним. Многие исследователи считают влияние сольватации не менее важным фактором, чем, например, электронные влияния заместителей на скорость реакции и ее направление.

Подбирая растворитель для конкретного процесса надо учитывать природу исходных реагентов, возможный механизм протекающей реакции, предположительную природу переходного состояния и ориентировочно оценить возможные схемы специфических взаимодействий. В случае многостадийного синтеза для каждой стадии приходится подбирать свой растворитель. Большой опыт применения растворителей в органической химии привел к широким обобщениям, на основании которых сформулированы определенные рекомендации по применению растворителей для наиболее часто осуществляемых реакций. При этом не следует забывать, что индивидуальные растворители не всегда могут обеспечивать оптимальную среду для осуществления химического процесса. В ряде случаев смесевые растворители могут лучше соответствовать параметрам растворяемых веществ.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Москва В. В. Роль растворителей в органической химии // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 4. С. 44–50.

УДК 678.652.41.21

Магистрант А. П. Логиш  
Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько  
(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов БГТУ)

## **ПУТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ОЛИГОМЕРНОМ СВЯЗУЮЩЕМ КФС**

Цель работы — пути снижения содержания формальдегида в олигомерном связующем карбаминоформальдегидной смоле (КФС) и регулирование ее эксплуатационных свойств путем химической модификации.

Карбаминоформальдегидные смолы широко используются в строительстве, деревообработке и некоторых других отраслях.

КФС используются в производстве ДВП и ДСП; фанеры; лаков и красок; влагостойких бумаги и картона (пропитка); пенопласта.

Главные преимущества этих смол — низкая стоимость и высокая реакционная способность (способность к быстрому отверждению).

Однако главным недостатком таких смол является высокая эмиссия свободного формальдегида. Поэтому разработка и внедрение малотоксичных смол, позволяющих получать экологически безопасную и соответствующую по прочностным показателям продукцию, является актуальной задачей.

Одним из методов решения поставленной задачи является модификация КФС. Выбор наиболее подходящего способа модификации КФС и является целью работы.

Для получения результатов, удовлетворяющих поставленную задачу, был изучен процесс получения КФС. КФС является продуктом поликонденсации карбамида и формальдегида. Одна молекула карбамида теоретически может присоединить 4 молекулы формальдегида. Но практически из-за соотношения констант скоростей образования моно-, ди-, три- и тетра- метилольных производных даже при значительном избытке формальдегида количество тетра-производных минимально. После протекания реакций поликонденсации метилольных производных образуется КФС. Технологический процесс состоит из следующих стадий:

- загрузка воды и карбаминоформальдегидного концентрата;
- нейтрализация раствором щелочи;
- загрузка первой порции карбамида;
- выдержка: снижение рН сульфатом аммония; загрузка второй порции карбамида;

– охлаждение.

Для модификации применялись спирты и амины, которые добавлялись на стадии добавления второй порции карбамида.

Полученные образцы смолы были проверены по следующим показателям: содержание свободного формальдегида, время желатинизации, условная вязкость. Физико-химические и физико-механические характеристики образцов определялись по действующим стандартам.

Анализ результатов исследования свидетельствует об изменении физико-химических и физико-механических характеристик в зависимости от количества и природы модификатора.

Как видно из результатов исследований введение модификаторов в состав карбамидоформальдегидной смолы оказывает существенное влияние на содержание свободного формальдегида. Оказываемое влияние на время желатинизации и условную вязкость олигомерной смолы несущественно. Наилучший эффект наблюдается при добавлении ди- и триаминов. Затем полученные образцы смолы использовались для получения фанеры. Технологические параметры прессования приведены в таблице.

**Таблица — Технологические параметры прессования**

Наименование параметра	Значение
Температура, °С	115
Давление, МПа	20
Время прессования, мин	
-прессование	5
-сброс давления	1

Рецептура клеевой композиции зависела от времени желатинизации используемой смолы. Количество отвердителя на 1 кг смолы составляло 3-13 г. Полученные образцы фанеры испытывались на предел прочности при скалывании, предел прочности при статическом изгибе и на содержание формальдегида. Исходя из полученных результатов, наибольшее влияние на карбамидоформальдегидные смолы оказывают амины, в частности, меламин и диэтилентриамин. Это объясняется наличием нескольких атомов азота, которые участвуют в реакциях с макромолекулами карбамидоформальдегидных смол, тем самым укрепляя сетчатую структуру смол, а также связывая свободный формальдегид. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют, что при добавлении спиртов наблюдается уменьшение прочности клеевого шва, но значения находятся в пределах нормы, а при добавлении аминов предел прочности при скалывании и статиче-

ском изгибе увеличивается. Это объясняется увеличением густоты сшивок при участии аминов в реакциях отверждения, что увеличивает водостойкость клеевого шва. Токсичность образцов фанеры снижается при модификации спиртами и аминами. Наиболее существенное снижение наблюдается при добавлении также меламина, этиледиаминна и диэтилентриаминна. Таким образом, исследованные способы модификации могут применяться в производстве карбамидоформальдегидных смол и древесно-плитных изделий с пониженной токсичностью и увеличенной влагостойкостью.

УДК 667.633.2

Студ. Е. В. Бобович

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов БГТУ)

### **МЕЛАМИНОАЛКИДНОЕ ПОКРЫТИЕ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СУШКИ**

Значительный научный и практический интерес представляют исследования по модифицированию крупнотоннажных промышленно производимых полимеров реакционноспособными полифункциональными соединениями. Использование такого подхода позволяет существенно улучшить свойства многих промышленных полимеров.

Целью данной работы являлось исследование возможности снижения температуры формирования покрытий и улучшения их эксплуатационных свойств на основе промышленно-производимой меламиноалкидной смолы МЛ-0136 (ОАО «Лида-лакокраска»). Возможность снижения температуры и продолжительности формирования защитных покрытий с использованием МЛ-0136 обеспечит уменьшение энергозатрат, удешевление технологического процесса создания защитных покрытий на субстратах из низкосортной стали, увеличив срок службы металлоизделий и конструкций.

В качестве реагента-модификатора был использован реакционноспособный диангидрид тетракарбоновой кислоты бициклической структуры - диангидрид бицикло/2,2,2/-окт -5-ен-2,3,5,6- тетракарбоновой кислоты (ДАБЦО).

Модификацию лака МЛ-0136 диангидридом бицикло/2,2,2/-окт -5-ен-2,3,5,6- тетракарбоновой кислоты осуществляли следующим образом: в готовую смолу, полученную в производственных условиях ОАО «Лида-лакокраска», нагретую до 80°C вводили рассчитанное на массу сухого остатка (51%) количество ДАБЦО (0,01- 0,05мас.%). Получен-

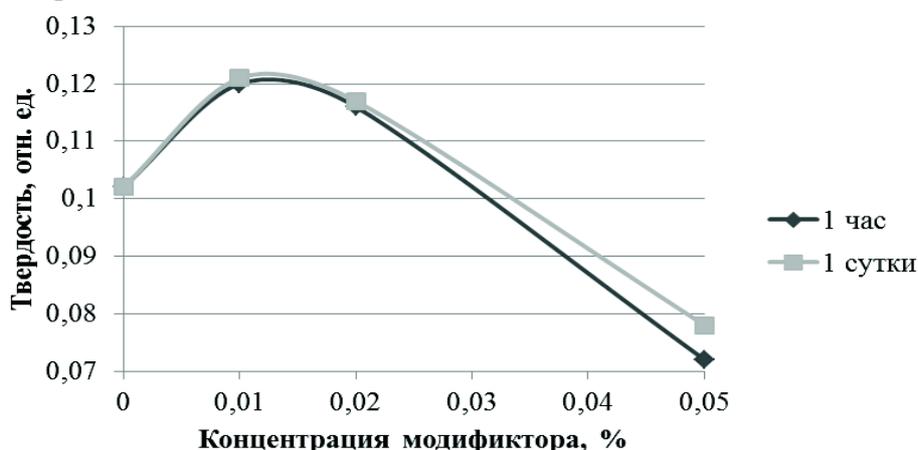
ную олигомерную композицию при перемешивании выдерживали в этих условиях 10 минут и оставляли остывать. Остывшую до комнатной температуры пленкообразующую композицию, наносили на стальные подложки из низкосортной стали марки 08 КП методом полива через фильеру и отверждали в термошкафу при 120-130°C в течение 40-60 минут.

**Таблица – Результаты эксперимента по модификации лака МЛ-136**

Количество модификатора, % мас.	Время отверждения при 120-130°C, мин	Твердость лакокрасочного покрытия, отн.ед.		Адгезия лакокрасочного покрытия, баллы	Прочность покрытия при ударе, см
		через 1 сутки	через 7 суток		
0	60	0,102	0,102	0	>100
0,01	40	0,120	0,121	0	>100
0,02	40	0,116	0,117	0	>100
0,05	50	0,072	0,078	0	>100

Для полученных покрытий измеряли относительную твердость, прочность при ударе и адгезию. Результаты эксперимента приведены в таблице. График зависимости твердости лакового покрытия от времени отверждения и концентрации модификатора представлен на рисунке.

Время отверждения до степени 3 для каждого образца было различным: необходимо отметить, что образцы с модифицированным покрытием отверждались быстрее, чем с немодифицированным во всем интервале исследованных температур. Причем образец с содержанием модификатора 0,05мас.% и более отверждался медленнее, чем с содержанием ДАБЦО 0,01 - 0,03мас.%.



**Рисунок – Зависимость относительной твердости покрытий от времени отверждения и концентрации модификаторов**

Адгезия и прочность покрытия при ударе для всех образцов неизменна. Из графика видно, что при концентрации модификатора от 0,01 мас.% до 0,03 мас.%, относительная твердость покрытия значительно возрастает по отношению к немодифицированному покрытию, причем уменьшается время отверждения покрытия, то есть ДАБЦО оказывает каталитическое действие на процесс структурирования в системе полифункциональных олигомеров. Однако при добавлении большего количества модификатора происходит резкое снижение твердости.

УДК 678.55(075.8)

Студ. А. А. Волчков

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько, проф. Е. В. Воробьева  
(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ И СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ**

Полиакриламид и его сополимеры широко применяются в бумажном производстве, для отделки текстильных изделий. Так, при обработке бумаги раствором полиакриламида значительно повышается ее прочность. Он используется в качестве стабилизатора латекса натурального каучука и латекса поливинилацетата. По стабилизирующей способности полиакриламид превосходит поливиниловый спирт. Полиакриламид является высокоэффективным структурообразователем почвы.

Растворы полиакриламидов являются одними из наиболее распространённых промышленных флокулянтов, используемых для водоочистки. Одним из важнейших характеристик этих растворов является их реология, то есть их текучесть. Исследование водных растворов полиакриламидов ведутся уже давно, что позволило установить ряд закономерностей, используемых при проектировании и использовании систем водоочистки. Однако исследования растворов полиакриламидов в солевых растворах ведутся в малых объемах, что не позволяет использовать флокулянт на основе полиакриламида в процессе получения неорганических соединений. Исследования в данной области могут привести к следующим результатам:

- оптимизации процесса водоочистки на предприятиях химической промышленности Республики Беларусь;
- использование флокулянтов на других технологических стадиях;

– определению новых направлений модификации полиакриламидов с целью улучшения их реологических характеристик в солевых растворах.

Основной целью исследования являлось изучение степени растворения сополимеров полиакриламида в различных растворителях. О степени растворения полимера можно судить по вязкости полученного раствора.

Приготовления растворов полиакриламидов проводится в соответствующих растворителях. В данной работе качестве растворителей были выбраны дистиллированная вода и 25 %-ный раствор NaCl.

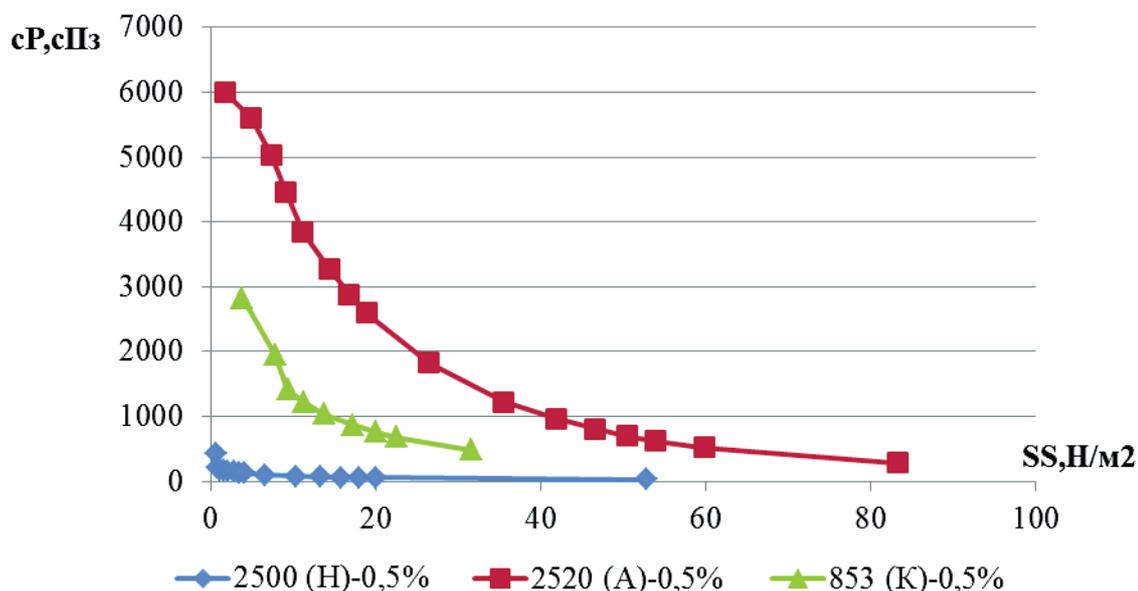
В качестве объектов исследования было выбрано три типа следующих сополимеров акриламида с концентрацией 0,5 мас. %: неионный (praestol 2500), анионный (praestol 2530), катионный (praestol 853).

Растворы полимеров готовили в химических стаканах объемом 150-300 мл при постоянном перемешивании мешалкой специальной формы в течении 1 и 24 часов. На первом этапе готовили навеску полимера, исходя из выбранного объема химического стакана, и необходимый объем растворителя. Далее в химический стакан заливали растворитель и при работающей мешалке аккуратно, «погранульно» вводили навеску полимера. В зависимости от опыта перемешивание осуществляли в течение 1- 24 часов. После растворения образца полимера содержимое фильтровали на ситах с диаметром отверстий 0,21 мм для отделения гель-фракции. Полученный фильтрат использовали для измерения вязкости.

Вязкость полученного фильтрата измеряли на вискозиметре Брукфильда. Принцип работы вискозиметра основан на сопротивлении исследуемой среды вращению цилиндрического шпинделя. Основной задачей при проведении измерений является подбор шпинделя. Его выбирают исходя из нагрузки на шпиндель во время измерения, она должна быть в интервале от 10 до 100 %. Для исследований были выбраны два шпинделя №18 и №16. Для измерения вязкости исследуемый раствор помещали в кюветы объемом 5 и 10 мл. Включали прибор и проводили зануление. Затем устанавливают шпиндель и первую скорость вращения. После установления стабильных показаний результат фиксировали, и переключали скорость вращения шпинделя. Измерения проводили в интервале скоростей от 0,1 до 100.

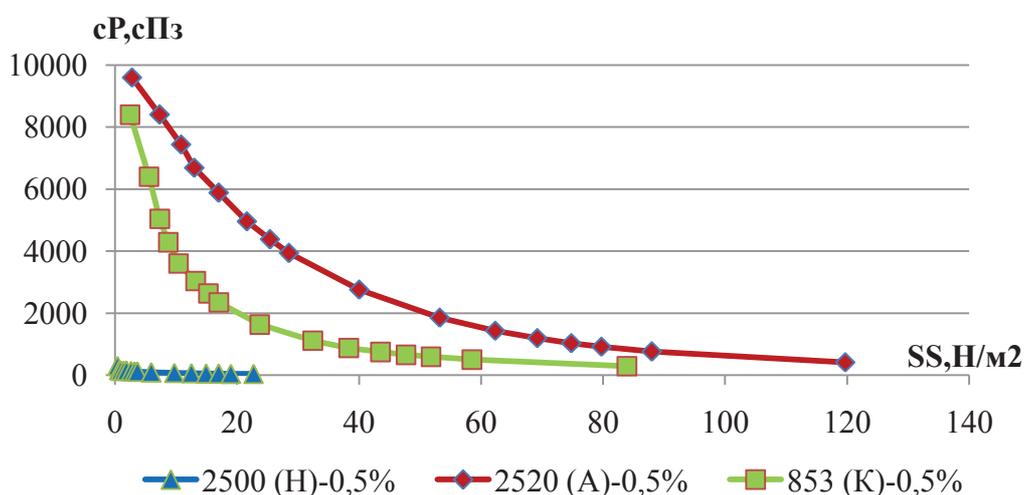
На вискозиметре Брукфильда измеряли следующие параметры: вязкость, напряжение сдвига, скорость сдвига. В результате исследований был получен ряд зависимостей вязкости от напряжения сдвига.

На рисунке 1 представлена зависимость вязкости от напряжения сдвига для растворов приготовленных в дистиллированной воде в течении 1 часа.



**Рисунок 1 – Реологические характеристики для растворов сополимеров полиакриамидов в дистиллированной воде (время растворения 1 ч)**

На рисунке 2 представлена зависимость вязкости от напряжения сдвига для растворов приготовленных в дистиллированной воде в течении 24 часов.



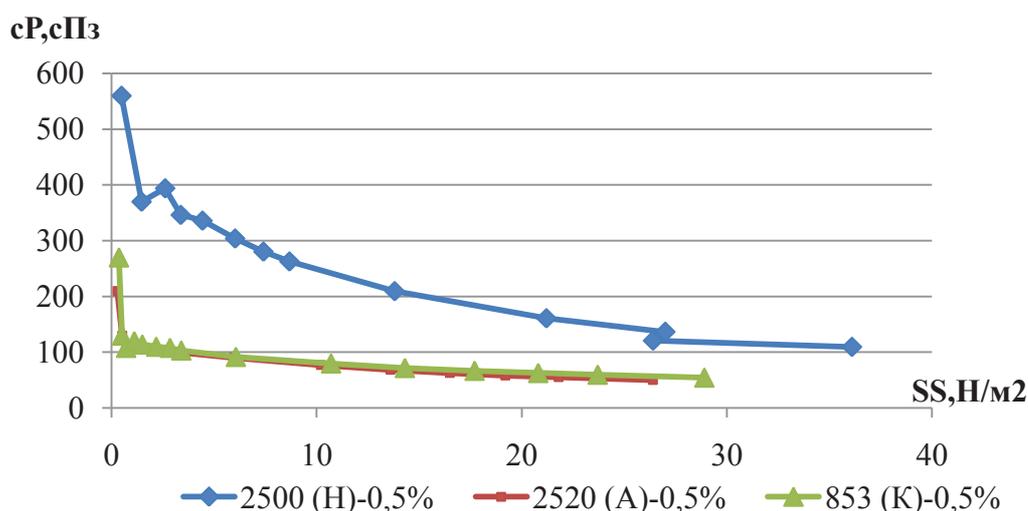
**Рисунок 2 – Реологические характеристики для растворов сополимеров полиакриамидов в дистиллированной воде (время растворения 24 ч.).**

По полученным экспериментальным данным можно заключить, что растворы, приготовленные в дистиллированной воде, совпадают с

результатами полученными ранее многими исследователями. Вязкость уменьшается в ряду анионный > катионный > неионогенный полимер.

Однако результаты растворения в насыщенном солевом растворе противоречат полученным нами экспериментальным зависимостям в чистой воде. Так, при растворении в течении часа вязкость анионного сополимера становится меньше вязкости катионного, а при растворении в течении 24 часов практически равные вязкости катионного и анионного становятся меньше неионогенного. На основании этого можно предположить, что во время растворения катионного и анионного сополимеров полиакриламидов происходит выведение макромолекул полимеров из растворов путем связывания их с молекулами соли.

На рисунке 3 представлена зависимость вязкости от напряжения сдвига для растворов приготовленных в 25% растворе NaCl в течении 24 часов.



**Рисунок 3 – Реологические характеристики для растворов сополимеров полиакриламидов в 25% растворе NaCl воде (время растворения 24 ч)**

Таким образом, в ходе проведения экспериментальных исследований выяснилось, что реологические свойства солевых растворов полиакрил-амидов в корне отличаются от аналогичных характеристик водных растворов. Кроме того, наблюдалось выпадение осадка соли из растворов полимеров после введения анионного и катионного сополимера акриламида.

Исходя из вышеизложенного требуется дальнейшее проведение исследований выпадающих осадков с целью установления их состава.

УДК 661.7(075.8)

Студ. А. Г. Дубович, Е. А. Науменко  
Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько  
(кафедра технологии нефтехимического синтеза и  
переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **КАТАЛИЗ В СОВРЕМЕННЫХ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

Катализаторы – это вещества, которые увеличивают скорость реакции. Катализатор многократно участвует в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но по окончании каталитического акта восстанавливает свой химический состав. Таким образом, сам катализатор в реакции не расходуется и в состав конечных продуктов не входит.

В настоящее время более 80% нефти перерабатывают с использованием каталитических процессов. На применении катализаторов основаны многие методы переработки нефтепродуктов: каталитический крекинг, риформинг, изомеризация, ароматизация, алкилирование углеводородов. Из твёрдого и газообразного топлива при помощи катализаторов можно получать жидкие моторные топлива. Без катализаторов невозможно осуществление большинства процессов органического синтеза – процессов окисления, гидрирования, дегидрирования, гидратации, дегидратации и др. При помощи катализаторов получают исходные вещества для основного и тонкого органического синтеза, мономеры для синтеза высокомолекулярных веществ. Например, каталитические процессы применяются в производстве метанола, этанола, формальдегида, ацетальдегида, уксусной кислоты и других органических продуктов. Катализ применяется в производстве серной кислоты, водорода, аммиака, азотной кислоты. Без катализаторов не обходится получение многих лекарств, витаминов, биологически активных веществ и т.п. Каталитическое гидрирование жидких растительных масел является основой производства маргарина. В последние годы катализаторы стали применять для решения энергетических задач. Весьма перспективным является создание топливных элементов для экономичного преобразования энергии топлива в электрическую энергию. Основным направлением в экологическом катализе является очистка выбросов промышленных производств и выхлопных газов автомобилей от вредных веществ. Наиболее актуальными проблемами являются удаление оксидов серы и азота из отходящих газов промышленных предприятий, каталитическая очистка отходящих газов дизельных двигателей от сажи, разработка катализаторов окисле-

ния летучих органических соединений. Первостепенное внимание уделяется созданию каталитических процессов очистки сточных вод и питьевой воды от загрязнений, в частности, удалению из воды нитратов. Основное значение катализа заключается в том, что катализаторы делают возможными многие химические реакции, позволяют осуществлять их с меньшими энергетическими затратами, при более низких температурах и давлениях. Подбирая соответствующим образом катализаторы, можно осуществить процессы в желаемом направлении и с нужной скоростью.

Катализатор должен иметь низкую температуру зажигания. Температура зажигания – это минимальная температура, при которой катализатор имеет достаточную активность. Например, температура зажигания ванадиевого катализатора равна 380-420 °С. При увеличении температуры выше температуры зажигания происходит резкое увеличение скорости реакции. С технологической точки зрения лучше использовать катализаторы с низкой температурой зажигания. Это позволяет снизить энергетические затраты на предварительный нагрев реагентов и облегчает пуск аппаратов. Катализатор должен быть термостойким. Термостойкость – это устойчивость катализатора к действию высоких температур; его способность не спекаться и не разрушаться при высоких температурах. Катализатор должен быть прочным. Механическая прочность – это способность катализатора не разрушаться при загрузке, выгрузке, транспортировке и т.п. Катализатор должен быть стойким к действию контактных ядов. Средний срок службы катализаторов составляет 3-5 лет. Катализатор должен иметь пористую структуру. Каталитическая реакция протекает в основном на поверхности пор катализатора. Чем выше пористость катализатора и чем меньше диаметр пор, тем больше внутренняя поверхность, а, следовательно, тем больше скорость процесса.

Необходимо отметить, что, в присутствии катализаторов химические реакции ускоряются в тысячи и миллионы раз, протекают при более низких температурах, что экономически выгодно.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Лебедев Н.Н. //Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Москва, 1971. Ч.2.- М., 1971. – С.641–645.
- 2 Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. //Теоретические основы технологии производства органических веществ, Минск, 2007., С.48.

УДК 678.742.2; 66.095.26

Студ. С. С. Шиканов

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

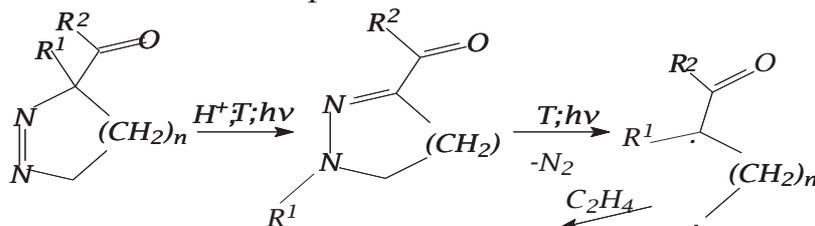
## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИНИЦИИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

Широкое применение и многотоннажность производства полиэтилена не упраздняют весьма актуальные вопросы о снижении энергоемкости процесса полимеризации и получении продукта с новыми свойствами. В связи с этим интересным представляется поиск и исследование иницирующих способностей сопряженных насыщенных и олефиновых алициклических азосоединений, диеновых diaзосоединений (карбонильных и пространственно затрудненных), различных сопряженных олефиновых, карбонильных и насыщенных соединений диазирина.

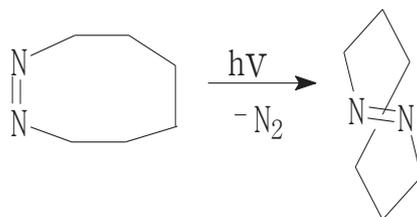
Главная в химическом отношении ожидаемая сложность при использовании diaзосоединений - это хелетропное циклоприсоединение карбенов к этилену. В случае использования указанных соединений замыкания в цикл возможно избежать за счет аллильной, карбен-карбеновой и других перегруппировок, изомеризации углеродного скелета, с превращением карбенов в различные моно- и бирадикалы (обычные, аллильные и иные). Процесс может осложняться образованием незначительных разветвлений, малых циклов (внутримолекулярная циклизация, [2+2] циклоприсоединение образующихся в процессе перегруппировок алленов) и ненасыщенностей. Внедрение пространственно затрудненных карбенов по связи С-Н малоконкурентно. Возможность триплетного (Т) и синглетного (S) состояний карбенов разнообразит и усложняет химизм процесса полимеризации. Фотолиз преимущественно дает синглетный карбен. Выигрыш энергии составляет  $E(S) - E(T) \approx 45$  кДж/моль. Стабилизация синглетного состояния осуществляется за счет уменьшения валентного угла (от  $136 - 140^\circ(T)$  до  $102^\circ(S)$ ), большего  $\sigma - p$  расщепления путем взаимодействия одной из несвязывающих орбиталей карбена с орбиталями заместителя, подающими (принимающими) электроны от термически или фотолитически генерированного карбена. «Горячие» или колебательно-возбужденные циклопропаны еще до дезактивации претерпевают мономолекулярную перегруппировку. Спиновое состояние карбена зависит от: состояния в момент образования; природы основного состояния; относительных скоростей процессов перехода внутри системы и

реакции образования продукта. Синглетным карбенам характерно хелетропное циклоприсоединение (перициклическая реакция), внедрение в С-Н связь, триплетным - двухстадийное присоединение через образование бирадикала. Активность (S)»»(T). Азот способствует превращению S→T. Диазосоединения легко разлагаются фотолизом при длине волны в интервале 245-360 нм ( $\lg \approx 1,3 \div 4,54$ ) с квантовым выходом от 0,10 до 0,85.

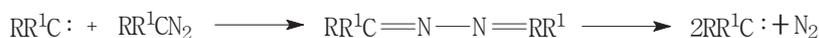
Инициирование осложняется обрывом цепи путем хелетропного циклоприсоединения; образованием  $\Delta^1$  - пиразолинов (1,3-диполярное циклоприсоединение) с изомеризацией их в  $\Delta^2$  - пиразолины и последующим распадом; образованием азинов; реакцией внедрения (для S- карбенов). 1,3- диполярное циклоприсоединение и изомеризация подобно  $\Delta^1$  - пиразолинам (n=1) в  $\Delta^2$ . Есть основания полагать, что  $\Delta^1$  выделяют азот легче, чем  $\Delta^2$ . Изомеризация с течением времени происходит и самопроизвольно в случае наличия сопряжения с радикалом. Отсутствие пространственных затруднений повышает вероятность циклизации с обрывом цепи.



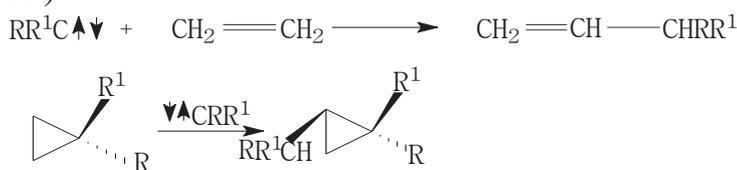
Облучение может осложняться образованием транс – изомеров:



Образование и распад азинов при повышенной температуре:



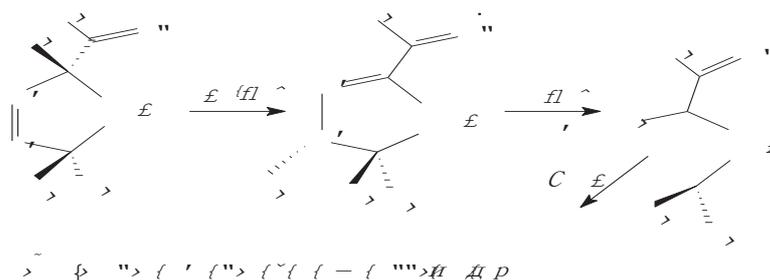
Внедрение (S)-карбена малоконкурентно в сравнении с хелетропным циклоприсоединением (особенно при объемных и разветвленных R и R<sup>1</sup>).



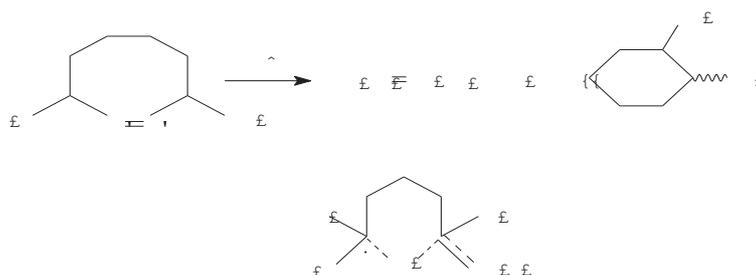
Механизм межмолекулярного циклоприсоединения согласно Скеллу зависит от спинового состояния карбена, соотношения скоростей инверсии спина и вращения вокруг  $\sigma$ -связи. Возможно, подобрав нужные температуру, давление и концентрации мономера и инертного газа, получится осуществить гомохиральную полимеризацию.

Предлагаемые соединения:

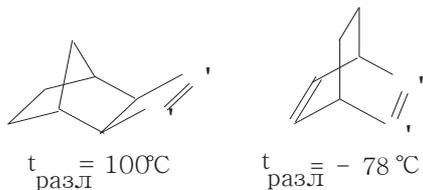
Пространственно затрудненные 3,3,7,7(8,8;9,9;10,10)-тетракилпергидро[1,2]дiaz-окины,-онины,-ецины и др. различного строения (полярные и неполярные: карбоксильные, нитрильные, эфирные и иные).



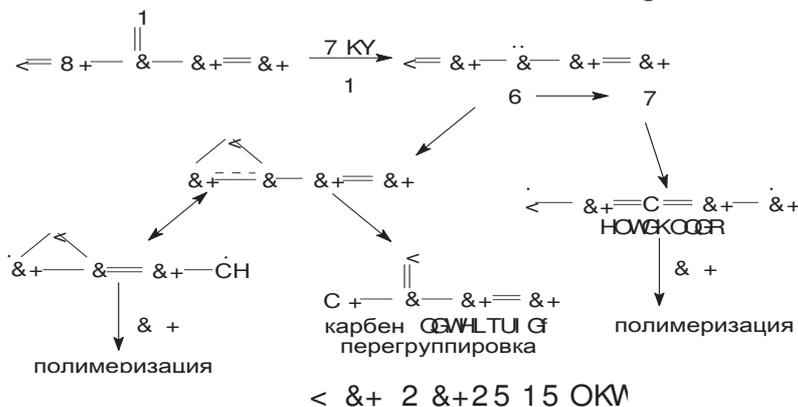
Т. к. циклы при  $n=7-11$  образуются с трудом и в малых количествах, то можно предположить, что соответствующие соединения могут обладать достаточно хорошими иницирующими способностями. Алифатические азосоединения имеют низко лежащее  $n, \pi^*$ - электронное состояние, поэтому они фотолитически распадаются преимущественно из синглетного состояния при обычной температуре и длинах волн не более 350 нм ( $lg \approx 1 \div 2$ ) с квантовым выходом от 0,011 до 1,0. При термическом деазетировании циклизация может сопровождаться образованием алкенов в результате внутримолекулярного диспропорционирования:



При наличии близко расположенной двойной связи к азо-связи возможна низкоэнергетическая согласованная [4+2]-цикловерсия в отличие от высоко энергетического [2+2]- пути:

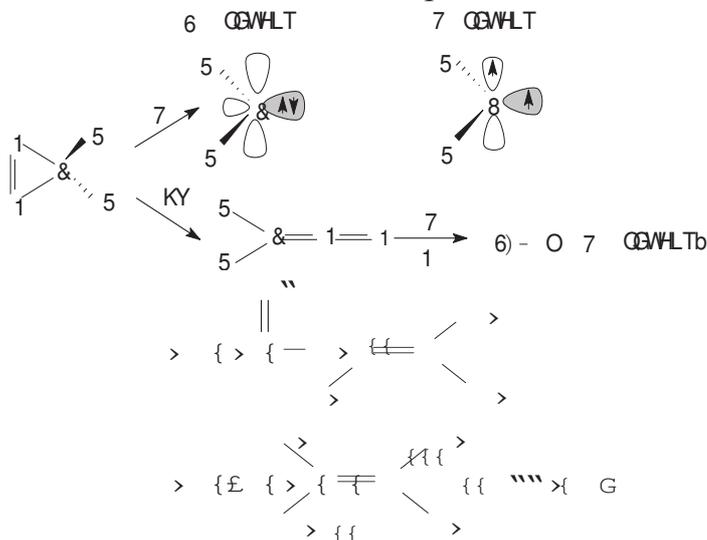


Диеновые диазосоединения, в том числе карбонильные:



Замещенные диазирины.

В силу большей устойчивости, чем диазосоединения (некоторые могут выдерживать нагревание до 100-160°C) и в тоже время легкости генерирования карбенов (при УФ облучении и  $t$  до 160°C), могут служить удобными инициаторами. Образованные из них карбены по активности подобны кетеновым карбенам.



Современное состояние химии средних и макроциклов свидетельствует о возрастающем интересе к восьмичленным и другим циклам, но пока что практически методы синтеза ограничиваются реакциями Куртиса и комплексообразующими азотсодержащими соединениями аналогичными краун-эфирам и тому подобным. В виду сложности химизма и новизны предлагаемых соединений, возможность

использования указанных типов инициаторов в этом направлении требует дальнейшего детального исследования, расчета  $g$  – фактора для резонансных структур радикальных интермедиатов, синтеза соединений, а в отношении алициклических пространственно затрудненных азосоединений представляет собой проблему высокоэффективных методов получения средних и макрогетероциклов с 1,2-дiazosвязью. Ожидается, что указанные вещества могут иметь важное практическое значение в химии радикальной полимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Общая органическая химия. / Под ред. Д. Бартона и У. Д. Оллиса. Т. Азотсодержащие соединения. / Под ред. И. О. Сазерленда. – Пер. с англ. / Под ред. Н. К. Кочеткова и Л. В. Бакиновского. – М.: Химия, 1982. -736 с., ил.
2. Овербергер Ч.Дж., Анселм Ж-П., Ломбардино Г. Дж. Органические соединения со связями азот-азот. - М. 1970.
3. C. Rappe, L. Knutsson, N. J. Turro, R. B. Gfgosian, J. Am. Chem. Soc. 92,2032(1970).
4. F.W.Bordwell, M.W.Carlson, J.Am.Chem. Soc.92,3377 (1970)
5. Макромолекулярные металлохелаты / А. Д. Помогайло, И. Е. Уфлянд.– М.: Химия, 1991. 304 с. – ISBN 5 – 7245 – 0500 – 2.

УДК 678.6/7:665.64

Студ. К. И. Трусков

Науч. рук. доц. А. И. Юсевич

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **СИНТЕЗ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛЫ ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА**

Пиролиз углеводородного сырья является основным процессом для получения низкомолекулярных олефинов, которые используются для производства полиэтилена и полипропилена. Помимо целевых газообразных алкенов в процессе пиролиза образуются попутные жидкие продукты: пироконденсат (пиробензин или легкая смола пиролиза) и тяжелая смола пиролиза, характеризующиеся высоким содержанием непредельных углеводородов, в том числе диенов, склонных к полимеризации (таблица 1).

Поэтому одним из вариантов переработки жидких продуктов пиролиза является их полимеризация с получением нефтеполимерных смол (НПС), обладающих уникальными физико-химическими свойствами. НПС относятся к низкомолекулярным синтетическим смолам

и находят широкое применение в лакокрасочной промышленности в качестве заменителей растительных масел, канифоли, используются как мягчители резин в резинотехнической и шинной промышленности [1]. Преимуществом НПС по сравнению с компонентами растительно-го происхождения является их невысокая стоимость.

В Республике Беларусь пиролизные фракции, пригодные для производства НПС, вырабатываются в достаточном количестве на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк).

**Таблица 1 – Усредненный состав тяжелой смолы пиролиза [1]**

Углеводород	% масс.	Углеводород	% масс.
Этилбензол	0,56	Этилнафталины	4,01
Ксилолы	2,34	Аценафтен	2,93
Стирол	0,34	Флуорен	3,68
$\alpha$ -Метилстирол	0,12	Фенантрен	3,60
Инден	2,22	Антрацен	4,08
Алкилбензолы C <sub>9</sub>	9,24	Дифенил	1,79
Дициклопентадиен (ДЦПД)	0,42	Неидентиф. углеводороды	22,60
Нафталин	8,46	Твердый остаток	28,10
$\alpha$ -, $\beta$ -Метилнафталины	5,51	Всего	100,00

В то же время ОАО «Белшина» (г. Бобруйск) является крупным потребителем стирол-инденовой смолы (СИС), входящей в рецептуру резиновых смесей. Поэтому задача данного исследования состояла в получении нефтеполимерной смолы, удовлетворяющей требованиям ТУ на СИС, которые традиционно применяются в рецептуре резиновых смесей и в настоящее время закупаются по импорту.

В качестве исходного сырья для синтеза НПС была выбрана тяжелая смола пиролиза. Она представляет собой смесь конденсированных алкил- и алкенилароматических углеводородов с двумя и более циклами, олигомеров алкенилароматических углеводородов и некоторого количества асфальтенов и других высокомолекулярных соединений (таблица 1). Плотность тяжелой смолы пиролиза – 1,037 г/см<sup>3</sup>, йодное число – 25,4 г I<sub>2</sub>/100 г.

Синтез нефтеполимерных смол осуществляли термической полимеризацией тяжелой смолы пиролиза в реакторе с мешалкой при температуре 250°C в течение 5 ч при давлении насыщенных паров 1,4–1,6 атм; число оборотов мешалки – 300 оборотов в минуту. После завершения синтеза реакцию смесь охлаждали до 120°C и выгружали из реактора. Было проведено два синтеза нефтеполимерных смол: в атмосфере азота (синтез 1) и в воздушной атмосфере

(синтез 2). Для контроля за ходом синтезов через каждые 30 мин проводился отбор проб, для которых определяли йодное число (ЙЧ) и оценивали содержание винильных групп методом ИК-спектроскопии. Определяли интенсивность полосы неплоских деформационных колебаний винильной группы в области  $910\text{ см}^{-1}$ , которая изменялась в ходе синтеза. В качестве пика сравнения использовали полосу поглощения нафталина в области  $480\text{ см}^{-1}$ , предполагая, что нафталин не расходуется в ходе синтеза и, следовательно, его интенсивность не изменяется. Зависимости йодных чисел (а) и отношения интенсивностей контрольных ИК-полос от времени реакции (б) приведены на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что интенсивность винильных пиков снижается в ходе синтезов, что подтверждается уменьшением значений йодных чисел реакционной смеси. Стоит также отметить, что после 3 ч синтеза относительное содержание винильных групп согласно рисунку 1б не изменяется, т. е. 3 ч достаточно, чтобы прореагировали стирол и его гомологи, а ЙЧ продолжает уменьшаться, на основании чего можно предположить, что дальнейшее уменьшение ЙЧ в ходе синтеза обусловлено превращениями веществ другой природы, в частности ДЦПД и индена. Глубина протекания процесса в воздушной атмосфере больше, чем в инертной (больше снижается ЙЧ), что объясняется присутствием кислорода воздуха, который образует с мономерами пероксиды или гидропероксиды, которые нестойки и легко разлагаются на свободные радикалы, тем самым иницируя процесс полимеризации. В этой связи для ускорения полимеризации можно предложить катализ металлорганическими координационными полимерами типа Cr-MIL-101 [2, 3], которые проявляют высокую активность и селективность в реакциях мягкого окисления непредельных циклических углеводородов.

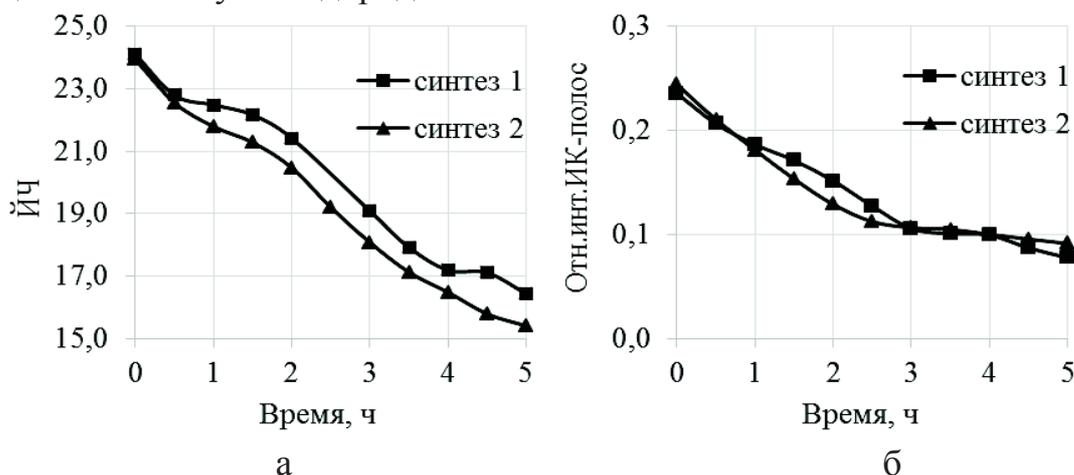


Рисунок 1 – Изменение ЙЧ (а) и интенсивности ИК-полос (б) в ходе синтезов

Так как реакционная смесь представляет собой НПС, которая растворена в непрореагировавших углеводородах, то выделение НПС осуществляли отгоном непрореагировавших углеводородов с помощью вакуумной дистилляции при остаточном давлении 10 мм рт. ст. и различных температурах, осуществляя барботаж инертным газом. Для полученных образцов смол определяли температуру размягчения согласно ГОСТ 11506-73 и плотность по ГОСТ 3900-85. На рисунке 2а представлены зависимости температуры размягчения и выхода НПС от температуры перегонки, на рисунке 2б – зависимости выхода НПС и плотности от температуры размягчения. Из рисунка 2а видно, что при повышении температуры перегонки повышается температура размягчения НПС, выход ее при этом уменьшается.

Таким образом, температуру размягчения НПС можно регулировать не только условиями синтеза, но и варьируя условия перегонки реакционной смеси в процессе выделения целевого продукта.

Зависимости выхода НПС от температуры размягчения, полученные для синтезов в атмосфере азота и воздуха, близки. Плотности смол также отличаются незначительно. При этом, однако, для выделения НПС с заданной температурой размягчения из реакционной смеси, полученной в инертной атмосфере, требуется более высокая температура перегонки по сравнению с реакционной смесью, полученной в окислительной атмосфере, что может свидетельствовать о более низкой молекулярной массе отгоняемых жидких продуктов, образующихся в присутствии кислорода воздуха.

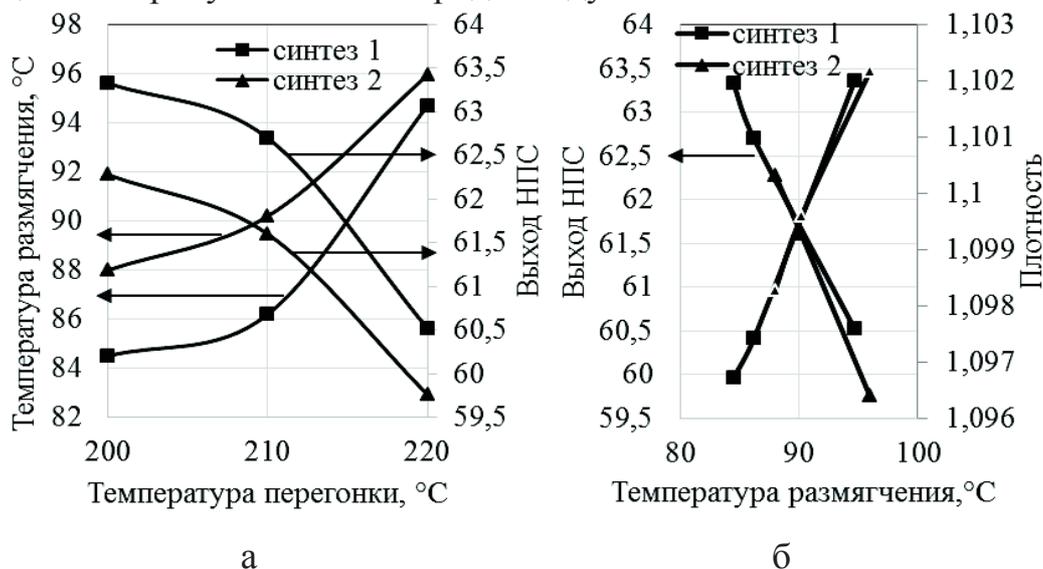


Рисунок 2 – Зависимость температуры размягчения и выхода НПС от температуры перегонки (а); зависимость выхода НПС и плотности от температуры размягчения

Свойства НПС, полученных в двух синтезах, близки, различия йодных чисел реакционных смесей обусловлены разными составами жидких фракций продуктов полимеризации. Для изучения возможного направления их применения необходимы дополнительные исследования.

Таким образом, для получения НПС для шинной промышленности из тяжелой смолы пиролиза термическим способом целесообразно проводить синтез в воздушной атмосфере, так как это позволяет сократить энергозатраты на выделение целевого продукта без значительного уменьшения выхода и ухудшения свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Думский, Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю.В. Думский, Б.Г. Но, Г.М. Бутов – М.: Химия, 1999 г. – 312 с.

2 Трусов, К.И. Синтез и исследование свойств катализатора Pt/ED-Cr-MIL-101 / К.И. Трусов // Наука – шаг в будущее: тезисы докладов X научно-практической конф. студентов, магистрантов и аспирантов факультета «Технология органических веществ», 19 октября 2016 года, Минск. – Минск : БГТУ, факультет ТОВ, 2016. – С.84.

3 Рубаха, Т. В. Синтез, свойства и применение координационных полимеров семейства MIL-101 / Т.В. Рубаха, Б.Н. Байрамгельдыев, К.И. Трусов // Наука – шаг в будущее: тезисы докладов IX научно-практической конф. студентов, магистрантов и аспирантов факультета «Технология органических веществ», 3–4 декабря 2015 года, Минск. – Минск : БГТУ, факультет ТОВ, 2015. – С.58.

УДК 661.7(075.8)

Студ. В.И. Гращенко

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

#### **ФЕРМЕНТЫ КАК ПРОТИТИПЫ КАТАЛИЗАТОРОВ БУДУЩЕГО**

Ферменты (энзимы) - это высокоспецифичные белки, выполняющие функции биологических катализаторов. Катализатор - это вещество, которое ускоряет химическую реакцию, но само в ходе этой реакции не расходуется.

Термин фермент предложен в XVII веке химиком ван Гельмонтом при обсуждении механизмов пищеварения. в 1897 году Э. Бухнер опубликовал работу «Спиртовое брожение без дрожжевых клеток», в которой экспериментально показал, что бесклеточный

дрожжевой сок осуществляет спиртовое брожение так же, как и неразрушенные дрожжевые клетки. В 1907 году за эту работу он был удостоен Нобелевской премии. Впервые высокоочищенный кристаллический фермент (уреаза) был выделен в 1926 году Дж. Самнером.

**Классификация ферментов.** По типу катализируемых реакций ферменты подразделяются на 6 классов. Каждый класс содержит подклассы, так что фермент описывается совокупностью четырёх чисел, разделённых точками.

**Оксидоредуктазы**, катализирующие перенос электронов, то есть окисление или восстановление. Пример: каталаза, алкогольдегидрогеназа.

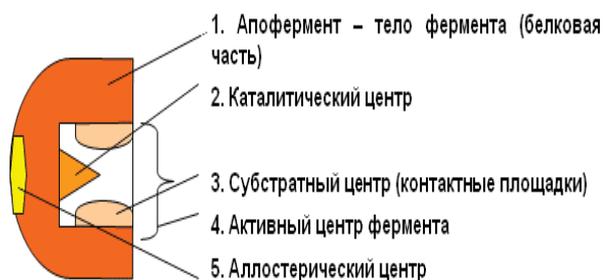
**Трансферазы**, катализирующие перенос химических групп с одной молекулы субстрата на другую. Среди трансфераз особо выделяют киназы, переносящие фосфатную группу, как правило, с молекулы АТФ.

**Гидролазы**, катализирующие гидролиз химических связей. Пример: эстеразы, пепсин, трипсин, амилаза, липопроteinлипаза.

**Лиазы**, катализирующие разрыв химических связей без гидролиза с образованием двойной связи в одном из продуктов, а также обратные реакции.

**Изомеразы**, катализирующие структурные или геометрические изменения в молекуле субстрата с образованием изомерных форм.

**Лигазы**, катализирующие образование химических связей  $C-C$ ,  $C-S$ ,  $C-O$  и  $C-N$  между субстратами за счёт реакций конденсации, сопряжённых с гидролизом АТФ. Пример: лигаза.



Строение. Субстратом (S) называют вещество, химические превращения которого в продукт (P) катализирует фермент (E). Тот участок поверхности молекулы фермента, который непосредственно взаимодействует

с молекулой субстрата, называется активным центром фермента. Он образован из остатков аминокислот, находящихся в составе различных участков полипептидной цепи или различных полипептидных цепей, пространственно сближенных. Каталитический центр - это та область активного центра фермента, которая непосредственно участвует в химических преобразованиях субстрата. Адсорбционный центр - это участок активного центра молекулы фермента, на котором происходит сорбция (связывание) молекулы субстрата. Аллостерически-

ми центрами называют такие участки молекулы фермента вне его активного центра, которые способны связываться слабыми типами связей (значит - обратимо) с тем или иным веществом.

Особенности ферментов, как биологических катализаторов, иногда называют общими свойствами ферментов. К ним относятся:

1. Высокая эффективность действия. Ферменты могут ускорять реакцию в  $10^8$  -  $10^{12}$  раз.
2. Высокая избирательность ферментов к субстратам (субстратная специфичность) и к типу катализируемой реакции (специфичность действия)



3. Высокая чувствительность ферментов к неспецифическим физико-химическим факторам среды - температуре, pH, ионной силе раствора и т. д.

4. Высокая чувствительность к химическим реагентам;

5. Высокая и избирательная чувствительность к физико-химическим воздействиям тех или иных химических веществ, которые благодаря этому могут взаимодействовать с ферментом, улучшая или затрудняя его работу.

Востребованность ферментов – веществ-катализаторов растительного и животного происхождения, которые все чаще используются в фармацевтической и биотехнологической отраслях, демонстрирует быстрый рост в течение ближайших пяти лет. По прогнозам экспертов компании Allied Market Research (США), рынок ферментных средств достигнет к 2020 году \$ 5,4 млрд. Правда, речь идет не только о производстве лекарственных средств, но и применении ферментов в различных отраслях промышленности, например, для создания биотоплива или средств бытовой химии, а также для нужд аграрной и пищевой индустрии.

Задача современной науки и технологии заключается в создании таких катализаторов, которые были бы приближены по своим свойствам к ферментам. Обладали высокой селективностью, активностью и экологичностью.

УДК 661.7(075.8)

Студ. А. С. Колесникова

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько

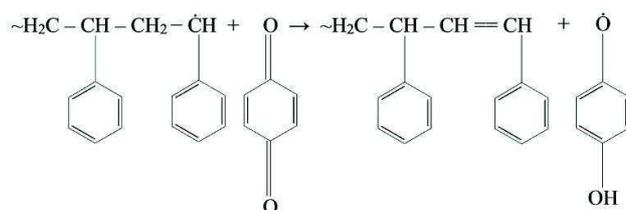
(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## ИНГИБИРОВАНИЕ СИСТЕМ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ПУТЬ СТАБИЛИЗАЦИИ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ

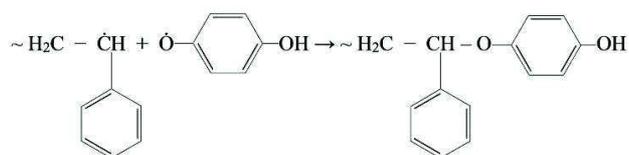
В настоящее время многие ученые-химики и исследователи усиленно и досконально изучают такое явление как ингибирование и рассматривают свойства веществ-ингибиторов, с целью использования их во многих сферах жизни для улучшения ее качества. Ингибитор (от лат. *inhibeo* — удерживаю) - вещество, которое способно понизить скорость химических (в т.ч. ферментативных) реакций или вообще их предотвращать.

Рассмотрим влияние ингибиторов на регулирование и ингибирование радикальной полимеризации.

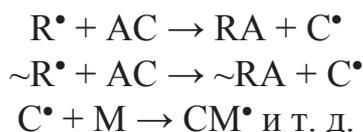
Если вводимое в полимеризующуюся систему вещество АВ реагирует с иницирующими радикалами ( $R^\bullet$ ):  $R^\bullet + АВ \rightarrow RA + V^\bullet$  или с растущими макрорадикалами  $\sim R^\bullet$  с образованием радикалов  $V^\bullet$ , не способных иницировать полимеризацию исходного мономера, то вещество АВ является ингибитором. При этом радикалы  $V^\bullet$  могут взаимодействовать с  $R^\bullet$  и  $\sim R^\bullet$  с обрывом цепи. Например, полимеризация стирола ингибируется гидрохиноном. Исходный ингибитор- бензохинон (продукт окисления гидрохинона). Бензохинон реагирует с иницирующими и растущими радикалами с образованием радикала семихинона:



Из-за сопряжения неспаренного электрона с  $\pi$ -электронами бензольного кольца радикал семихинона малоактивен и не иницирует полимеризацию стирола, хотя и реагирует с растущим полимерным радикалом, обрывая цепь:



Наибольшим ингибирующим эффектом обладают соединения, реагирующие с иницирующим радикалом (свободные радикалы, неактивные для иницирования полимеризации, но реагирующие с иницирующими радикалами) например, трифенилметильный радикал  $\text{Ph}_3\text{C}$ . Замедлителем полимеризации является вещество, реагирующее с  $\text{R}^\bullet$  и  $\sim\text{R}^\bullet$  с образованием новых радикалов, отличающихся пониженной активностью, но способных в какой-то мере иницировать полимеризацию исходного мономера:

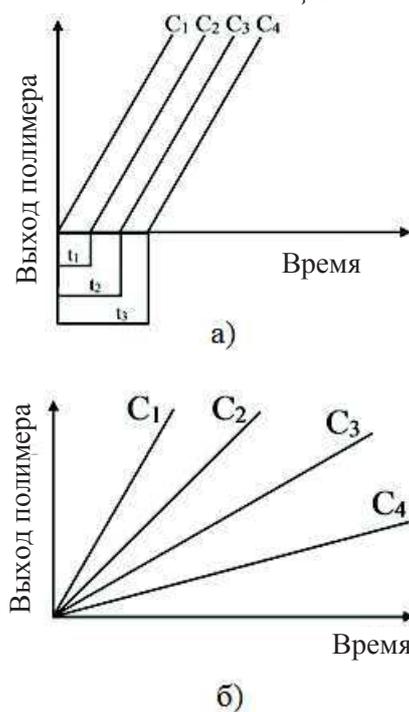


Однако, такие радикалы ( $\text{C}^\bullet$ ) легче реагируют с  $\sim\text{R}^\bullet$ , что понижает среднюю степень полимеризации полимера. Одно и то же вещество может быть или ингибитором, или замедлителем в зависимости от природы мономера. Так, бензохинон - ингибитор полимеризации стирола и замедлитель для метилметакрилата. Ингибитор обеспечивает значительно большую скорость обрыва кинетической цепи по сравнению со скоростью роста цепи. До тех пор, пока ингибитор не израсходуется, полимеризация не происходит, но после исчерпания ингибитора она начнет протекать с такой же скоростью, как и без него (рис. 1, а). Время от момента внесения ингибитора в мономер до начала полимеризации называют индукционным периодом, который прямо пропорционален концентрации ингибитора. Так как одна молекула ингибитора реагирует с одним радикалом, то, зная концентрацию ингибитора и продолжительность индукционного периода, можно определить среднюю скорость образования иницирующих радикалов:

$$r_i t_{\text{инд}} = [\text{In}], \text{ или } r_i = [\text{In}] / t_{\text{инд}}$$

При добавлении замедлителя полимеризации (рис. 1, б) индукционный период отсутствует, но скорость процесса тем меньше, чем выше концентрация замедлителя (рис. 1, б). Иногда наблюдается одновременно и ингибирующий, и замедляющий эффект добавки.

Наиболее распространены ингибиторы процессов окисления органических веществ. Их называют антиоксидантами. Наиболее известные антиоксиданты: аскорбиновая кислота (витамин С), токоферол (витамин Е),  $\beta$ -каротин (провитамин А) и ликопин (в томатах). К ним также относят полифенолы: флавин и флавоноиды (часто встречаются в овощах), танины (в какао, кофе, чае), антоцианы (в красных ягодах).



**Рисунок 1 – Изменение выхода полимера во времени с добавками ингибитора (а) и замедлителя (б). Концентрация добавок:  $C_1=0$ ,  $C_2 < C_3 < C_4$**

Антиоксиданты делятся на два больших подкласса в зависимости от того, являются ли они растворимыми в воде (гидрофильные) или в липидах (липофильный). В общем, водорастворимые антиоксиданты окисляются в цитозоле клетки и плазме крови, в то время как липидорастворимые антиоксиданты защищают клеточные мембраны от перекисного окисления липидов.

Антиоксиданты в настоящее время широко используются для стабилизации ракетного топлива. Осмоление топлива резко замедляется при добавлении незначительных количеств антиоксидантов (0,1 % и менее); к таким антиоксидантам относятся параоксидифениламин, альфа-нафтол, различные фракции древесной смолы и др. К смазочным маслам и консистентным смазкам добавляют следующие антиоксиданты (1—3 %): параоксидифениламин, ионол, трибутилфосфат, диалкилдитиофосфат цинка (или бария), диалкилфенилдитиофосфат цинка и др.

Таким образом, целесообразно будет сделать вывод о том, что ингибиторы являются эффективными компонентами стабилизации и регулирования свойств многообразных систем.

УДК 678.073.02

Студ. А. В. Дикун, А. Н. Шанчук, магистрант М. В. Альховик

Науч. рук. доц. О. М. Касперович

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и  
переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НЕСМЕШИВАЕМЫХ ПУ**

При разработке и исследовании свойств полимерного композиционного материала (ПКМ), мы ориентировались в основном на возможность использования вторичных полимерных материалов. Поскольку в последние годы рост объёмов производства полимерных материалов растёт с каждым днем, а объем переработки отходов образующихся в процессе производства полимерных изделий все еще мал.

Возможность использования вторичных полимерных материалов в разработке ПКМ ведет к удешевлению его себестоимости.

Цель данной работы – разработка рецептуры полимерного композиционного материала на основе полиуретана (ПУ), с введением вторичного ПУ полученного в результате переработки отходов обувного производства, и определение эффективных технологических параметров переработки смешанных полимерных компонентов.

При изготовлении экспериментальных образцов использовался первичный полиуретан (ПУ) марки NF-950 фирмы NANTICO, который представляет собой полиуретан общего назначения на основе сложных полиэфиров, предназначенный для изготовления высококачественных подошв и комплектующих повседневной, специальной, модельной и детской обуви, в который вводился вторичный полиуретан на основе простого полиэфира.

При переработке данной композиции методом литья под давлением образуются дефекты, в виде внутренних пузырей и коробления, вследствие несовместимости компонентов [1].

Для улучшения совместимости, как технологической, так и эксплуатационной, в полимерные композиции вводят компатибилизаторы. Компатибилизатор – это соединение, которое помогает двум фазам несовместимых полимеров прочно связаться друг с другом. [2].

В качестве компатибилизаторов зачастую могут использоваться полимерные соединения, обладающие активными функциональными группами, различные сополимеры, низкомолекулярные олигомеры.

На предыдущем этапе исследования в качестве компатибилизатора нами использовался ЭВА. Полученные результаты показали, что введение вторичного ПУ приводит к снижению физико-механических свойств композиции, вследствие неравномерного распределения компонентов и получения дефектной структуры. Но при добавлении компатибилизатора в количестве 5 мас. % (ЭВА) можно добиться совместимости компонентов с использованием вторичного полиуретана. Полученные образцы были непрозрачными с молочным оттенком.

Для совместимости компонентов ПКМ в данной работе было предложено в качестве компатибилизатора использовать ацетанилид, так как ранее предполагалось, что в смеси первичного ПУ со вторичным ПУ происходит взаимодействие функциональных групп компонентов с образованием низкомолекулярных летучих веществ, которые и приводят к указанному виду брака.

Смешение компонентов проводилось на двухшнековом экструдере Rondol 10/10, при температурах по зонам: 1 зона – 155 °С, 2 зона – 160 °С, 3 зона – 165 °С, 4 зона – 155 °С, с получением стренги, а в дальнейшем гранул. Компатибилизатор в количестве 0,5 мас.%, 1,0 мас.%, 1,5 мас.%, 2,0 мас.% вводили в композиции, содержащие 20 и 30 мас.% вторичного полиуретана.

Далее гранулы отливались на термопластавтомате Kuasy 60/20.

После введения предложенного компатибилизатора указанный вид брака исчез. Образцы были прозрачными на вид.

Можно сделать предположение о механизме работы компатибилизатора: в результате синтеза полиуретанов, первичные продукты присоединения изоцианатов к олигоэфирам имеют в мочевиновых, уретановых, амидных и других группах реакционно-способные атомы водорода, которые при повышенных температурах взаимодействуют с различными функциональными группами, находящимися в реакционной среде с образованием новых групп.

Поэтому в используемых нами композициях, скорее всего, происходит взаимодействие атома водорода с гидроксильной группой с образованием воды. Если взаимодействующие молекулы полиуретанов, получены при избытке диизоцианата, то они имеют концевые изоцианатные группы, при взаимодействии которых с водой, происходит удлинение цепи и образование макромолекул, содержащих мочевиновые связи, с выделением диоксида углерода, который и может быть причиной образования воздушных пузырей.

Ацетанилид, взаимодействуя с концевой изоцианатной группой, предотвращает реакцию удлинения цепи и не происходит выделение

диоксида углерода, который и образовывал в изделиях внутренние пузыри.

Полученные образцы были подвергнуты испытаниям, для определения влияния компатибилизатора на физико-механические показатели получаемого ПКМ и выбора оптимального его содержания. Результаты представлены ниже на рисунках 1 – 4.

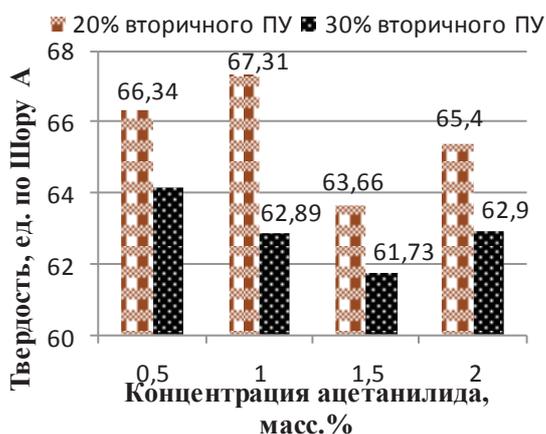


Рисунок 1 – Твердость ПКМ



Рисунок 2 – Абразивный износ

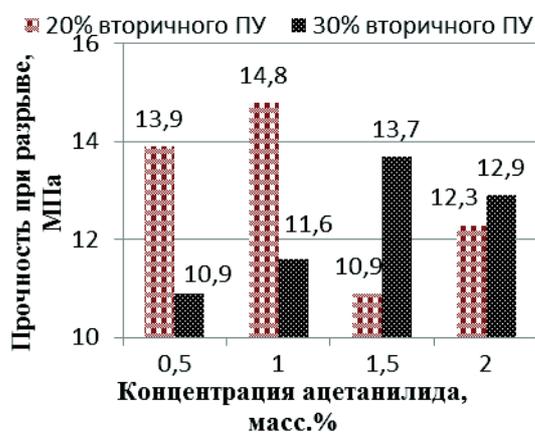


Рисунок 3 – Прочность на разрыв

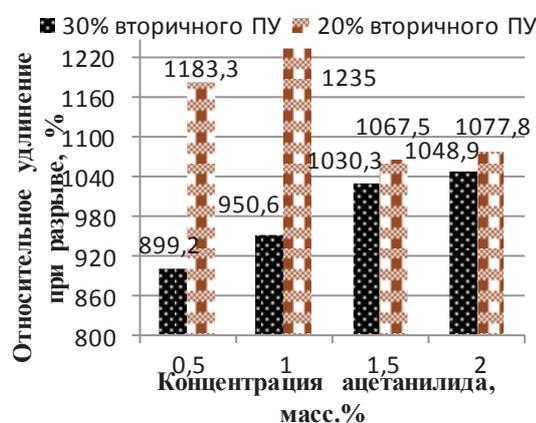


Рисунок 4 – Относительное удлинение при разрыве

Как видно из диаграммы, представленной на рисунке 1 наибольшей твердостью обладает композиция содержащая 1% ацетанилида и 20% вторичного ПУ. Композиции, содержащие 30% вторичного ПУ обладают меньшей твердостью по сравнению с чистым ПУ (66,58) и с композицией содержащей 20% вторичного ПУ и ацетанилид с разным процентным содержанием.

Введение ацетанилида в небольших количествах в качестве компатибилизатора, способствует увеличению прочностных показателей композиции, увеличению эластичности (рисунок 3 – 4) по сравнению с чистым материалом (прочность – 12,9 МПа, относительное удлинение 1157,8%), а также увеличению абразивного износа. В композиции содержащей 30% вторичного ПУ и компатибилизатор наблюдается значительное снижение прочностных показателей и эластичности, образцы становятся более хрупкими и легче поддаются разрушающей нагрузке.

По-видимому, ацетанилид при введении в большем количестве не полностью реагирует с ПУ, и выступает в качестве пластификатора.

В результате исследования для промышленного использования была выбрана композиция, содержащая 20% вторичного ПУ и 1% ацетанилида, так как она обладает наилучшими физико-механическими показателями.

При использовании ацетанилида прочностные показатели ПКМ увеличиваются на 6,5 % по сравнению с чистым ПУ, а при использовании в качестве компатибилизатора – ЭВА, прочностные показатели уменьшаются на 16,6 %. При этом для достижения совместимости ацетанилида необходимо ввести всего лишь 1 мас.%, а ЭВА требуется 5 мас.%. Поэтому в качестве компатибилизатора целесообразнее использовать ацетанилид.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Альховик, М.В. Разработка рецептуры и исследование свойств наполненных композиций на основе термопласта / А.М. Альховик, П.М. Зайчик, О.М. Касперович // 67-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов, Минск, 18 – 23 апреля 2016 г.: в 4 ч. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: Э.Т. Крутько [и др.]. – Минск: БГТУ, 2016. – Ч. 2. – С. 138 – 140.

2. Альховик, М.В. Термопластичная композиция с использованием вторичного полиуретана / А.М. Альховик, А.Ф. Петрушеня, О.М. Касперович // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докладов Междунар. научно-технической конф., Минск 19-21 октября 2016 г. / Белорус. гос. технолог. ун-т; редкол.: И.В. Войтов [и др.]. – Минск: БГТУ, 2016. – С. 112 – 115.

УДК 678.743.22-048.25

Студ. А. В. Дикун, А. Н. Шанчук, магистрант М. В. Альховик

Науч. рук. доц. О. М. Касперович

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и  
переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПВХ МЕТОДАМИ ПОВЕРХНОСТНОЙ И ОБЪЕМНОЙ МОДИФИКАЦИИ**

Поливинилхлорид (ПВХ) является наиболее разноплановым из всех известных полимерных материалов. Уникальные свойства ПВХ и его низкая цена делают его материалом, способным конкурировать с любыми полимерами во многих областях.

Все пластмассы обладают определенным набором свойств, не всегда отвечающим заданным требованиям при эксплуатации изделий из них. Например, все сталкиваются с проблемой быстрой изнашиваемости подошвы и набоек для обуви. Этот вопрос можно решить введением в полимеры модифицирующих добавок, способствующих повышению поверхностной твердости, абразивной стойкости, а также путем наполнения полимера.

В нашей работе основной целью являлось повышение поверхностной твердости и абразивной износостойкости ПВХ разных марок путем введения многоатомных спиртов и дисперсных наполнителей. Предполагается, что при введении многоатомных спиртов они мигрируют в поверхностные слои изделия, тем самым уменьшая коэффициент трения и приводя к меньшему износу изделия. В качестве многоатомных спиртов использовались глицерин и диэтиленгликоль, имеющие разное количество гидроксильных групп и различную длину углеродного скелета, что, возможно, приведет к различиям в свойствах модифицированного ими ПВХ. В качестве дисперсных наполнителей использовались порошки, имеющие разную химическую природу и разный размер частиц, в том числе и добавка НК, имеющая nano-размер частиц.

Изготовление смесей с многоатомными спиртами производилось на смесительном оборудовании с последующим их измельчением и пластикацией в литьевой машине с целью получения опытных образцов. Введение дисперсных наполнителей производилось опудриванием гранул ПВХ с последующим изготовлением опытных образцов на литьевой машине.

Полученные образцы были подвергнуты испытаниям для определения твердости, предела прочности и показателя истирания по стан-

дартным методикам. В ходе исследований были получены следующие результаты (рис. 1).

Видно, что введение глицерина и диэтиленгликоля в жесткий ПВХ приводит к повышению поверхностной твердости, при этом введение глицерина в количестве 3 масс.% дает наиболее высокое значение этого показателя для данного материала.

Введение глицерина в мягкий ПВХ в целом привело к уменьшению твердости материала, по сравнению с чистым ПВХ. Лишь в случае с 3 масс.% глицерина произошло резкое увеличение твердости. Добавление диэтиленгликоля в мягкий ПВХ целесообразно в количестве не более 1 масс. %.

Введение дисперсных наполнителей приводит к незначительному повышению твердости материала, за исключением шлама. Его введение в количестве более 0,5 масс.% оказалось нецелесообразным. В тоже время, при концентрации шлама 0,5 масс.% твердость повысилась в 1,02 раза по сравнению с чистым ПВХ.

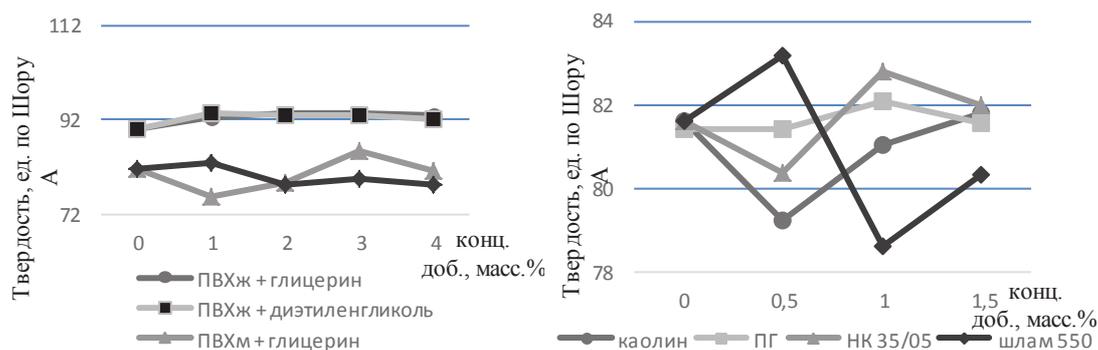


Рисунок 1 – Диаграмма сравнения твердости ПВХ: а – с глицерином и диэтиленгликолем; б – с порошкообразными добавками

Данные, полученные для истирания образцов, согласуются с результатами, описанными выше.

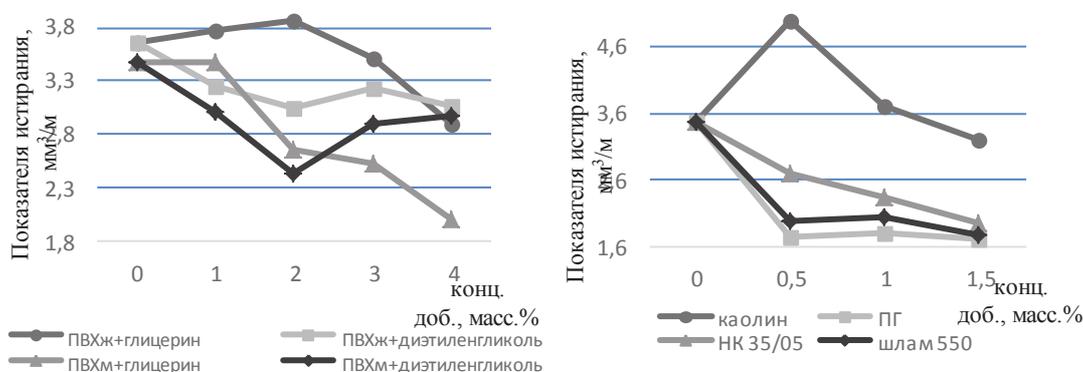


Рисунок 2 – Диаграмма сравнения показателя истирания ПВХ: а - с глицерином и диэтиленгликолем; б – с порошкообразными добавками

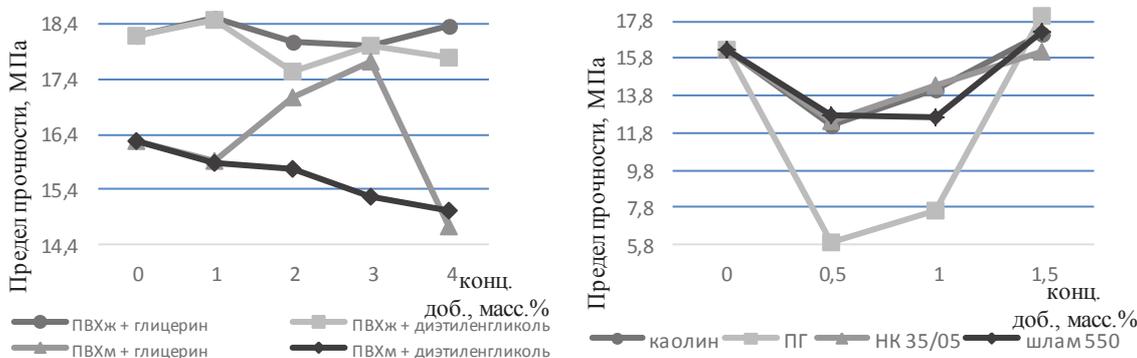
Из рисунков видно, что введение глицерина в мягкий ПВХ в целом приводит к уменьшению показателя истирания, а его введение в количестве 4 масс.% ведет к значительному уменьшению данного показателя.

Показатель истирания образцов из ПВХж с глицерином увеличился при введении добавки до 2 масс.%. Но дальнейшее увеличение ее содержания привело к уменьшению этого показателя, который оказался ниже, чем у исходного материала. Введение диэтиленгликоля позволило снизить показатель истирания как для жесткого, так и для мягкого ПВХ.

Данный эффект можно объяснить тем, что вводимый глицерин мигрирует на поверхность образца, являясь смазывающей добавкой, тем самым уменьшая коэффициент трения между контртелами. Очевидно глицерин оказывает более эффективный смазывающий эффект, что может быть связано с оптимальным сочетанием его температуры кипения, ван-дер-ваальсового объема и химической природы [1]. Также это можно связать с увеличением поверхностной твердости образцов за счет образования редкой сетчатой структуры.

Введение дисперсных наполнителей приводит к уменьшению износа, т.к. они оказывают усиливающий эффект. Введение частиц наноразмера не изменяет характер кривой истирания.

Также в ходе исследований нами была определена прочность при растяжении.



**Рисунок 3 – Диаграмма сравнения предела прочности ПВХ: а – с глицерином и диэтиленгликолем; б – с порошкообразными добавками**

Видно, что введение глицерина и диэтиленгликоля в жесткий ПВХ не оказывает значительного усиливающего эффекта.

Введение глицерина в мягкий ПВХ значительно увеличивает предел прочности в сравнении с исходным материалом при введении его в количестве 3 масс.%. Введение диэтиленгликоля в ПВХм приводит к монотонному уменьшению данной характеристики.

В целом очевидно, что прочность образцов ПВХм значительно ниже таких же показателей для ПВХж, поскольку наличие пластификатора в составе материала снижает межмолекулярное взаимодействие и способствует более легкому перемещению макромолекул и надмолекулярных образований. Этот эффект усиливается при введении малых добавок несовместимых с ПВХ спиртов, исполняющих на границах раздела в такой системе роль смазки [1].

Введение дисперсных добавок независимо от их природы и размеров, по-видимому, приводит к формированию в полимере кристаллических областей, которые повышают физико-механические свойства материала.

В результате можно сказать, наилучшие показатели у композиций из ПВХм оказались у смеси ПВХм + 3 % глицерина: твердость 85,49 ед. по Шору А; показатель истирания 2,53 мм<sup>3</sup>/м; прочность 17,74 МПа. В композициях ПВХм с диэтиленгликолем все исследуемые параметры оказались меньше, чем у исходного материала. Но можно отметить, что введение диэтиленгликоля благоприятно сказалось на износостойкости композиций.

Среди композиций жесткого ПВХ показатели оказались достаточно близкими, но можно выделить одну с наиболее хорошими результатами – ПВХж + 4 % глицерина: твердость 93,07 ед. по Шору А; показатель истирания 2,90 мм<sup>3</sup>/м; прочность 18,38 МПа.

Относительно природы используемых спиртов можно отметить, что применение глицерина, имеющего большую функциональность, является предпочтительным. В результате его введения происходит поверхностная модификация полимера, из-за которой повышается поверхностная твердость образцов вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия, возникновения водородных связей и, возможно, резкой сетчатой структуры.

Введение дисперсных добавок позволило добиться повышения износостойкости материала, особенно в случае введения добавки ПГ. Химическая природа и дисперсность частиц не оказали значительного влияния на физико-механические свойства. В целом введение наполнителя позволяет провести объемную модификацию полимера при введении 1 и более процентов. На наш взгляд, это связано с формированием частично кристаллической структуры в объеме полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коробко, Е.А. Разработка материалов на основе ПВХ с повышенной износостойкостью: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Е.А. Коробко. - Москва, 2000. - 150 с., ил.

УДК 667.6

Студ. А. Н. Потапчик

Науч. рук. доц. А. Л. Шутова

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЭПОКСИДНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ  
В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ,  
ХАРАКТЕРНЫХ ДЛЯ ПОДЗЕМНЫХ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ**

Эпоксидные лакокрасочные материалы нашли широкое применение для защиты металлов от коррозии. В условиях эксплуатации подземных тепловых сетей лакокрасочное покрытие испытывает воздействие повышенных температур, обусловленных режимом работы сети в отопительный сезон, а также влаги. Представляет интерес изучение влияния совместного воздействия повышенной температуры и влаги на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий.

В работе исследованы 9 эпоксидных лакокрасочных составов различных фирм как отечественного, так и импортного производства.

Для проведения испытаний лакокрасочные материалы наносили на стальные пластины из стали марок 08 кп размером 70×150×(0,8–1,0) мм. Подготовку пластинок проводил по ГОСТ 8832. При необходимости перед нанесением лакокрасочные материалы разбавляли растворителем, фильтровали через сетку № 02Н-01Н (ГОСТ 6613) и наносили кистью на подготовленные пластины.

Определение физико-механических свойств лакокрасочных покрытий: твердости, прочности при ударе, адгезии, проводили по стандартным методикам (ГОСТ 5233-89 Твердость покрытий по маятниковому прибору, ГОСТ 4765-73 Прочность при ударе, ГОСТ 15140-78 Методы определения адгезии (метод решетчатых надрезов)).

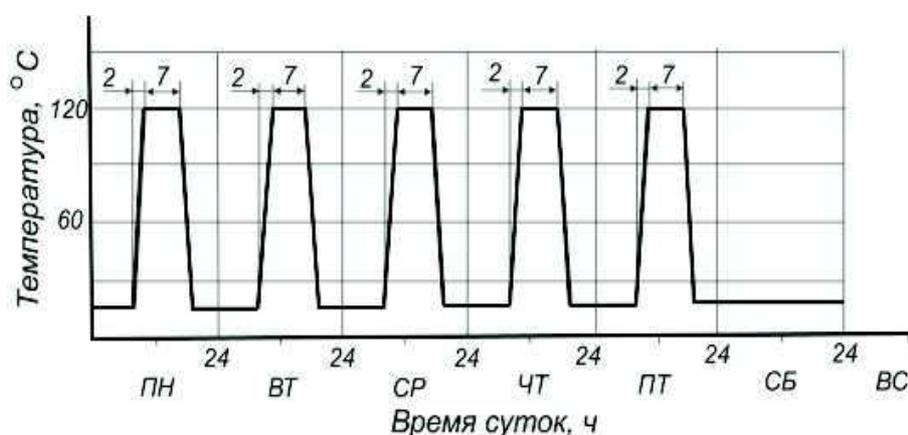
**Изучение влияния повышенной температуры на физико-механические свойства покрытий.**

Основной задачей испытания на термостойкость является изучение изменения физико-механических показателей покрытий при длительном воздействии тепла при высоких температурах.

В Республике Беларусь продолжительность работы водяной тепловой сети с максимальной температурой теплоносителя 105°C составляет, в среднем около 24 ч в год, также во время проведения диагностических работ 1 раз в 5 лет температуру теплоносителя поднимают до 120°C на 12 ч. За период нормативного срока службы тепловой сети, равного 25 годам, продолжительность работы тепловой сети

с максимальной температурой теплоносителя 105°C составляет 300 ч. Для ужесточения условий испытаний защитного покрытия на термостойкость продолжительность испытаний принята на 25% больше – 375 ч, а температура равной 120°C. Осмотр и определение физико-механических показателей производились через 50 ч, а далее через каждые 100 ч. На всех образцах проверялись сплошность защитного покрытия, ударная прочность, адгезия, твердость.

На рисунке 1 приведен график изменения температур при испытаниях на термостойкость (недельный цикл). Режим испытаний предусматривает периодические (один раз в сутки) снижения температуры до 20–25°C. Суммарное время воздействия повышенной температуры на покрытия за 1 неделю составляло 35 ч.



**Рисунок 1 – График изменения температуры при испытаниях на термостойкость (недельный цикл)**

Результаты измерения физико-механических свойств покрытий лакокрасочных материалов в зависимости от продолжительности термообработки сведены в таблицу 1.

**Таблица 1 – Физико-механические свойства покрытий лакокрасочных материалов в зависимости от продолжительности термообработки**

№ ЛКМ	Продолжительность термообработки при 120 °С, ч																	
	Прочность при ударе, см						Адгезия, балл						Твердость, отн. ед.					
	0	50	100	200	300	375	0	50	100	200	300	375	0	50	100	200	300	375
1	100	100	100	100	100	100	1	1	1	1	1	1	0,37	0,40	0,42	0,45	0,48	0,48
2	70	35	30	30	25	20	1	1	1	1	1	2	0,29	0,32	0,47	0,52	0,54	0,59
3	35	35	20	15	20	20	1	1	1	1	1	1	0,28	0,33	0,36	0,41	0,44	0,53
4	40	30	35	35	30	30	1	1	1	1	1	1	0,40	0,56	0,53	0,56	0,53	0,62
5	20	20	10	10	15	15	2	2	3	3	3	4	0,37	0,53	0,52	0,58	0,59	0,61
6	30	15	<10	<10	15	10	1	2	2	3	3	2	0,28	0,38	0,50	0,57	0,57	0,64
7	50	25	25	25	15	15	2	2	2	2	2	2	0,26	0,36	0,38	0,44	0,46	0,49
8	35	25	20	20	20	20	2	2	2	2	1	2	0,29	0,44	0,42	0,51	0,50	0,42
9	70	55	40	40	40	30	1	1	1	1	1	1	0,27	0,32	0,35	0,38	0,31	0,35

### Изучение влияния совместного воздействия тепла и влаги физико-механические свойства покрытий.

Продолжительность испытаний защитного покрытия на термовлагостойкость определяется из расчета двух полных увлажнений тепловой изоляции в год (это соответствует весеннему и осеннему периодам работы тепловой сети), что за расчетный срок службы тепловой сети, принятый равным 25 годам, составляет 50 циклов «увлажнение-сушка». При испытаниях продолжительность одного цикла увлажнения и последующего высыхания тепловой изоляции, нанесенной на образец, принята равной одному дню. Полное увлажнение тепловой изоляции на моделях труб достигается погружением образцов в сосуды с водой, после чего предусмотрена сушка покрытий в течение 7 ч в соответствии с графиком (рисунок 2). Для испытаний на термовлагостойкость принята температура 75°C, при которой в условиях подземных прокладок тепловых сетей скорость коррозии стальных трубопроводов достигает максимального значения [1].

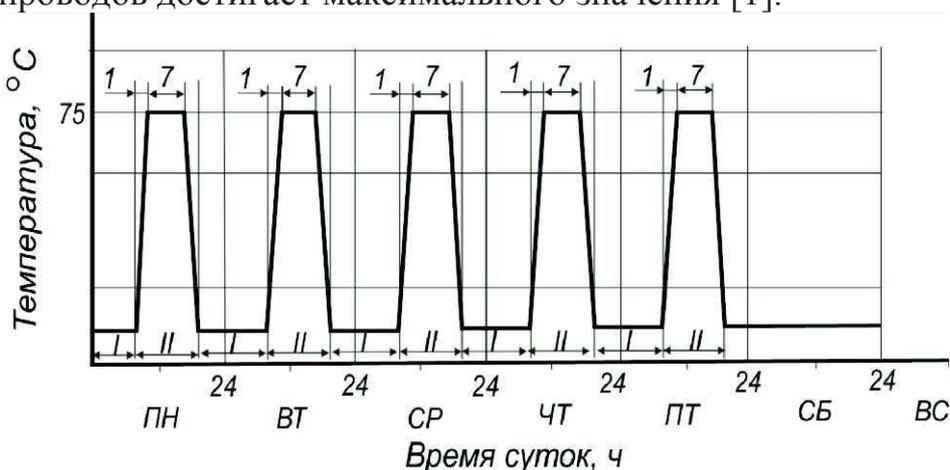


Рисунок 2 – График изменения температуры при испытаниях на термовлагостойкость (недельный цикл): I – период увлажнения, II – период сушки

В задачу этих испытаний входит определение изменений физико-механических показателей покрытия при одновременном воздействии на него тепла и влаги. Исследования продолжали до появления на поверхности покрытия сыпи, пузырей или очагов коррозии, после чего покрытия данного вида снимали с эксперимента и фиксировали количество полных циклов увлажнения/сушка, которое выдержало покрытие. При отсутствии сыпи или пузырей через каждые 10 циклов снимали по одной пластинке и оценивали их физико-механические свойства (таблица 2).

**Таблица 2 – Термовлагодостойкость и значения физико-механических свойств покрытий в зависимости от количества циклов увлажнения/сушка**

№ ЛКМ	Циклы	Количество циклов увлажнения/сушка, циклы																	
		Прочность при ударе, см						Адгезия, балл						Твердость, отн. ед.					
		0	10	20	30	40	50	0	10	20	30	40	50	0	10	20	30	40	50
1	28	100	100	100	–	–	–	1	1	2	–	–	–	0,37	0,34	0,39	–	–	–
2	25	70	30	30	–	–	–	1	1	1	–	–	–	0,29	0,38	0,30	–	–	–
3	28	35	<10	20	–	–	–	1	1	1	–	–	–	0,28	0,30	0,28	–	–	–
4	50	40	40	35	40	40	40	1	1	1	1	1	1	0,40	0,63	0,59	0,58	0,59	0,59
5	14	20	15	–	–	–	–	2	4	–	–	–	–	0,37	0,41	–	–	–	–
6	14	30	20	–	–	–	–	1	2	–	–	–	–	0,28	0,13	–	–	–	–
7	50	50	30	25	25	25	15	2	2	2	2-3	2	2	0,26	0,26	0,30	0,34	0,33	0,24
8	50	35	30	30	30	25	25	2	2	2	2	2	2	0,29	0,34	0,36	0,49	0,41	0,38
9	40	70	55	50	40	–	–	1	1	1	1	–	–	0,27	0,28	0,33	0,34	–	–

Исходя из полученных данных следует, что в условиях воздействия повышенных температур, наилучшие физико-механические свойства и способность к их сохранению на приемлемом уровне показатели покрытия, полученные из лакокрасочных материалов №1, 2, 3, 4, 9. Покрытия из этих материалов сохраняют адгезионную прочность на высоком уровне в течение всего испытания.

В условиях совместного воздействия влаги и повышенной температуры наибольшее количество циклов увлажнения/сушка выдержали покрытия, полученные из лакокрасочных материалов под номерами 4, 7, 8, 9. Лакокрасочный материал материал под номером 4 показал наилучшие результаты по ударной и адгезионной прочности.

Покрытия из лакокрасочных материалов №1, 2, 3, показавшие в испытаниях на термостойкость высокий результат (сохранение прочности при ударе на уровне 100 см для ЛКМ №1, сохранение адгезии на уровне 1 балла для ЛКМ №2, 3), в условиях испытания на термовлагодостойкость выдержали малое количество циклов увлажнения/сушка. Критерием отбраковки в этом испытании являлось отслаивание покрытий или появление на их поверхности пузырей, сыпи, очагов коррозии. Исходя из этого можно предположить, что, несмотря на высокие физико-механические показатели, покрытия из этих лакокрасочных материалов не обладают длительными антикоррозионными свойствами и не способны в данных условиях эффективно защищать металл от коррозионных разрушений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. РД 34.20.325 «Методические указания по стендовым испытаниям антикоррозионных покрытий для подземных теплопроводов».

УДК 667.64:620.193.82

Студ. Н. И. Полонейчик, П. В. Кругленья  
Науч. рук. ст. преп. Е. Н. Сабадаха  
(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## УСТРАНЕНИЕ ДЕФЕКТОВ ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ, ВЫЗВАННЫХ ДЕЙСТВИЕМ ПЛЕСНЕВЫХ ГРИБОВ

Строительные материалы обычно покрываются лакокрасочными материалами не только для придания эстетического вида поверхности, но и для ее защиты от агрессивного воздействия окружающей среды. Краски и лаки, используемые для внешней и внутренней отделки зданий, применяемые в условиях, благоприятных для роста и развития плесневых грибов, бактерий и других микроорганизмов, являясь питательным субстратом для этих агентов, могут подвергаться микробиологическим повреждениям. Осмотр производственного помещения показал наличие обширных очагов плесневого поражения на лакокрасочном покрытии стен и потолка в местах примыкания к окнам, в местах со следами затеков под окнами.



Рисунок 1 - Дефекты лакокрасочного покрытия

Пробы темного поверхностного налета, взятые с пораженных участков стерильными ватными палочками, были высеяны в чашки Петри на среду Чапека-Докса и проинкубированы при температуре 25°C в течение 10 суток.

Результаты микологического анализа, показали, что доминирующими грибами являются представители родов *Cladosporium*, *Penicillium*, *Ulocladium*, но также имеется значительное количество колоний сопутствующих культур. В очагах биоповреждения они часто встречаются в местах образования конденсата из-за промерзания конструкций.

Для устранения дефектов лакокрасочного покрытия строительной компанией ранее был закуплен лакокрасочный материал ВД-АК-11.

Для установления ингибирующей способности покрытия на основе ВД-АК-11 по отношению к плесневым грибам в местах дефектов лакокрасочного покрытия в обследованном производственном помещении, смесь спор выделенных изолятов смешали с имитирующим конденсат агаровым гелем и в виде микроблоков помещали на образцы пленок лакокрасочного материала ВД-АК-11 [1]. Через 2 недели инкубации из спор образовались небольшие колонии, показывая, что данный материал может служить питательным субстратом для плесневых грибов.

Поэтому для придания биозащитных свойств покрытию на основе закупленного ВД-АК-11 в материал необходимо дополнительно вводить пленочный биоцид. Лакокрасочный материал является сложной многокомпонентной системой, поэтому следует учитывать особенности каждой композиции, которые могут оказать существенное влияние на стабильность активных веществ фунгицида (температура и значения рН системы; восстанавливающие и окисляющие компоненты композиции; материал подложки; температура сушки лакокрасочного материала; условия эксплуатации покрытия).

В качестве биоцидной добавки использовали POLYPHASE 678 (производство Troy) – водная дисперсия биоцидов, предназначенная для придания биозащитных свойств покрытию на основе водно-дисперсионных лакокрасочных материалов.

Данный биоцид обладает широким спектром активности против различных видов микроорганизмов, в том числе против выделенных из проб, взятых с очагов поражения, малотоксичен, не меняет цвета в белых и светлых лакокрасочных материалах. Его необходимо вводить на конечной стадии производственного цикла при изготовлении ВД-ЛКМ, после добавления дисперсии. Так как лакокрасочный материал уже был закуплен, то данное условие стало решающим при выборе биоцида.

Биоцид вводили в материал в концентрациях от 0,5 до 3,0% с шагом 0,5. В качестве тест-культур использовали споры грибов, выделенных из проб лакокрасочного покрытия с производственного помещения.

Наименьшая концентрация, при которой не происходит рост грибов – 2%. При введении добавок в водно-дисперсионные лакокрасочные материалы может произойти их астабилизация. Были проведены исследования по изучению влияния биоцидной добавки в количестве 2% на свойства лакокрасочного материала. Материал испытывали через 20 суток после введения биоцида. В таблице 1 представлена сравнительная характеристика технических показателей лакокрасочного материала без биоцидной добавки и при 2%-ом ее содержании.

**Таблица 1 – Технические характеристики лакокрасочного материала**

Наименование показателя	ВД-АК-11	ВД-АК-11+2% POLYPHASE 678
1. Цвет и внешний вид покрытия	ровное, однородное, без кратеров, пор, морщин	ровное, однородное, без кратеров, пор, морщин
2. Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	54,3	54,3
3. pH краски	8,4	8,4
4. Время высыхания до степени 3 при t (20±2)°С, ч, не более	1	1
6. Укрывистость высушенной плёнки, г/м <sup>2</sup> , не более	100	100
7. Адгезия, МПа, не менее	1	1
8. Стойкость плёнки к статическому воздействию воды при t (20±2)°С, ч, не менее	24	24

Как видно из таблицы введение добавки не отразилось на цвете покрытия, адгезии и стойкости к воздействию воды. Таким образом, биоцидная добавка POLYPHASE 678 в количестве 2% не влияет на декоративные и эксплуатационные свойства покрытия. Видимых изменений при хранении, таких как расслаивание, выпадение осадка в лакокрасочном материале также не наблюдалось.

#### ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 678.065.004.8

Студ. Я. Д. Голяк

Науч. рук. доц. Р. М. Долинская

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ РЕЗИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НОВЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Повышение эффективности производства тесно связано с использованием вторичного сырья. В связи с этим представляет интерес исследовать возможность удешевления полимерной композиции за счет полного исключения из ее состава каучука, т.е. возможность из-

готовления полимерной композиции на основе отходов резиновой промышленности.

Целью работы является создание эластомерных композиционных материалов для изготовления резинотехнических изделий с использованием отходов резиновых производств.

В качестве объектов исследования использовали резиновую крошку и регенерат. Важным моментом является время изготовления резинотехнических изделий, которое зависит от времени вулканизации. Как показали проведенные исследования, с увеличением времени вулканизации происходит улучшение всех физико-механических показателей вулканизатов наилучшее сочетание комплекса физико-механических показателей наблюдается при температуре 155°C и времени вулканизации 150 минут.

На основании проведенных исследований было показано влияние качественного и количественного составов вулканизирующей группы на физико-механические показатели композиции, разработана рецептура эластомерной композиции для изготовления плит напольных, а также отработаны температурный и временной режимы вулканизации. По результатам проведенных исследований на ОАО «Беларусьрезинотехника» были изготовлены опытные образцы изделий плит, которые можно использовать в качестве покрытия на спортивных площадках.

УДК 678.028

Студ. Н. Д. Дубицкий

Науч. рук. доц. Р. М. Долинская

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕГЕНЕРАТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

В качестве вторичного материала перспективен – регенерат. Регенерат представляет собой пластичный материал, способный подвергаться технологической обработке и вулканизоваться при введении в него вулканизирующих агентов. Применение регенерата в эластомерных материалах позволяет ускорить процесс смешения, повысить скорость вулканизации. Материалы с его использованием отличаются более высоким сопротивлением старению, однако при этом ухудшаются пласто-эластические и физико-механические свойства материалов.

Объект исследования - регенерат. Изготовление композиций проводили на вальцах ЛВ 320 160/160. Вулканизацию осуществляли серосодержащей вулканизирующей группой, в состав которой входят

также ускорители вулканизации сульфенамид Ц и каптакс, способствующие образованию вулканизационных структур, устойчивых к термическим, окислительным и механическим воздействиям при многократных деформациях резиновых изделий. Вулканизацию образцов проводили на гидравлическом прессе в пресс-формах при температурах  $(130-170) \pm 3^\circ\text{C}$ . Физико-механические показатели композиций определяли по методикам ГОСТов на эти показатели. Отработка рецептуры смеси для изготовления образцов полимерной композиции и полученные физико-механические характеристики показали, что с технологической и экономической точек зрения оправдано изготовление композиций на основе регенерата.

УДК 625.85.06:665.637.88

Студ. А. С. Пахомчик, А. В. Полешко

Науч. рук. проф. Е. И. Грушова

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА СОВМЕСТНО С ПОЛИМЕРНЫМИ ОТХОДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИАТОРА**

Окисленный нефтяной битум – это распространенное вяжущее, которое используется в строительстве и ремонте автомобильных дорог. Для улучшения его эксплуатационных свойств в составе асфальтобетонов в битум вводят полимерные модификаторы. Введение модификатора придает вяжущему материалу большую тепло- и морозостойкость, эластичность, повышенную сопротивляемость усталостным нагрузкам, повышает долговечность.

К настоящему времени накоплен значительный опыт по применению при строительстве и ремонте дорожных покрытий композиционных материалов на основе битума и ряда модификаторов, таких как каучук (полибутадиеновый, натуральный, бутилкаучук, хлоропрен), термопластичные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол, этилен-винилацетат (EVA)), термопластичные каучуки (полиуретан, олефиновые сополимеры), а также блоксополимеры стирол-бутадиен-стирола (СБС) и стирол-изопрен-стирола (СИС) в количестве 7 мас.%. Однако получение полимер-битумных композиций требует наличия промышленных полимеров, стоимость которых велика и большинство из них не производят в Республике Беларусь, пластификаторов, высоких температур для гомогенизации системы.

Альтернативным решением в производстве полимер-битумных композиций является применение вместо дорогостоящих полимеров полимерсодержащих отходов, например, отработанных автомобильных шин. Измельчение использованных шин признается самым простым и рациональным способом переработки, поскольку позволяет максимально сохранить физико-механические и химические свойства резины.

Уже давно при производстве асфальтобетонных смесей используют добавку резиновой крошки в количестве не более 5–7 мас.% в готовый битум [1]. Но недостатками этого способа является значительные энергетические затраты, которые включают разогрев компонентов до 160°C и длительное перемешивание высоковязкой системы в течении трех часов для ее гомогенизации.

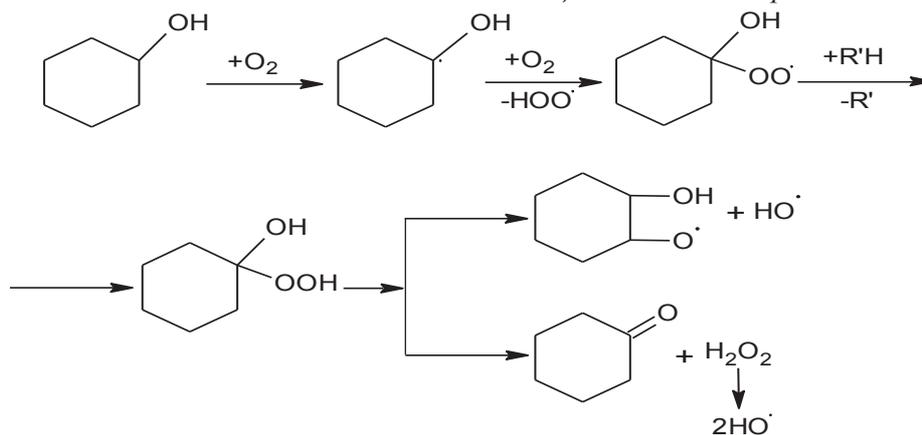
В патентной и технической литературе предлагаются различные способы для ускорения процесса окисления сырья и придания определенных свойств окисленному битуму. Это, например, применение окислителей, катализаторов и инициаторов. В качестве окислителей применяют кислород, озон, серу, хлор, бром, иод, азотную и серную кислоту. В качестве катализаторов – соли металлов переменной валентности (железа, меди, титана). В качестве инициаторов применяют различные пероксиды [2].

В данной работе ставилась задача исследовать влияние на процесс получения битума окислением нефтяного гудрона в смеси с резиновой крошкой циклогексанола как инициатора процесса окисления.

Процесс окисления проводили по известной методике при температуре 245°C в течение 8 часов. В качестве сырья использовали гудрон, полученный на российском НПЗ.

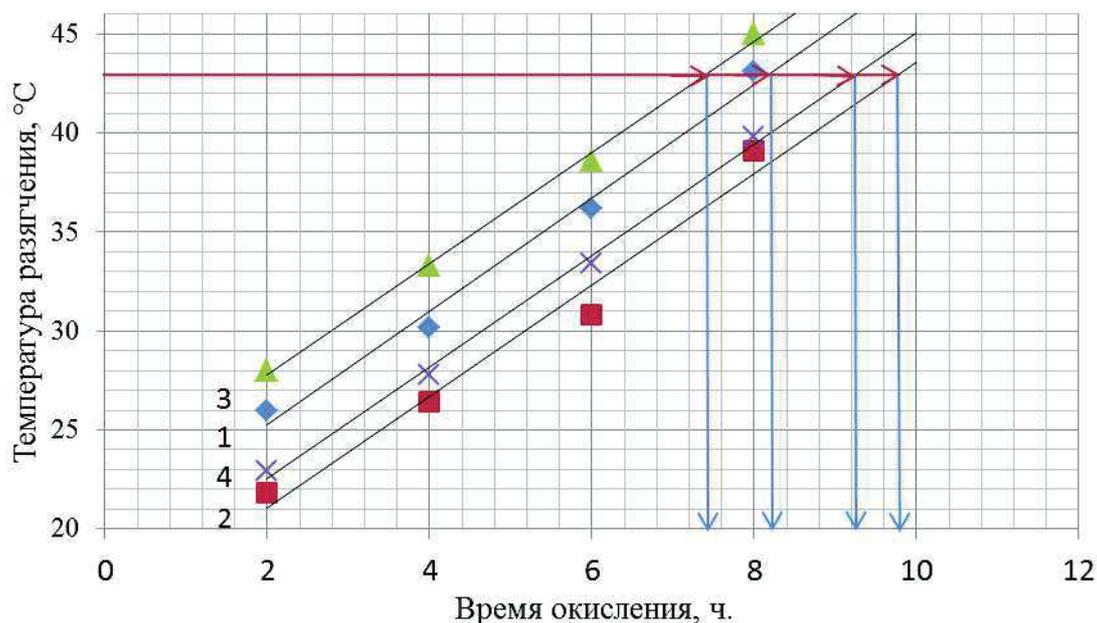
Битумы получали на лабораторной установке периодического действия, состоящей из обогреваемого реактора и системы подачи и регулирования воздуха.

Работу осуществляли следующим образом: в реактор вносили циклогексанол в количестве 1,5 мас.% от массы сырья, затем гудрон (200г.) и нагревали до 70–80°C при постоянном перемешивании. После достижения требуемой температуры к реакционной массе добавляли резиновую крошку в количестве 10 мас.% и продолжали перемешивать до образования гомогенной системы. Далее нагревали смесь до температуры 245°C, и затем через барботер подавали окислитель – воздух. Согласно [3] превращения циклогексанола при окислении можно представить в виде следующей схемы:



Наличие кислорода у атома углерода молекулы циклогексанола и у образующейся молекулы циклогексанона существенно ускоряет процесс окисления, протекающий по радикально-цепному механизму. Образование активных центров в реакционной среде должно способствовать ускорению процесса окисления смеси нефтяного гудрона с резиновой крошкой.

Процесс окисления контролировали по температуре размягчения битума, а также по показателю пенетрации. Отбор проб осуществляли каждые два часа. Результаты исследования представлены на рисунке и в таблице.



1 - контрольный образец; 2 – окисление гудрона с добавкой 10% резиновой крошки; 3 – окисление гудрона с добавкой 1,5% циклогексанола; 4 – окисление гудрона с добавкой 1,5% циклогексанола и 10% резиновой крошки.

**Рисунок – Зависимость  $t_{\text{разм.}}$  от продолжительности окисления нефтяного гудрона**

**Таблица – Свойства вяжущих материалов полученных окислением  
нефтяного гудрона**

Исходное сырье	Свойства вяжущего материала	
	$t_{\text{разм.}}^{\circ\text{C}}$	$\Pi_{25, 0,1 \text{ мм}}$
1. Гудрон	43,1	180
2. Гудрон+10% резиновой крошки	39,1	242
3. Гудрон+1,5% циклогексанола	45,0	157
4. Гудрон+1,5% циклогексанола+10% резиновой крошки	39,8	223

Согласно графическим данным при добавлении циклогексанола (кривая 3) процесс значительно ускоряется, по сравнению с окислением нативного гудрона (кривая 1), а добавка резиновой крошки (кривая 2) замедляет процесс, так как часть энергии расходуется на девулканизацию полимера, то есть на разрыв сшитых серой связей. В то же время видно, что при окислении смеси гудрон + резиновая крошка в присутствии инициатора (кривая 4) также позволяет ускорить процесс окисления. Как видно из таблицы температура размягчения образца, полученного при окислении гудрона с добавкой циклогексанола больше, чем при окислении сырья без добавки, гудрона с добавкой резиновой крошки и с добавкой смеси циклогексанол + резиновая крошка, что подтверждает иницирующую активность циклогексанола. Таким образом можно сделать вывод, что модификация гудрона, а не битума полимерными отходами в присутствии кислородсодержащего соединения позволяет решить одновременно несколько важных задач:

- экологическую проблему масштабной утилизации изношенных автомобильных шин и отходов резины (содержание полимерного отхода 10 мас.%, то есть на 3 мас.% больше, чем в известных опытах);
- сократить энергетические затраты за счет ускорения процесса окисления, сокращения времени и температуры для гомогенизации гудрон-полимерной системы;
- увеличить производительность установок по окислению углеводородсодержащего сырья.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов, Н.В. Использование резиновой крошки в наполнении битума для асфальтового покрытия автодорог / Н.В. Смирнов, Б.М. Смирнов, А.П. Булгаков // Новые технологии. Инжиниринг. – 2009. – №11. – С. 117-122.
2. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973, – 432 с.
3. Овчинников, В.И. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.Р. Ручинский. – М.: Химия, 1977. – 264 с.

УДК 547.495+674.048

Студ. В. В. Рыдевская, Е. Ф. Чернявская

Науч. рук. В. А. Добыш (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

ассист. Е. Ф. Чернявская (кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **АНТИМИКРОБНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ БИОСТАБИЛИЗАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

При хранении и переработке нефти и нефтепродуктов возникают серьезные проблемы, вызванные биодеструкцией их отдельных компонентов под влиянием развивающихся в их среде микробных биоценозов. Ущерб от биоповреждений топлив проявляется в ухудшении качества самих продуктов, а также в коррозии резервуаров, топливных систем двигателей. Решением данной проблемы является использование антимикробных добавок, обладающих широким спектром биоцидного действия и не влияющих на эксплуатационные характеристики топлив.

Перспективными антимикробными препаратами являются полигуанидины – синтетические высокомолекулярные производные гуанидина. Они малотоксичны по отношению к теплокровным, не летучи, хорошо растворимы в воде, не имеют запаха, устойчивы при хранении и обладают высокой активностью по отношению к различного рода микроорганизмам [1].

Цель настоящей работы – синтез и исследование производных полигексаметиленгуанидина в качестве биоцидных добавок для биостабилизации нефтепродуктов, изучение эксплуатационных и физико-химических свойств нефтяных топлив, а также их антибактериальной и антифунгальной активностей.

Стеараты полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и полигексаметиленбигуанидина (ПГМБГ) синтезировали по методикам, описанным в работах [2,3].

Алкилирование гидрохлорида ПГМГ додецил и бутил бромидами проводили в растворе этилового спирта в присутствии щелочи при кипячении. В результате получали додецил ПГМГ – жидкость светло-желтого цвета и бутил ПГМГ – воскообразный продукт желтого цвета.

Строение выше указанных веществ подтверждено методом ИК-спектроскопии. Для ИК-спектров стеарата ПГМГ характерно наличие полос поглощения в областях:  $3320 - 3410 \text{ см}^{-1}$ ,  $2850 - 2925 \text{ см}^{-1}$ ,  $1640 \text{ см}^{-1}$  относящихся к валентным колебаниям аминогрупп, колебаниям алкильного скелета и колебаниям связи  $\text{C}=\text{N}$  [3]. Образование гидрофобной соли ПГМГ подтверждается появлением двух полос вблизи  $1550 \text{ см}^{-1}$  и  $1400 \text{ см}^{-1}$ , которые возникают в результате симметричных и антисимметричных валентных колебаний группы  $\text{COO}^-$  [4]. Увеличение интенсивности

полос поглощения в области 2850 – 2925 см<sup>-1</sup> свидетельствует об образовании алкильных замещенных ПГМГ [4].

Биоцидные добавки вводили в виде растворов в деканоле в рассчитанном количестве (табл. 1), добавляя небольшими порциями в бензин АИ-92 и дизельное топливо производства ОАО «Нафтан» при комнатной температуре и перемешивая со скоростью 500 об/мин в течение 20 минут.

**Таблица 1 – Образцы топлив с биоцидными добавками**

Номер образца	Антимикробная добавка	Количество добавки, масс. %
<i>Дизельное топливо</i>		
1	20%-ный раствор стеарата ПГМГ	0,05
2	20%-ный раствор стеарата ПГМБГ	
3	10%-ный раствор бутила ПГМГ	0,1
4	Додецил ПГМГ	0,01
<i>Бензин АИ-92</i>		
5	20%-ный раствор стеарата ПГМГ	0,5
6	20%-ный раствор стеарата ПГМБГ	
7	Додецил ПГМГ	0,1

Эксплуатационные и физико-химические свойства топлив с биоцидными добавками – температуру помутнения, плотность, вязкость, зольность, коррозионную активность, температуру застывания, кислотное число, температуру вспышки и фракционный состав определяли по методикам межгосударственных стандартов.

Определение устойчивости топлив к микробиологическому разрушению проводили согласно ГОСТ 9.023-74. В качестве тест-культур использовали бактерии *Pseudomonas aeruginosa* РАО 1 и дрожжи *Candida tropicalis* БТ1. Эксплуатационные и физико-химические свойства нефтяных топлив, определенные в ходе исследования, представлены в табл. 2 и 3.

**Таблица 2 – Свойства дизельного топлива с биоцидными добавками**

Показатель	Номер образца	1	2	3	4	Контроль
		20%-ный раствор стеарата ПГМГ	20%-ный раствор стеарата ПГМБГ	10%-ный раствор бутила ПГМГ	Додецил ПГМГ	Дизельное топливо ОАО «Нафтан»
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>		829	829	828	829	829
Кислотное число, мг КОН/г		0,085	0,071	0,085	0,071	0,085
Коррозионное воздействие на медную пластинку в течении трех часов при 50 °С, класс		1	1	1	1	1
Температура вспышки в закрытом тигле, °С		65	65	63	66	66
Вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с		3,77	3,76	3,75	3,76	3,75
Температура помутнения, °С		- 7	- 6	- 6,5	- 6,5	- 7
Массовая доля золы, %		0,01	0,01	0,008	0,007	0,008
Температура замерзания, °С не выше		- 23	- 22	- 23	- 23	- 23

Анализ свойств образцов дизельного топлива, полученных в ходе испытаний, показывает, что добавки производных ПГМГ практически не влияют на основные показатели топлива. Все показатели соответствуют требованиям СТБ 1658–2015. Понижение кислотного числа, наблюдаемое для стеарата ПГМБГ и додецила ПГМГ, вероятнее всего, связано с сильноосновными свойствами полигуанидинов. Расхождения в значениях зольности для всех образцов не превышают допустимых значений 0,003 % (ГОСТ 1461–75), что подтверждает теоретическое предположение об отсутствии влияния органических добавок на данное свойство дизельного топлива.

Из результатов исследования свойств образцов бензина следует, что они соответствуют значениям, заявленным в ТУ ВУ 400091131.006–2009. Повышение кислотного числа для бензинов с добавками по сравнению с контролем, возможно, связано с влиянием на этот показатель биоцидной добавки. Высокое значение объемной доли остатка при фракционировании образцов бензина можно объяснить присутствием производных ПГМГ. Согласно данным термогравиметрического анализа, представленных в работе [3], разложение жирных солей ПГМГ начинается при 210 °С, а полная потеря массы наблюдается до 450 °С.

Таблица 3 – Свойства бензина АИ-92 с биоцидными добавками

Показатель \ Номер образца	5	6	7	Контроль
	20%-ный раствор стеарата ПГМГ	20%-ный раствор стеарата ПГМБГ	Додецил ПГМГ	Бензин АИ-92 ОАО «Нафтан»
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	738	738	738	735
Кислотное число, мг КОН/г	0,095	0,127	0,095	0,064
Коррозионное воздействие на медную пластинку в течении трех часов при 50 °С, класс	1	1	1	1
Фракционный состав: пределы перегонки, °С не выше:				
10 %	45,8	44,3	43,4	44,6
50 %	94,9	87	85,9	86,6
90 %	169,1	162,4	162,1	161,9
Конец кипения	187	191	185	195
Объемная доля остатка в колбе, % не более	3	1	2	2

Результаты определения антимикробных свойств образцов дизельного топлива приведены в табл. 4, из которых следует, что образец 1 характеризуется как антибактериальными, так и антифунгальными свойствами по отношению к испытанным тест-культурам. Образцы 2 и 3 проявляют такие же свойства только в условиях интенсивного встряхивания. Образец 4 наименее активен, и обладает только антибактериальными свойствами.

**Таблица 4 – Признаки роста микроорганизмов в среде с образцами дизельного топлива**

Образец	Признаки роста при инкубировании в условиях:		
	без встряхивания		интенсивное встряхивание
	3 суток	7 суток	7 суток
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>			
1	-	+	-
2	+++	+++	-
3	+	++	-
4	++	++++	-
Контроль (без добавки)	++++	++++	++++
<i>Candida tropicalis</i>			
1	-	-	-
2	+	+	-
3	+	+	-
4	+++	+++	+
Контроль (без добавки)	++++	++++	++++

Примечание: «++++» – наличие в культуральной жидкости мутности разной интенсивности, «-» – отсутствие мутности и изменение цвета.

В таблице 5 приведены результаты определения бактериостатических свойств образцов бензина АИ-92. Согласно полученным данным, только образцам 5 и 6 присущи антибактериальные свойства.

**Таблица 5 – Признаки роста бактерий *P. aeruginosa* в среде с образцами бензина АИ-92**

Образец	Признаки роста при инкубировании в условиях:		
	без встряхивания		интенсивное встряхивание
	3 суток	7 суток	7 суток
5	-	-	-
6	-	-	-
7	-	+	++++
Контроль (без добавки)	+	+	++++

Таким образом, наибольшей антибактериальной и антифунгальной активностями обладают топлива, содержащие в качестве добавки стеарат ПГМГ (концентрация действующего вещества 0,01 масс. %). Топлива с добавками стеарата ПГМБГ и бутила ПГМГ характеризуются промежуточной активностью. Образцы с добавкой додецила ПГМГ обладают слабыми бактериостатическими свойствами.

**Выводы.** Топлива с добавкой стеарата ПГМГ обладают универсальными (антибактериальными и антифунгальными) свойствами и в то же время их энергетические и физико-химические свойства полностью соответствуют требованиям стандартов. Топлива с добавкой стеарата ПГМБГ несколько уступают топливам с добавкой стеарата ПГМГ по бицидным свойствам. Однако процесс синтеза ПГМБГ протекает через меньшее количество стадий по сравнению с ПГМГ, поэтому в случае

более низких требований к стойкости топлив к микробиологическому разрушению целесообразнее использовать стеарат ПГМБГ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич В.А., Макагун В.Н., Белясова Н.А., Антоновская Л.И., Добыш В.А. Синтез и биоцидные свойства производных полигексаметиленгуанидина // Известия НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2010. № 3. С. 79–84.
2. Zhang Y., Jiang J., Chen Y. Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts // Polymer. 1999. Vol. 40. P. 6189-6198.
3. О.К. Халлыева, В.А. Добыш, Н.В. Коктыш, Н.А. Белясова, В.А. Тарасевич. Органорастворимые соли полигексаметиленгуанидина. Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. №1 (170). С. 11-13.
4. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Издательство иностранной литературы, 1963. – 590 с.

УДК 562.417.636

Студ. Е. Л. Дудникова

Науч. рук. доц. Ю. Г. Янута (Институт природопользования НАН Беларуси);  
проф. Е. И. Грушова (кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В КАУСТОБИОЛИТАХ КАК ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НАПРАВЛЕНИЙ ИХ НЕТОПЛИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

Основным источником сырья для получения гуминовых веществ являются каустобиолиты на различной стадии метаморфизма и залегающие в разных геологических условиях [1]. Каустобиолиты – горючие ископаемые органического происхождения, представляющие собой продукты преобразования остатков растительных, реже животных организмов под воздействием геологических факторов. Общая направленность этих превращений состоит в постепенном обогащении органического вещества углеродом [2].

В настоящее время каустобиолиты разделяют на два ряда: – образования, сингенетичные породам (торф, сапропелит, бурые и каменные угли, углистые и горючие сланцы, ряд органических минералов, таких как ископаемые смолы и др.); – продукты миграции (нефть и природные горючие газы) [2].

Торф относится к наиболее молодым каустобиолитам. В его состав входят различные соединения, образующиеся как в процессе

жизнедеятельности растений-торфообразователей, так и на этапе их отмирания. В связи с чем, как правило, определение индивидуальных веществ как в торфе, так и в других каустобиолитах не проводят. С этой целью разработан метод определения групп веществ обладающих сходными свойствами. Как правило, такое разделение базируется на способности к растворению определенных компонентов в различных средах (кислотах, щелочах, органических растворителях), либо подвергаться разрушению при их воздействии. Такое исследование, т.е. определение компонентов каустобиолитов, носит название определение группового состава. Общеизвестно, что основным компонентом каустобиолитов, ответственным за плодородие почв, изменение миграционной подвижности тяжелых металлов и других загрязнителей антропогенного происхождения являются гуминовые вещества (ГВ). ГВ представляют собой широкий класс соединений отличающихся составом, строением, наличием и топологией функциональных групп, а так же молекулярной массой. Среди гуминовых веществ, особенно при классификации в почвоведении [3], принято выделять: гумин – соединения не растворимые в кислотах и щелочах; гуминовые кислоты, растворимые в диапазоне рН от 2 до 12 (иногда эти диапазоны расширяют до 1-13); и фульвокислоты – высококонденсированные низкомолекулярные соединения растворимые в кислой среде. Кроме того, принято выделять в составе гуминовых кислот соединения растворимые в спирте – гиматомелановые кислоты. О всех этих группах говорят во множественном числе, поскольку их состав и свойства меняются в зависимости от источника ГВ, но даже в препаратах, полученных из одного источника (одного типа почв, торфа, угля), они неоднородны, полидисперсны и представлены большим набором сходных по строению, но неидентичных молекул, именно поэтому возникает сложность в их изучении, а также получении на их основе материалов со стабильными свойствами.

Исходя из исследований структуры и свойств ГВ все их функции в биосфере, согласно [3], принято подразделять на следующие:

1) Аккумулятивная функция. Она заключается в накоплении химических элементов и энергии, необходимых живым организмам.

2) Транспортная функция. Она заключается в формировании геохимических потоков минеральных и органических веществ, преимущественно в водных средах, за счет образования устойчивых, но сравнительно легкорастворимых комплексных соединений гумусовых кислот с катионами металлов или гидроксидами.

3) Регуляторная функция. Заключается в формировании почвенной структуры и водно-физических свойств почвы, в регулировании реакций ионного обмена между твердыми и жидкими фазами и др.

4) Протекторная функция, которая заключается в способности гуминовых веществ связывать в малоподвижные или труднодиссоциирующие соединения токсичные и радиоактивные элементы.

5) Физиологическая функция. Гуминовые вещества могут стимулировать прорастание семян, активизировать дыхание растений, повышать продуктивность рогатого скота, птицы [3].

Наличие и количество ГВ в том или ином каустобиолите позволяет разработать для него наиболее предпочтительные способы переработок, которые позволят наиболее полно раскрыть скрытый в них потенциал, а также с экономической точки зрения получить продукцию с более высокой стоимостью.

В качестве исходного сырья для анализа использованы образцы верхового торфа месторождения «Гуршевка-Чертово» и бурого угля месторождения «Житковичское».

В качестве базовой методики определения группового состава использован метод Инсторфа изложенный в [4]. Для проведения анализа образцы торфа-сырца и угля, отобранные для определения группового состава усредняли. Для этого образцы тщательно перемешивали, разравнивали ровным слоем на противне, доводили до равновесной влажности сушкой на воздухе. Высушенные таким образом исходные образцы измельчали на роторном измельчителе, просеивали через сито с диаметром ячеек 0,25 мм. Из полученных образцов отбирали точечные пробы методом конверта. Влажность и зольность проб определяли по методу изложенному в [5, 6].

Определение группового состава осуществляли путем последовательной обработки навески каустобиолита нефрасом С2-80/120, 4%-ной HCl, 0,1 н NaOH и 80%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В результате анализа были получены следующие группы веществ соответственно: битумы, водорастворимые и легкогидролизуемые, гуминовые и фульвовые кислоты, трудногидролизуемый и нерастворимый остаток.

Определение фульвокислот проводили фотометрически в растворе с рН 2. В качестве раствора равнения использовали 0,01 н раствор HCl. С использованием модельного раствора фульвокислот была построена калибровочная зависимость концентрации фульвокислот от оптической плотности раствора. Зная оптическую плотность исследуемого раствора, а также его объем рассчитывали содержание фульвокислот в изучаемом образце. Результаты определения группового состава образцов каустобиолитов представлены в таблице 1.

Как видно, образцы имеют различный групповой состав. При переходе от торфа к бурому углю увеличивается содержание негидро-

лизующих веществ, что с учетом отсутствия легкогидролизуемых компонентов доказывает большую степень метаморфизма бурого угля.

**Таблица 1 – Групповой состав каустобиолитов**

Вещество	Содержание, %						
	битум	легко-гидро-лизуемые	ГВ			трудно-гидролиз. в-ва	негидрол. остаток
			гуминовые кислоты	фульво-кислоты	всего		
Верховой торф месторождения «Гуршевка-Чертово»	3,2	23,7	41,3	12,4	53,7	2,3	17,1
Бурый уголь месторождения «Житковичское»	4,2	не обнаружено	63,7	0,3	64,0	0,5	31,3

При этом наличие большого количества ГВ, и в первую очередь гуминовых кислот, свидетельствует о неогеновом происхождении бурого угля. Полученные данные показывают перспективность использования как торфа так и бурого угля в качестве сырья для химической переработки. При этом, практически полное отсутствие фульвокислот в буром угле представляет возможность для получения на его основе материалов, в которых нежелательно присутствие фульвокислот, таких как сорбенты ионов тяжелых металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лиштван, И. И. Гуминовые препараты на основе каустобиолитов и перспективы их применения в медицине и бальнеологии / И.И. Лиштван, Ю.Г. Янута, А.М. Абрамец, В.Н. Алейникова, Е.А. Якута // Сб. науч. тр. Ин-т природопользования НАН Беларуси. – Минск, 2016. – Вып. 29: Природопользование. – С.144-150.
2. Основы геологии нефти и газа: учебное пособие / О.С. Чернова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 372 с.
3. Гуминовые вещества в биосфере / Д.С. Орлов // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 2. – С.56-63.
4. Лиштван, И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король. – Минск: Наука и техника. – 1975. – 320с.
5. ГОСТ 27314-91 Топливо минеральное. Методы определения влаги. Мн.: Госстандарт – 1992 – 14 с.
6. ГОСТ 11022-95 Топливо минеральное. Методы определения зольности. Мн.: Госстандарт. – 1997 – 14 с.

УДК 678.742

Студ. Д. Ю. Колодкин

Науч. рук. доц. В. В. Мозгалёв (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ САПР ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ И ПРОИЗВОДСТВЕ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Использование средств компьютерного моделирования значительно упрощает процесс разработки изделий, позволяет анализировать многие процессы, происходящие как в изделии, так и в оснастке, чтоб определить как поведет себя будущее изделие в реальных условиях эксплуатации. Благодаря этому можно уменьшить проведение испытаний на прототипах, убедиться в работоспособности изделия, не прибегая к большим затратам времени и средств.

CAE – инструменты САПР, предназначенные для оптимизации разработок на начальных этапах проектирования, снижения стоимости выпускаемой продукции, а также для сокращения цикла разработки нового изделия и минимизации количества натуральных испытаний. Набор программных продуктов ANSYS – это передовой комплекс средств компьютерного инженерного моделирования системы CAE, использующий метод конечных элементов. Инструменты ANSYS позволяют решать всевозможные задачи из различных областей физики.

Цель исследований – применить возможности САПР при конструировании и производстве резиновых изделий. Задача исследований – определение возможности САПР в оценке напряженно-деформированного состояния, усадки, распределения температур, остаточных напряжений при изготовлении резиновых изделий.

В работе проводились исследования в пакете ANSYS. Строились схемы нагружений на сжатие и растяжение. В качестве модели материала резины использовалась модель Муни-Ривлина, параметры для которой определялись по результатам одноосного растяжения (рис. 1).

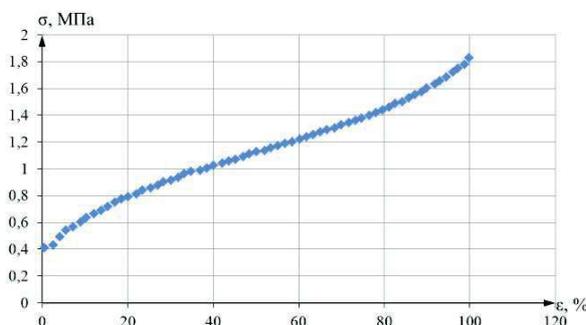
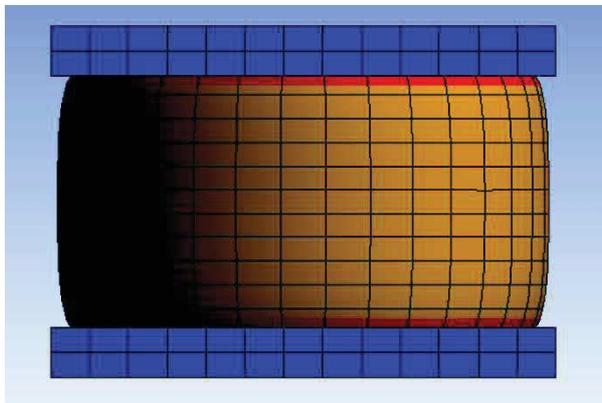


Рисунок 1 – Кривая одноосного растяжения для определения параметров модели Муни-Ривлина

Полученные результаты в ANSYS сравнивались с результатами натуральных испытаний, и делался вывод о степени сходимости результатов (рис. 2).



**Рисунок 2 – Результаты моделирования процесса сжатия образца для сравнения с натурными испытаниями**

При достижении достаточной сходимости планируется проводить анализ более сложных моделей совместно с температурными нагрузками.

УДК 678.742

Студ. А. В. Шевчик

Науч. рук. доц. В. В. Мозгалёв

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов)

### **РАЗРАБОТКА ПРОФИЛЯ ШИНЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СРЕДСТВ И МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Целью работы было получение равновесного профиля легкой радиальной шины типоразмера 245/50 R20 с помощью современных компьютерных пакетов для моделирования и расчёта типовых конструкций.

Разработка профиля шины радиальной конструкции проводилась в пакете SolidWorks. Основными этапами создания профиля шины являлись:

- выбор типа обода;
- определение габаритных размеров по наружному контуру в соответствии со стандартом ETR TO;
- решение задач по определению длины нити и расчет усилий в нитях каркаса не опоясанного профиля;

– расчет равновесного профиля, проходящего через точку по короне, точку брекера, точку широкого места профиля и точку обода, с помощью инструментов численных методов расчета;

– создание на основе внутреннего профиля деталей шины с учетом прессовки и расчетом их толщины в программе Excel;

– выбор необходимого количество слоев каркаса и брекера на основании расчетов усилий в нитях и конструкторских соображений;

– построение 3D модели шины.

Окончательная модель профиля шина представлена на рисунке.

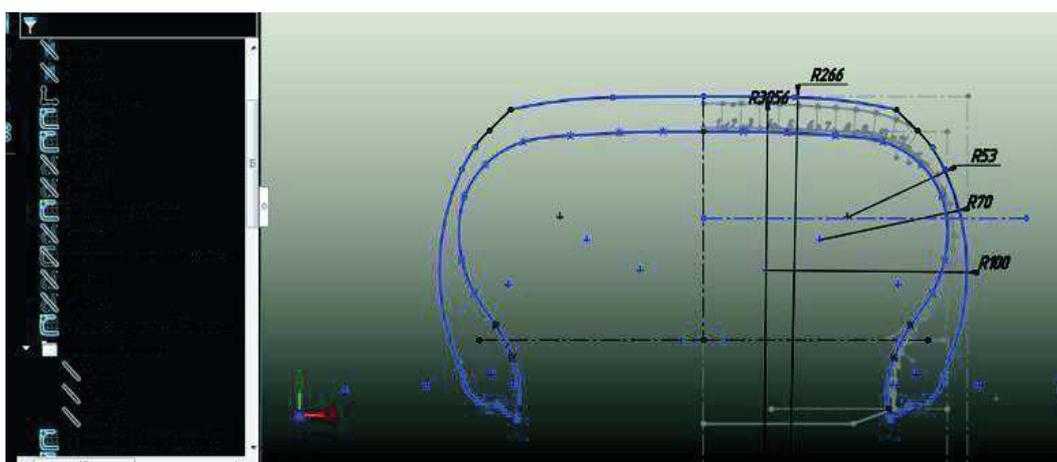


Рисунок – Профиль шины в пакете SolidWorks

Таким образом, в работе построена модель шина в пакете SolidWorks с целью подготовки для дальнейших исследований при ее обжатии и надутии в системах CAE.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Koutny, F. Geometry and mechanics of pneumatic tires / F. Koutny. – Zlin, Che. – 140 p.

2. Бидерман, В.Л. Автомобильные шины / В.Л. Бидерман, Р.Л. Гуслицер, С.П. Захаров и др. – М.: Гос.научн.-техн. изд. хим. литературы, 1963. – 384 с.

УДК 678.073.02

Студ. Я. М. Миклаш, П. В. Атрашкевич, магистрант М. В. Альховик

Науч. рук. доц. О. М. Касперович

(кафедра технологии нефтехимического синтеза и  
переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **СМЕСЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ ТПУ СО СТИРОЛЬНЫМИ ПЛАСТИКАМИ**

Значение смесей полимеров с каждым годом возрастает благодаря весьма очевидной идее о том, что расширять ассортимент новых материалов экономически эффективнее путем смешения известных компонентов, чем путем синтеза новых полимеров.

Можно сформулировать основные задачи, которые ставятся при создании смесей полимеров:

– создание материала с новым, более полным комплексом необходимых свойств. Даже при отсутствии синергизма, то есть при отсутствии выигрыша в свойствах по сравнению с их аддитивными значениями, смесь в одном материале сочетает основные свойства обоих компонентов;

– создание материала для более жестких условий эксплуатации за счет явления синергизма, то есть улучшения необходимого свойства или комплекса свойств существенно выше аддитивного значения;

– расширение применения конструкционных пластмасс, трудно перерабатываемых и дорогих, за счет разбавления полимерами с меньшей стоимостью;

– создание материалов, отвечающих требованиям заказчика, которые могут и не быть уникальными по своим свойствам, но их комбинация не может быть удовлетворена применением известных полимеров [1].

Целью данной работы является изучение свойств смесей на основе термопластичного полиуретана (ТПУ), в который вводили стирольные пластики в различных массовых соотношениях.

Интерес в проведении исследований на данную тему обусловлен тем фактом, что в последнее время активно проводится смешение полимеров для получения материалов с новыми улучшенными свойствами и расширения ассортимента полимерных материалов. Благодаря смешению удастся улучшить самые разнообразные свойства полимеров: механические, реологические, теплофизические, фрикционные, диффузионные и другие. Смешение полимеров пока не имеет столь широких возможностей для изменения свойств полимеров, как химический синтез, но смешение полимеров является более

простым путём создания новых полимерных материалов, чем путь химического синтеза.

При составлении смесей использовались термопластичный полиуретан (ТПУ) марки NF – 950 фирмы NANTICO, который представляет собой полиуретан общего назначения на основе сложных полиэфиров, предназначенный для изготовления высококачественных подошв и комплектующих повседневной, специальной, модельной и детской обуви, полистирол ПС марки 438 – 1040, АБС - пластик марки SD – 0150.

АБС и ПС в полиуретан вводили в количестве 3 мас.%, 5 мас.%, 10 мас.%, 20 мас.%.

Экспериментальные образцы в данной работе получались методом литья под давлением на термопластавтомате KuASY 60/20. Температурные параметры переработки смесей подбирались опытным путем исходя из температур плавления компонентов входящих в смесь.

Полученные экспериментальные образцы были подвергнуты следующим испытаниям:

- прочность при растяжении;
- твердость по Шору «D»;

Результаты представлены ниже на рисунках 1 – 2.

Как видно из диаграмм представленных на рисунках 1 – 2, наилучшими физико-механическими показателями обладают смеси содержащие в своем составе АБС. Общеизвестно, что АБС - пластик уже сам по себе представляет собой композиционный материал, состоящий из свободного сополимера стирола с акрилонитрилом (САН), графтсополимера поли(бутадиен-пр-САН) и непрореагировавшего полибутадиена. Имеется ввиду та часть полибутадиена, которая не участвовала в реакции привитой сополимеризации [2]. Поэтому АБС-пластик обладает достаточно высокими прочностными показателями. Этим в большей степени и объясняется эффект увеличения физико-механических свойств получаемых смесей. Но введение большего количества (больше чем 20%) АБС, приводит к расслоению и закономерному уменьшению прочности при разрыве, и образованию двухслойной структуры, верхний слой представляет собой АБС, а внутренний ПУ, чем и объясняется рост твердости с увеличением процентного содержания АБС в ПУ.

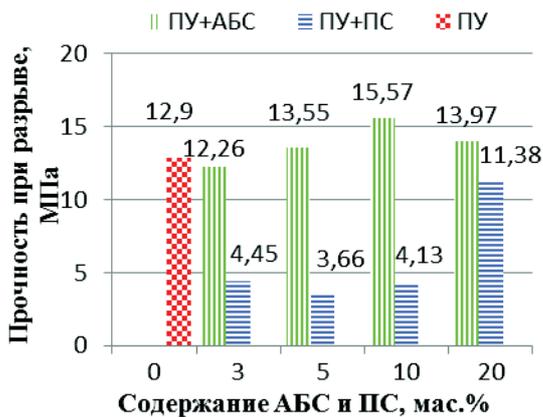


Рисунок 1 – Прочность при разрыве

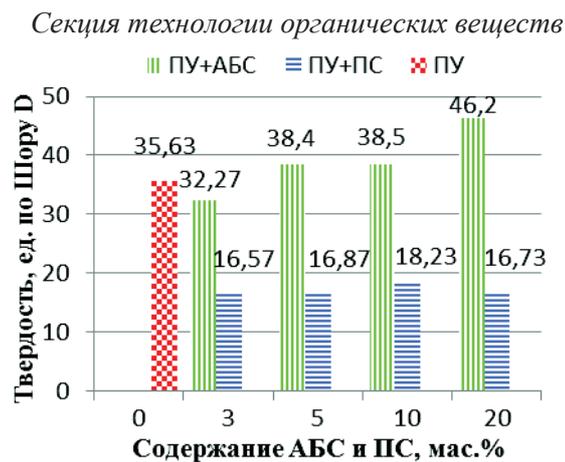


Рисунок 2 – Твердость

Как видно из диаграмм, представленных на рисунках 1–2, наилучшими физико-механическими показателями обладают смеси содержащие в своем составе АБС. Общеизвестно, что АБС - пластик уже сам по себе представляет собой композиционный материал, состоящий из свободного сополимера стирола с акрилонитрилом (САН), графтсополимера поли(бутадиен-пр-САН) и непрореагировавшего полибутадиена. Имеется ввиду та часть полибутадиена, которая не участвовала в реакции привитой сополимеризации [2]. Поэтому АБС-пластик обладает достаточно высокими прочностными показателями. Этим в большей степени и объясняется эффект увеличения физико-механических свойств получаемых смесей. Но введение большего количества (больше чем 20%) АБС, приводит к расслоению и закономерному уменьшению прочности при разрыве, и образованию двух-слойной структуры, верхний слой представляет собой АБС, а внутренний ПУ, чем и объясняется рост твердости с увеличением процентного содержания АБС в ПУ.

Прочностные показатели смеси в который вводился ПС значительно ухудшились. Это объясняется тем, что ПУ и ПС несовместимы друг с другом, у ПС отсутствуют какие-либо функциональные группы, которые бы могли вступить в реакцию с многочисленными группами ПУ. В образцах полученных на основе ПУ+ПС наблюдалось расслоение при испытании на растяжение, что свидетельствует о наличии межфазного разделения и несовместимости компонентов. Поэтому получение данной смеси без применения компатибилизаторов не представляется возможным.

Наибольший интерес с точки зрения дальнейшего исследования и практического применения представляет смесь содержащая ПУ+АБС.

Из данной смеси была выбрана композиция, содержащая 10% АБС, она обладает наилучшими прочностными показателями, и не требует введения дополнительных компонентов, таких как компатибилизаторы. Также введение 10% АБС значительно удешевит исходную смесь и следовательно приведет к снижению затрат на производство.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мантия, Ф. Ла. Вторичная переработка пластмасс. / под ред. Г. Е. Заикова. – СПб.: Профессия, 2006. – 400 с.
2. Кахраманлы, Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе. / под ред. А.Г. Азизов. – Баку: «ЭЛМ», 2013. – 152 с.

УДК 678.4(043)

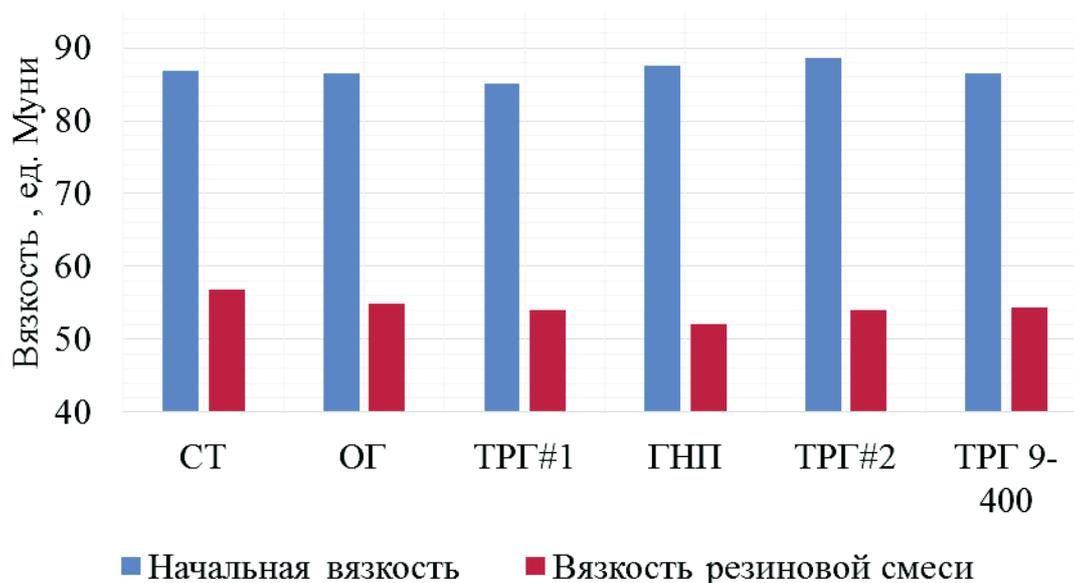
Студ. Я. М. Прокопович  
Науч. рук. ст. преп. К. В. Вишневский  
(кафедра технологии нефтехимического синтеза и  
переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С ГРАФИТНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ**

В качестве основы использовалась комбинация каучуков СКИ-3 (цис-1,4-изопреновый и СКД (цис-1,4-дивиниловый)). Использовались следующие нанодобавки:

- ОГ - оксид графита, полученный методом Хаммерса
- ТРГ #1 - терморасширенный графит. Получен из оксида графита, полученного методом Хаммерса) из оксида графита по модифицированной методике Хаммерса,
- ТРГ #2 - терморасширенный графит, полученный из оксида графита, полученного по модифицированной методике Хаммерса.
- ГНП - графитовые нанопластинки. Образец был получен из ТРГ #1 путем его диспергирования в изопропанол в течение 12 ч в ультразвуковой ванне
- ТРГ 9-400. ТРГ, полученный нагревом промышленного интеркалированного графита.

Добавление нанодобавок приводит к уменьшению вязкости резиновой смеси (на 5-9% для смесей с добавками ТРГ#1 и ГНП) (рисунок 1), что улучшает её способность к формованию в процессе вулканизации.



**Рисунок 1 – Зависимость вязкости по Муни от типа вводимой нанодобавки**

Подвулканизация - преждевременная вулканизация, повышение вязкости резиновой смеси при хранении и обработке.

Увеличение параметра  $ts_2$  (на 16-32%) говорит о том, что резиновые смеси менее склонны к подвулканизации, но при этом увеличивается время достижения заданной степени вулканизации ( $t_{50}$ ) и время достижения плато вулканизации ( $t_{90}$ ) (табл. 1). Таким образом улучшается технологичность смеси, но при этом необходима корректировка режима вулканизации.

Увеличение времени вулканизации вероятнее всего связано с взаимодействием компонентов вулканизационной смеси с примесями, содержащимися в исследуемых добавках.

**Таблица 1 – Зависимость времени вулканизации от типа вводимой нанодобавки**

Шифр образца	$ts_2$	$t_{50}$	$t_{90}$
СТ	2,67	3,64	5,51
ОГ	3,23	4,83	8,18
ТРГ#1	3,54	5,26	8,81
ГНП	3,62	5,29	8,69
ТРГ#2	3,11	4,75	8,00
ТРГ 9-400	3,29	4,94	8,44

Примечание:  $ts_2$  - время, необходимое для увеличения крутящего момента на 2 дН·м;  $t_{50}$  и  $t_{90}$  - время достижения заданной степени вулканизации, 50 и 90% соответственно

В результате того что добавки влияют на процесс вулканизации, они изменяют структуру пространственной сетки. Пространственная сетка влияет на физико-механические свойства полученной резины (условная прочность для смесей с добавками ГНП и ТРГ#2 увеличилась на 3-6%, см. табл. 2, а относительное удлинение для всех образцов возросло на 15-40%).

**Таблица 2 – Зависимость времени вулканизации от типа вводимой нанодобавки**

Шифр образца	Среднее относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность, МПа
СТ	418,1	19,396
ОГ	520,3	18,442
ТРГ#1	523,5	17,38
ГНП	484,2	19,9625
ТРГ#2	585,3	20,717
ТРГ 9-400	581,3	18,206

Таким образом можно сделать вывод, что добавление данных добавок: уменьшает вязкость резиновой смеси (на 5-9%), уменьшает склонность к подвулканизации, увеличивает время вулканизации (на 15-40%), изменяет кинетику процесса вулканизации, изменяет пространственную сетку образующейся резины.

УДК 678.5

Студ. В. А. Свечникова,  
 Науч. рук. доц. А. С. Казакова  
 (кафедра химии и химической технологии органических соединений  
 и переработки полимеров, ВГУИТ)

### **ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

На сегодняшний день рынок строительных материалов представлен широким ассортиментом гидро-, пароизоляционных и паропроницаемых мембран, которые защищают утеплитель, подкровельную или несущую конструкцию от попадания влаги снаружи здания и проникновения конденсата в утеплитель изнутри помещения [1].

Изучаемый нами материал, изготовленный в соответствии с ТУ-003-18603495-20045774, согласно техническим характеристикам, служит в качестве мембраны, расположенной под кровлей (с стенах) для защиты от ветра и влаги. Защищает утеплитель и несущие элементы от конденсата, который скапливается под кровлей зимой. Мембрана

предотвращает намокание утеплителя в случае задувания ветром снега и косога дождя в местах неплотной укладки кровельного покрытия. Его устанавливают без зазора на утеплитель под обрешеткой. Монтируется голубой стороной наружу. Заявленный производителем срок службы мембранных материалов - 50 лет [2].

Исследуемый нами материал представляет собой трехслойную паропроницаемая мембрану с высокой паропроницаемостью и влагостойкостью. Согласно техническому свидетельству № 28-61-10 от 18 мая 2010 г. материал состоит из двух слоев нетканого полипропиленового полотна спанбонд, разделенных пленкой из полиэтилена, соединенных электростатическим способом.

Зольность подобных полимерных материалов изменяется в пределах от 0,03 до 0,1 масс. % (согласно ГОСТ 26996-86). Разрывная нагрузка в продольном и поперечном направлении составляет соответственно 165/120 Н/5см.

Свойства исследуемого материала изучались после четырех лет его эксплуатации. При прикосновении к представленному полимерному материалу, то есть при малейшем механическом воздействии происходило разрушение целостности образца, что не позволяло вырубить образцы для проведения физико-механических испытаний. По внешнему виду образец представлял собой двухслойный материал: верхний - сероголубого цвета, который сыпается с подложки в виде порошка (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Внешний вид опытного образца после его эксплуатации в течении 4 лет**

В связи с изложенным, для установления природы материала определены показатели: золь-гель анализ, зольность, потери массы при сушке и спектральный анализ.

Проведенными испытаниями установлена зольность опытного образца 16 мас. %, что превышает исходный в 160 раз и свидетельствует о его наполнении минеральными наполнителями. Таким образом, представленный образец является композиционным материалом на основе нетканого полипропилена. Полученные результаты подтверждаются золь-гель анализом. Опытный образец характеризуется содержанием геля 91 %, который может быть связан как с его наполнением, так и с наличием пространственной сетки.

Анализ образца полимера произведен методом ИК-спектроскопии диффузного отражения на спектрометре «Инфралюм ФТ-08» Анализ спектра позволил выделить колебания следующих связей (таблица 1).

**Таблица 1 – Анализ спектра**

2960-2870 см <sup>-1</sup>	валентные -CH <sub>3</sub> связи
1380 см <sup>-1</sup>	деформационные -CH <sub>3</sub> связи
2850 см <sup>-1</sup>	валентные -CH <sub>2</sub> - связи
1470 см <sup>-1</sup> ; 725-270 см <sup>-1</sup>	деформационные -CH <sub>2</sub> - связи
1170,1145 см <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> -CH- скелетное колебание
1380 см <sup>-1</sup>	характеристическая деформация связи -O-CO-CH <sub>3</sub>
1645-1670 см <sup>-1</sup> 680 см <sup>-1</sup>	невысокие пики свидетельствуют об остаточном количестве -CH=CH- связей
область 3600-3200 см <sup>-1</sup>	свидетельствует о наличии воды в образце
1715 см <sup>-1</sup>	группа кетонов -CO-
1720 см <sup>-1</sup>	мономерная группа -C=C-COOH
2340-2360 см <sup>-1</sup>	связь P-H или P-C

Из полученных результатов спектрального анализа, установлено наличие эфирных и кетонных содержащих кислород групп, что свидетельствует о прохождении интенсивных процессов окисления в течение эксплуатационного срока. Вследствие воздействия возможного наличия катализатора окисления в минеральной сыпучей части серо-голубого цвета (предположительно металлов переменной валентности), произошли интенсивные окислительные процессы, приведшие к преждевременному старению полимерной основы материала. Потери массы при сушке составили 2,0 %.

Проведенными испытаниями установлено, что представленный материал не соответствует требованиям ТУ 003-18603495-20045774 «Строительные рулонные изоляционные материалы марки ИЗОСПАН AS» по физико-механическим показателям из-за его саморазрушения вследствие прошедшего интенсивного старения, подтверждающегося наличием кислород содержащих функциональных групп.

УДК 678.06

Магистрант В. В. Володина

Науч. рук. доц. В. А. Седых

(кафедра химии и химической технологии органических соединений  
и переработки полимеров, ВГУИТ)

## ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИИ УФ – ГЕЛЬ – ЛАКА

Аккуратные и красивые ногти — это украшение любой женщины. К сожалению, многие сталкиваются с тем, что ногти легко ломаются, со временем становятся более хрупкими. Одним из самых лучших и верных способов, обеспечивающих красоту ногтей — УФ-гель на полиуретанакрилатной основе [1], который делает ноготки гладкими, ровными и блестящими, при этом, абсолютно не портя их.

Целью данной работы является изучение реологии однофазного УФ-геля производимого фирмой ООО «Профкосметик» г. Воронеж.

Задачи исследования:

- определение типа течения геля;
- выбор оптимальных условий измерения вязкости геля;
- отработка методики определения вязкости геля;
- установление различий в реологии геля китайского и воронежского производства.

Измерения проводились с нарастающей и за тем убывающей скоростью вращения ( $V$ ) шпинделя, с помощью ротационного вискозиметра NDJ-8S (шпиндель № 4, время замера 3 мин, 20°C).

На первом этапе проводились исследования однофазного УФ-геля произведенного в Китае. Вязкость уменьшалась с увеличением скорости сдвига.

Установлено, что гель ведет себя как неньютоновская жидкость. Отношение вязкости к скорости сдвига не является константой. Зависимость вязкости геля от  $V$  шпинделя описывалась ломаной линией. Реология геля соответствовала псевдопластичным жидкостям. При вращении шпинделя разрушалась структура геля, макромолекулы полимера ориентировались по направлению вращения и, соответственно, уменьшалось сопротивление вращению. Чем быстрее вращался шпиндель, тем больше разрушалась структура геля и меньше была вязкость.

Наблюдался разброс в вязкости геля в диапазоне  $V$  шпинделя 0,3-6,0 об/мин. Вязкость геля уменьшалась с увеличением продолжительности измерения. Выявлена петля гистерезиса.

Далее измеряли вязкость геля, произведенного в Воронеже при возрастающей и убывающей скоростях вращения шпинделя.

Вязкость так же уменьшалась с увеличением  $V$  шпинделя. Гель соответствовал неньютоновским псевдопластичным жидкостям, но у геля отсутствовала петля гистерезиса. Для геля как воронежского, так и китайского производства выявлен разброс показателей вязкости при  $V$  шпинделя от 0,3 до 3,0 об/мин в диапазоне крутящего момента до 50%. Измерения при  $V$  шпинделя от 6 до 60 об/мин не приводили к разбросу показателей вязкости. Отсюда рекомендуемая  $V$  шпинделя на стадии выходного контроля производимого геля, равна 6 об/мин при 25°C.

В диапазоне  $V$  шпинделя от 0,3 до 6,0 об/мин для геля китайского производства характерна меньшая вязкость по сравнению с воронежским (табл. 1) низкий (2 раза) индекс тиксотропности  $V/10V$  (табл. 2).

**Таблица 1– Различия вязкости воронежского и китайского геля**

Скорость вращения шпинделя, об/мин.	Вязкость геля, мПа*с:	
	китайского	воронежского
0,3	88632	180551
0,6	86412	172841
1,5	80680	172444
3	80240	171332
6	80451	92568
12	46386	46396
30	18570	18566
60	9281	9280

**Таблица 2 – Влияние  $V$  шпинделя на индекс тиксотропности китайского и воронежского геля**

Условия испытания		Индекс тиксотропности геля ( $V/10V$ )			
		0,3/3,0	0,6/6,0	3,0/30,0	6,0/60,0
Китай	при возрастающей скорости	1,1	1,1	4,3	8,7
	при убывающей скорости	1,1	1,1	3,8	7,7
Воронеж	при возрастающей скорости	1,1	1,9	9,2	10,0
	при убывающей скорости	1,1	1,8	9,0	10,0

Таким образом, доказан псевдопластичный характер течения геля. Предложены условия и методика замера вязкости геля в процессе его контроля. Установлены различия в реологии геля китайского и воронежского производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин, О. Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения: учеб. пособ. / О. Э. Бабкин, О.Н.: Изд-во СПбГУКиТ, 2012.- 47 с.

УДК 648.06

Магистрант А. Ю. Попова, студ. В. Г. Сидорен  
 Науч. рук. доц. В. А. Седых  
 (кафедра химии и химической технологии органических соединений  
 и переработки полимеров, ВГУИТ)

## УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Сочетание оптимальных физико-механических, адгезионных, реологических и эксплуатационных свойств - всё это факторы, способствующие динамичному развитию бутадиен-стирольных ТЭП. Работы по исследованию свойств бутадиен-стирольных ТЭП актуальны и имеют большое значение для развития отечественного производства.

Целью работы являлось изучение совместимости СтироТЭП-65 с другими полимерами по их параметрам растворимости ( $\delta$ ).

Одним из способов определения параметра растворимости является определение максимальной (равновесной) степени набухания СтироТЭП-65 в смесях растворителей [1-2].

Полимеры выдерживали в смесях растворителей и замеряли массы образцов до и после набухания на торсионных весах типа ВТ-500 и вычисляли степень набухания ( $\alpha$ ).

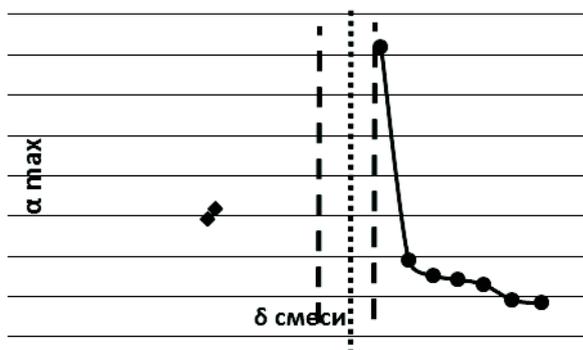
Установлены зависимости равновесной степени набухания ( $\alpha_{\max}$ ) и полной растворимости СтироТЭП-65 от состава ( $\phi$ ) смесей растворителей. Полное растворение СтироТЭП-65 в смеси бутанол+циклогексан происходило при содержании циклогексана более 70%, а в смеси н-гексан+циклогексан - при содержании циклогексана более 30% (табл. 1).

На основании зависимости равновесной степени набухания СтироТЭП-65 от параметра растворимости определили грубый интервал полной его растворимости.

**Таблица 1 – Влияние соотношения  $\phi$  растворителей в смеси на равновесную ( $\alpha_{\max}$ ) степень набухания СтироТЭП-65**

$\phi$ смеси	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\delta$ смеси бутанол + циклогексан	8,18	8,5	8,82	9,15	9,47	9,8	10,1	10,4	10,7	11,05	11,4
$\delta$ смеси н-гексан + циклогексан	8,18	8,1	8,02	7,95	7,86	7,79	7,71	7,64	7,57	7,48	7,4
$\alpha_{\max}$ смеси бутанол + циклогексан	-	-	-	-	6,17	0,90	0,53	0,43	0,30	-0,09	-0,17
$\alpha_{\max}$ смеси н-гексан + циклогексан	-	-	-	-	-	-	-	-	0,57	2,17	1,91

Применительно к СтироТЭП-65 параметр растворимости находился в интервале 7,6-9,5 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. Более точное определение параметра растворимости потребовало привлечение методики нахождения приведённой вязкости разбавленных растворов полимеров одной концентрации с помощью вискозиметра Оствальда (рис.).



**Рисунок – Уточнение интервала  $\delta$  и полной растворимости СтироТЭП-65 в растворителях с заданной  $\delta$  (в границах пунктира)**

Установлено, что для растворов СтироТЭП-65 в толуоле с  $\delta=8,9$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>, приведённая вязкость составила 0,256, а в циклогексане с  $\delta=8,2$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> - 0,250 дл/г. Уточненный интервал  $\delta$  для СтироТЭП-65 сузился до 8,2-8,9 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>(рис.).

Отсюда, параметр растворимости СтироТЭП-65 приближен к  $\delta$  толуола, и равен  $8,6\pm 0,3$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>.

**Таблица 2 – Значение параметра проводимости**

Наименование	Параметр растворимости, $\delta$ , (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>
Бутадиен-стирольный каучук	
стирола 15%	8,55
стирола 20%	8,60
Полистирол	8,56

Поскольку уточненный интервал  $\delta$  СтироТЭП-65 приближен  $\delta$  бутадиен-стирольных каучуков и полистирола то наиболее вероятно их технологическая совместимость в композиции.

Таким образом, подтверждено, что СтироТЭП-65 совместим со статистическим бутадиен-стирольным каучуком и полистиролом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратов, А.П. Физика и химия материалов и технологических процессов / А.П. Кондратов, Г.Н. Журавлева; Моск. гос. ун-т печати им. Ивана Федорова. — М.: МГУП им. Ивана Федорова, 2016. - 52 с.
2. Шутилин, Ю.Ф. Физикохимия полимеров: Монография / Шутилин Ю.Ф. // Воронеж, 2012. -838с.

УДК 678.06

Магистрант В. В. Литвинов

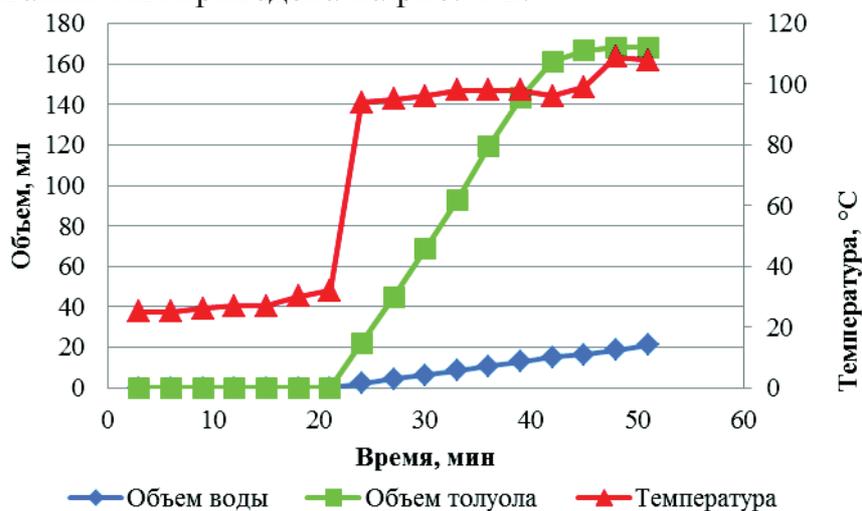
Науч. рук. доц. В. А. Седых

(кафедра химии и химической технологии органических соединений  
и переработки полимеров, ВГУИТ)**СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ**

На сегодняшний день актуальны исследования, связанные с разработкой новых методов получения биоразлагаемых полимеров, благодаря их уникальным свойствам, которые обуславливают их востребованность на рынке [1].

Цель работы - исследование процесса обезвоживания раствора молочной кислоты с последующим синтезом низкомолекулярного олигомера полимолочной кислоты.

*Обезвоживание МК.* Смесь водного раствора МК и толуола нагревалась при атмосферном давлении до температуры кипения. Кинетика изменения температуры, отгонки компонентов азеотропа при обезвоживании МК приведена на рис. 1-2.



**Рисунок 1 – Кинетика отгонки воды и толуола при обезвоживании раствора МК**

С 20 по 25 мин температура резко возросла с 30 до 90°C и смесь закипела. Азеотропная смесь толуола с водой кипит при 80°C при соотношении в парах толуола и воды 80/20 [2]. Из-за высокого теплового напора при 94°C соотношение паров толуола и воды составила 91/9. В течение всей отгонки наблюдалось отклонение от азеотропного состава паров. С 27 по 51 мин соотношение объемов конденсата толуол / вода составило 88-91/9-12. Процесс обезвоживания МК прекращен на 70 мин по достижению 108°C.

Кривая изменения скорости отгонки воды и толуола включала 3 этапа: прогрев реакционной смеси (I), главный (II) и завершающий этап (III) (рис. 2).

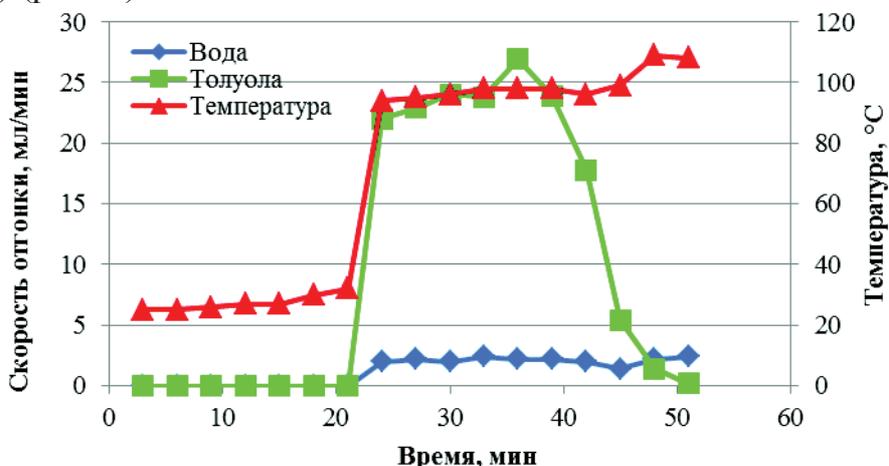


Рисунок 2 – Изменение температуры и скорости отгонки воды и толуола при обезвоживании раствора МК

Скорость отгонки воды на II, III этапах сохранялась на одном уровне. В главном II этапе обезвоживания скорость отгонки толуола увеличивалась прямо пропорционально росту температуры. На III завершающем этапе обезвоживания скорость отгонки толуола снизилась на фоне продолжающего роста температуры по причине дефицита толуола.

*Олигомеризация МК.* Обезвоженную МК смешивали с толуолом и оловоорганическим катализатором и подвергали поликонденсации. Смесь нагревалась при атмосферном давлении до температуры кипения. Кинетика изменения температуры, отгонки воды и толуола при поликонденсации приведены на рис. 3-4.

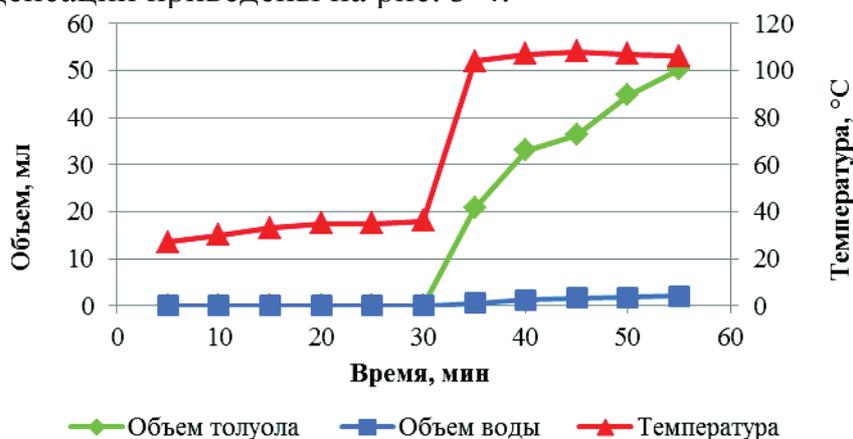
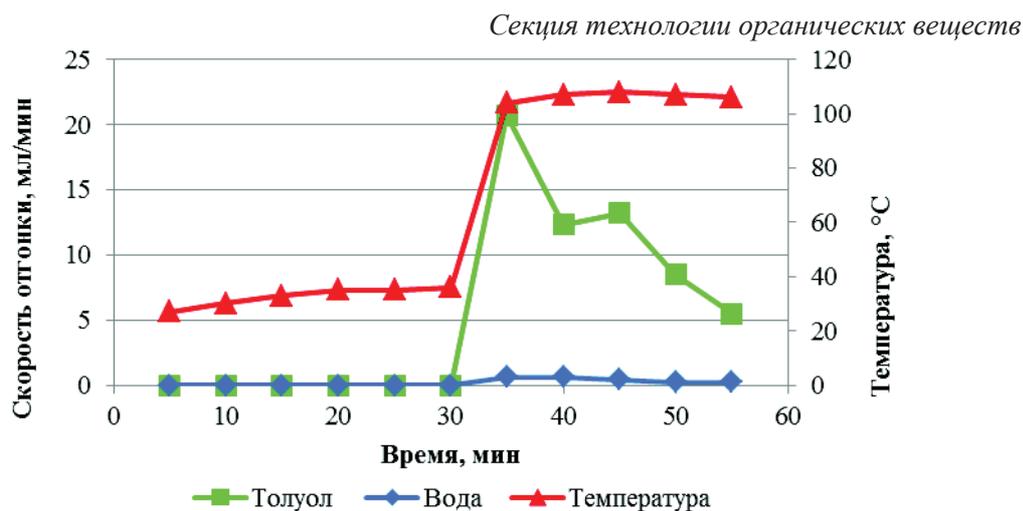


Рисунок 3 – Кинетика отгонки воды и толуола при поликонденсации МК



**Рисунок 4 – Изменение температуры и скорости отгонки воды и толуола при поликонденсации МК**

С 30 по 35 мин нагрева температура резко возросла до 104°C и началась отгонка толуола и воды, выделяемой в процессе поликонденсации МК. Поликонденсация протекала при 104-108°C. С 30 по 55 мин скорость отгонки воды постепенно снижалась с 0,6 до 0,2 мл/мин, а толуола стремительно падала по причине недостатка расчетного количества толуола и отсутствия вакуума.

Таким образом, подобраны условия азеотропного обезвоживания МК в среде толуола и олигомеризации молочной кислоты в присутствии оловоорганического катализатора, толуола при атмосферном давлении. Определены кинетические показатели процесса обезвоживания и поликонденсации МК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фомин, В.А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В.А. Фомин, В.В. Гузев // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42–46.
2. Огородников, С.К. Азеотропные смеси: справочник под ред. проф. В. Б. Когана. / С.К. Огородников, Т.М. Лестева и др. // Л.: Химия, 1971, 848 с.

УДК 678

Магистранты А.Н. Киселёва, А.В. Береснева  
Науч. рук. доц. Т. И. Игуменова  
(кафедра химии и химической технологии органических соединений  
и переработки полимеров, ВГУИТ)

## **РАЗРАБОТКА КРОВЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН**

Одним из строительных материалов являются эластомерные кровельные материалы, для удешевления которых целесообразно применять переработанные отходы резин.

Переработка резинотехнических изделий (РТИ) в резиновую крошку - важный и востребованный процесс переработки вторичного сырья. При производстве вулканизированных кровельных материалов образующиеся выпрессовки и брак готовой продукции перерабатывают в мелкую крошку фракции 0.3–0.5 мм. При этом в связи с особенностями отдельных производителей возникла проблема совместимости крошки силиконовых резин с полимерной матрицей на основе этиленпропилендиенового каучука.

Была осуществлена серия опытов по совмещению различного количества крошки вулканизированных резин на основе силиконового каучука СКТВ-1 с маточной смесью на основе ЭПДК. Отмечено, что при добавлении крошки свыше 30 масс.ч. меняются технологические свойства резиновой смеси (частично «шубит» на вальцах) и появляется дефект полотна «рваная кромка», однако после вулканизации все образцы глянцевые и посторонних включений не замечено.

В таблице 1 представлены результаты физико-механических испытаний вышеописанных образцов резин с варьированием содержания крошки от 0 до 50 масс.ч. Показано, что в интервале 20-30 масс.ч. наблюдается небольшое снижение прочности при стабильном значении относительного удлинения, при этом при 20 масс.ч. наблюдается некоторое повышение твердости, которая резко падает при дальнейшем увеличении содержания крошки в образцах. Это связано, в первую очередь с тем, что крошка вулканизированной силиконовой резины мягче резины на основе ЭПДК. Таким образом, область 20-30 масс.ч. можно выделить как оптимальную, что подтверждается и результатами по набуханию образца в гексане – преобладание фазы силиконовой крошки начинается после 30 масс.ч., что резко понижает объем свободного полимера композита и сопровождается снижением набухания.

**Таблица 1 - Результаты испытаний образцов кровли**

Содержание крошки в образце, масс.ч.	Усл. прочность при разрыве, МПа	Относит. удлинение при разрыве, %	Твердость, ед. Шор	Эластичн. по отскоку, %	Набухание, % гексан
0	15.5	820	68	46	125
5	14.9	730	69	42	75
20	14.3	580	70	42	58
30	14.3	570	65	40	23
50	13.1	490	58	42	22

По результатам физико-механических испытаний была изготовлена опытная партия кровельных резин с содержанием крошки 25 масс.ч., которая была испытана на тепловое старение, как основной показатель эксплуатационного качества кровельных материалов. Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2 - Результаты сравнительных испытаний образцов на термическое старение (100x72)**

Вид образца	Условная прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %		Твердость, ед. Шор	
	до старения	после старения	до старения	после старения	до старения	после старения
25 масс.ч. крошки	13.7 - 14.3	13,8 - 13.9	600-620	560-570	63-64	62-63
без крошки	14.9 - 15.4	15.1 - 15.3	810-830	800-815	66-67	64-65

Таким образом, в результате проведенных исследований показана совместимость матрицы на основе ЭПДК с крошкой из вулканизированных силиконовых резин. Рекомендована оптимальная концентрация 25 масс.ч. , в технологии измельчения отходов вулканизированных резин теперь нет необходимости выделять силиконовую крошку в отдельный поток, что упрощает технологический процесс.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Прут Э.В., Черкашина Н.И., Ястребинская А.В. Разработка полимерных композиционных материалов на основе термопластичных эластомеров/ Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, №12, 2016, С. 195-200

УДК 547.565.2

Студ. Е. Г. Горина, А. С. Мелентьева

Науч. рук. проф. В. М. Болотов

(кафедра химии и химической технологии органических соединений  
и переработки полимеров, ВГУИТ)

### **СИНТЕЗ ПРОПИЛ- И БУТИЛГИДРОХИНОНОВ**

Алкилфенолы применяются в качестве антиоксидантов при добавлении в полимеры, смазочные масла, продукты питания и некоторые фармацевтические препараты. Наибольшей антиокислительной активностью обладают фенолы с объемистыми алкильными группами во втором, четвертом и шестом положениях бензольного кольца по отношению к гидроксилу. Одновременно с введением в молекулу фенола алкильных групп снижаются токсические свойства соединения для организма человека из-за более легкой окисляемости фенольного фрагмента. Введение второй гидроксильной группы в молекулу фенола (двухатомные фенолы) снижает токсические свойства и повышает восстановительные свойства фенольных соединений.

В качестве объекта исследования двухатомных фенолов нами выбран гидрохинон для изучения возможности его алкилирования алифатическими спиртами. В отличие от резоцина и пирокатехина, гидрохинон при алкилировании не образует изомеров.

Изучение литературы показало ограниченность материала по алкилированию гидрохинона спиртами, поэтому существует необходимость в проведении систематических исследований по изучению строения алкильной группы спирта и условий проведения процесса алкилирования. Также необходимо изучить свойства полученных алкилгидрохинонов.

В данной работе в качестве алифатических спиртов выбраны пропиловый, изопропиловый, вторичный бутиловый и третичный бутиловый спирты.

На основании изученной литературы разработаны следующие условия проведения алкилирования гидрохинона указанными спиртами: гидрохинон, количеством 0,2 моля растворяли в спирте количеством 1,009 моля, затем добавляли в качестве кислотного катализатора 0,006 моль 98%-ной серной кислоты. Процесс проводили в трехгорлой колбе с мешалкой и обратным холодильником на водяной бане. Температуру водяной бани поддерживали 80°C, а температуру реакционной смеси – 70°C. Реакцию проводили в течение 60-120 минут.

Ход протекания процесса контролировали отбором проб с добавлением к реакционной массе хлорида железа (III). Наблюдалось изменение окраски комплекса алкилгидрохинона с хлоридом железа (III). В течение химической реакции происходило затвердевание реакционной массы.

По окончании реакции реакционную массу расплавляли, расплав переносили в химический стакан и охлаждали при комнатной температуре до кристаллизации. Непрореагировавшую серную кислоту удаляли промыванием небольшим количеством холодной дистиллированной воды. Образовавшийся осадок высушивали, отделяли непрореагировавший гидрохинон и спирт, а затем определяли температуру плавления и растворимость алкилгидрохинонов в различных растворителях.

В таблице представлены результаты определения температур плавления полученных алкилгидрохинонов.

**Таблица – Температуры плавления алкилгидрохинонов**

Название алкилгидрохинона	Пропилгидрохинон	Изопропилгидрохинон	Изобутилгидрохинон	Трет-бутилгидрохинон
$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	95	131	135	128

Исходный гидрохинон имеет температуру плавления  $172^\circ\text{C}$ .

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Выход синтезируемых алкилгидрохинонов увеличивается с увеличением молекулярной массы спирта и зависит от строения углеводородного радикала.
2. Получаемые алкилгидрохиноны имеют более низкие температуры плавления по сравнению с гидрохиноном.
3. Алкилгидрохиноны плохо растворяются в воде и их растворимость еще в большей степени уменьшается при увеличении молекулярной массы углеводородного радикала, трет-бутилгидрохинон хуже растворяется в воде по сравнению с изобутилгидрохиноном.
4. Все алкилгидрохиноны хорошо растворяются в полярных растворителях: ацетоне, пропиловом и изопропиловом спиртах, плохо растворяются в неполярных растворителях: бензоле и толуоле.

УДК 547.979.8:543.544.5

Студ. С. В. Грезев, А. Р. Воробьева

Науч. рук. доц. Е. В. Комарова

(кафедра химии, химической технологии органических соединений  
и переработки полимеров, ВГУИТ)

## **РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО МЫЛА С БАВ**

Нами проводились исследования по расширению ассортимента косметических препаратов с добавлением естественных биологически активных красителей – антоцианов и каротиноидов. Они были направлены на поиск импортозамещающих колорантов, а также разработку новых способов получения биологически-активных пигментов из растительного сырья и возможности применение полученного колоранта в косметической промышленности.

Среди природных пигментов важная роль принадлежит  $\beta$ -каротину (провитамину А) и некоторым его производным, например, ксантофиллам в различной степени окисления. В качестве натуральных красителей в настоящее время используют концентраты экстрактов каротиноидов, полученных из природного растительного сырья.

Проводилась работа по термоокислительной модификации каротиноидных пигментов, изучению их свойств и применению полученных колорантов в косметической промышленности.

Для получения каротиноидных пигментов чистое сырье (корнеплоды моркови посевной) измельчали и высушивали при температуре 40 °С, 60 °С, 80 °С в течение 2 часов при каждой температуре. В данных условиях термоокисления исследуемых биосистем практически не образуются посторонние примеси типа меланоидинов, и процессу гидрофилизации подвергаются лишь каротиноидные пигменты. Экстракцию каротиноидов проводили 96 об.д. % этанолом.

Изучив спектральные данные можно предположить, что основными пигментами полученного колоранта являются  $\beta$ -каротин,  $\beta$ -криптоксантин и изозеаксантин. В полиеновой системе отсутствует сопряжение с карбонильными группами, т. е. условия термофилизации достаточно мягкие и не приводят к образованию карбонилсодержащихксантофилов.

Предварительная подготовка антоцианосодержащего сырья представляла из себя выжимку, сушку и термообработку плодов черно-

плодной аронии и смородины. После следовало экстрагирование антоциановых пигментов отдельно и из смеси сырья этанолом.

Полученные колоранты использовали для колеровки жидкого мыла. Были получены качественные косметические препараты со стойким цветом, полученным в процессе колеровки антоциановыми и каротиноидными соединениями.

Наблюдение изменений цветности и качества продукции в течении 90 суток показало, что существенных негативных последствий не наблюдалось. Результаты проведенных исследований изображены на рисунке 1.

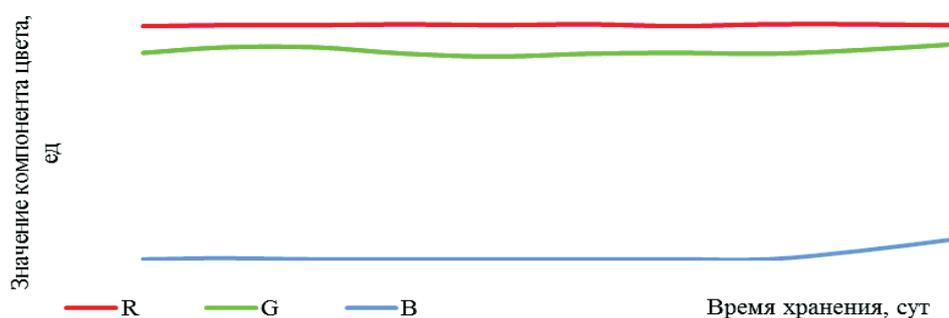


Рисунок 1 – Изменение цветности жидкого мыла

Анализ показал высокую стабильность колорантов, о чем свидетельствуют практически неизменяющиеся показатели R, G и B-компонент. На основании проведенных исследований можно сделать выводы о том, что выделенные колоранты из природного сырья можно рекомендовать в качестве биологически активной добавки при производстве косметических средств, а полученный продукт можно рекомендовать потребителю в качестве эффективного синтетического моющего средства.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цветометрические характеристики композиционных каротиноидно-антоциановых экстрактов растительного сырья / Е.В. Комарова, В.М. Болотов, Е.С. Филатова, В.В. Хрипушин // Химия растительного сырья, 20165 - № 1. - С. 127-134.

2. Способ получения модифицированного каротиноидного красителя из растительного сырья: пат. РФ № 2139306 С 09 В 61/00 / В. М. Болотов, Г. Щ. Магомедов, О. Б. Рудаков, Е. В. Комарова // Заявл. 20.07.1998. – Опубл. 10.10.199. – Бюл. № 28 // Изобретения. – 1999. – № 28.

УДК 547.973 : 665.584.7

Студ. А. Э. Ломакина

Науч. рук. доц. П. Н. Саввин

(кафедра химии и химической технологии органических соединений  
и переработки полимеров, ВГУИТ)**ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОКРАШЕННЫХ ЛАКОВ**

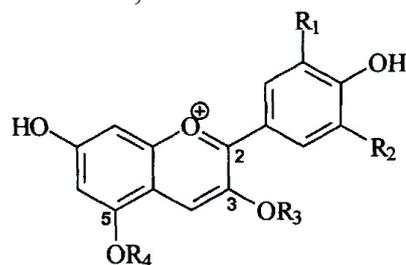
В настоящее время, большинство потребителей отдаёт предпочтение косметике, изготовленной на основе натуральных ингредиентов. Данная тема становится актуальной, поскольку растёт спрос на такую продукцию. Целью данной работы было оценить поведение натуральных антоциановых красителей в таком косметическом средстве как лак для ногтей.

Задачи работы:

1. выделение пигментов из растительного сырья;
2. создание цветовой палитры окрашенных лаков для ногтей;
3. разработка объективного метода оценки цвета окрашенных лаков
4. контроль показателя окраски на протяжении срока хранения.

Антоцианы – полифенольные соединения группы биофлавоноидов. В природе эти пигменты придают цветам, ягодам, фруктам и овощам окраску от красно-розовой до сине-фиолетовой. При этом благодаря особенностям строения антоцианы проявляют ряд полезных свойств:

- антиоксидантные;
- противовоспалительные;
- бактерицидные;
- противоаллергические.
- витаминную активность, являясь витамином Р.



Применение антоциановых пигментов в технологии косметических средств весьма перспективно. Это обусловлено широким спектром физиологического воздействия биофлавоноидов на организм человека, а также высокой красящей способностью самих пигментов. При этом отмечается, что в ряде случаев введением одного экстракта из антоцианосодержащего сырья можно решить сразу несколько технологических задач, что позволит заменить на один, а сразу целый ряд

синтетических компонентов. Это в свою очередь, будет способствовать «натурализации» конечного продукта.

Источником сырья в работе послужили выжимки ягод чёрной смородины, вполне доступные и выгодные в использовании, поскольку они являются неутраченным отходом на консервных заводах. Для проведения экстрагирования был выбран бескислотный метод извлечения этанолом. Затем проведено концентрирование полученного экстракта путем отгонки этанола при атмосферном давлении.

Основные преимущества бескислотного экстрагирования антоцианов с технологической точки зрения заключаются в следующем:

- минимизация технологических операций получения красителя;
- высокое качество получаемого продукта;
- возможность регенерации растворителя с его последующим использованием;
- мягкий режим извлечения, исключающий применение высоких температур;
- исключение использования добавок, ухудшающих качество продукта (в частности, органических или минеральных кислот);
- предупреждение микробиологического загрязнения красителя, что повышает его стойкость при хранении.

Лак для ногтей - это субстанция, которая в течение нескольких минут после нанесения на ногти, высыхает и формирует блестящее или матовое покрытие, устойчивое к воздействию воды, моющих средств и к механическим повреждениям. В состав лаков зачастую входят химически синтезированные пигменты. В связи с этим, одна из поставленных задач исследования - использовать антоцианы в качестве красящего пигмента в лаке для ногтей взамен синтетическим красителям. Окрашенные образцы лака наносились на подложку из ПВХ, имитирующую человеческий ноготь, высохшие образцы сканировались, затем проводилась компьютерная обработка полученных цветковых изображений в системе RGB с применением бесплатного программного обеспечения ImageJ.

Система RGB – один из официально принятых методов характеристики цвета. В основу системы положена трехкомпонентная теория, согласно которой смешением трех основных цветов (красного-R, зеленого-G и синего-B) в подходящих соотношениях получают все остальные спектральные цвета, а также ахроматический белый цвет. Для удобства использования был реализован переход к четырехкомпонентной системе Irgb, отражающей долю каждой цветовой компоненты в конечной окраске, а также ее интенсивность, как меру сродства к белому.

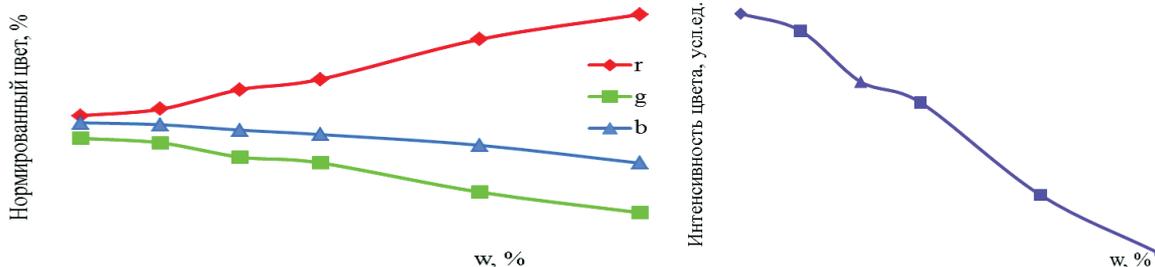


Рисунок 1 – Показатели нормированного цвета окрашенных лаков

Рисунок 2 – Показатели интенсивности окраски лака

Исходя из опытных данных, подобраны различные соотношения лака и концентрата антоцианового красителя, составляющие палитру, которая включает 7 цветовых оттенков красного. Показано, что с увеличением доли антоцианов линейно увеличивается доля красного цвета в окраске лаков, а интенсивность линейно снижается.

Затем по результатам проведенных исследований был выбран образец с массовой долей красителя 15 %. Для оценки хранимостпособности окрашенных лаков в течение почти 3 недель снимались и обрабатывались показатели цветности. Отмечается, что доля красного цвета практически не менялась. Это доказывает стабильность окраски.

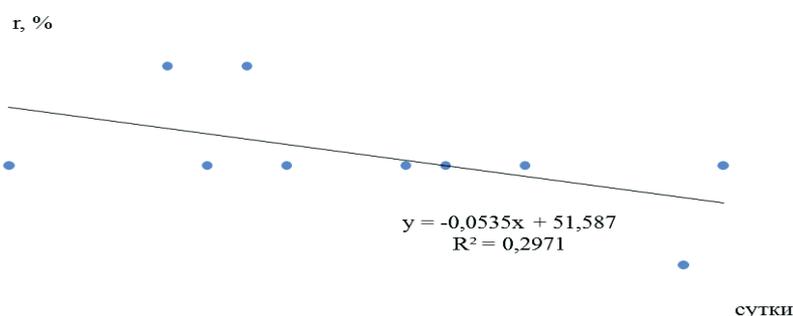


Рисунок 3 – Изменение окраски лака в ходе хранения

Качественные показатели окрашенного антоцианами лака соответствовали требованиям ГОСТ Р 52701-2006 по органолептическим и физико-химическим показателям качества и не отличались от лака с добавками синтетического пигмента.

По результатам работы можно сделать следующие выводы. Сканерометрический метод оценки цвета позволяет объективно оценивать органолептические показатели. Антоциановые пигменты подходят для окрашивания лака для ногтей. Цвет окрашенных ногтей стабилен с течение всего периода хранения. Рекомендуемое количество концентрата экстракта составляет 7-15 % в зависимости от желаемой насыщенности цвета.

УДК 547.973 : 665.584.2

Студ. Т. Д. Хозяинова

Науч. рук. доц. П. Н. Саввин

(кафедра химии и химической технологии органического синтеза  
и переработки полимеров, ВГУИТ)

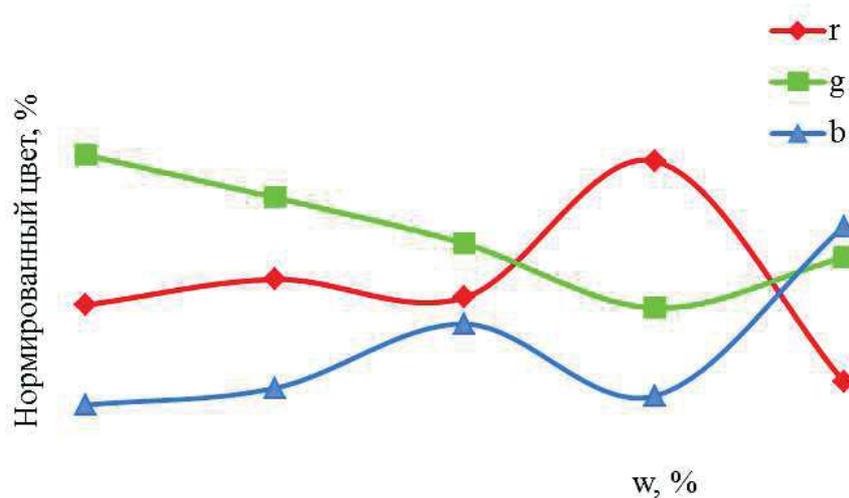
## **ОПЫТ ОКРАСКИ КРЕМОВ ЭКСТРАКТОМ АНТОЦИАНОВ**

Косметические кремы – это общее название ароматизированных кремообразных, мазеобразных или жидких веществ, предназначены для смягчения, питания, увлажнения, освежения и защиты кожи. Ведущей частью состава защитного крема является глицерин, который аккуратно заботится о состоянии покрова кожи. Его универсальное действие состоит в том, что он оставляет после себя тонкую пленку, которая является не только водонепроницаемой, но и не пропускает масла.

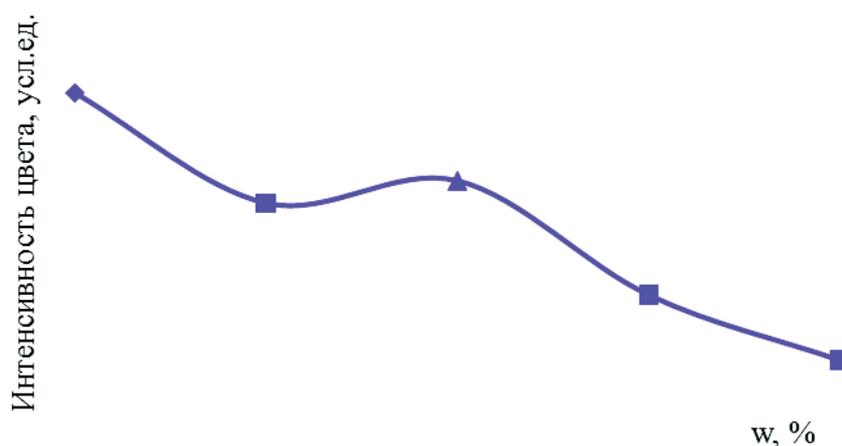
Бурное развитие раздела биохимии, связанной с кожей, привело к пересмотру и обновлению представлений о структуре и организации липидов и белков кожи, их функциональной роли, о натуральном увлажняющем факторе, о биохимических процессах в эпидермисе. Показано, что действие ингредиентов, ранее считавшихся инертными по отношению к коже, не согласуется с современными представлениями корнеологии. Механизмы действия антиоксидантов, витаминов, пептидов, фитостероидов и других биомолекул учитываются при создании косметических композиций. Необходимость обеспечения сохранности биологической активности веществ, направленного и контролируемого транспорта через эпидермальный барьер определяет не только элементы технологии косметических средств, но и методики их использования.

Антоцианы – пигментные вещества из группы полифенолов. Они находятся в растениях, обуславливая красную, фиолетовую и синюю окраску плодов и листьев. Антоцианы сильные антиоксиданты, поэтому применение экстракта черники в качестве биологически активной добавки или при производстве косметических изделий, изучение его свойств физиологического воздействия на кожу актуально и перспективно. Выделение пигментов проводили методом двукратного экстрагирования выжимок черники глицерином при температуре 80°C в течение 1,5 часов, гидромодуль 1:10.

В эксперименте реализована замена глицерина на глицериновый экстракт в составе косметического крема. Для того, чтобы определить максимально возможное количество добавленного глицеринового экстракта, была сделана серия экспериментов с добавлением до 10 % глицеринового экстракта от общей массы крема. Результаты цветометрической оценки полученных кремов приведены на рис. 1–2.



**Рисунок 1 – Зависимость цветометрических показателей окрашенного крема от количества введенного экстракта**



**Рисунок 2 – Зависимость интенсивности окраски крема от количества введенного экстракта**

В результате эксперимента наибольшее окрашивание получил образец с максимальным содержанием глицеринового экстракта. Однако, у образцов с высоким содержанием глицерина наблюдается ухудшение органолептических характеристик. Поэтому установлено, что максимально возможное количество добавленного глицеринового экстракта должно составлять не более 7 %.

УДК 579.63 (282.247.321.65)(476-25)

Студ. Э. А. Яловская, А. А. Морозова

Науч. рук. доц. М. В. Рымовская

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ);

преп. М. В. Балакир

(кафедра безопасности жизнедеятельности, БГТУ)

## **САНИТАРНО-МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДЫ РЕКИ СВИСЛОЧЬ НА ТЕРРИТОРИИ Г. МИНСК**

С каждым годом острее встает экологическая проблема загрязнения природных вод водохранилищ, озёр, рек. Отходы промышленного производства и продукты жизнедеятельности человека при недостаточно развитой системе сбора и утилизации отходов вносят в водную среду большое количество органических веществ. По оценкам специалистов, ежегодный прирост такого органического загрязнения составляет 200 млрд. т. Они оказывают негативное экологическое воздействие на природные объекты и повышают санитарно-эпидемиологическую опасность последних для населения.

В данном исследовании были изучены санитарно-микробиологические характеристики проб воды из реки Свислочь. Забор воды производился из реки Свислочь, в трех различных точках на территории г. Минск: №1 – район аквапарка «Лебяжий»; №2 – район спортивного комплекса БГТУ; №3 – Чижовское водохранилище.

Задачами исследования являлись изучение микробиоты воды реки Свислочь по показателям общее микробное число (ОМЧ) и общие колиформные бактерии (ОКБ), определение сапробности водоема.

Понятие сапробности определяет совокупность характеристик водоема, способствующих размножению обитающей в его воде микробиоты [1]. Численность микробиоты воды в первую очередь определяется содержанием в ней органических и неорганических веществ (источников питания),

По нарастанию количества органических веществ различают олигосапробную зону (ОМЧ  $10-10^3$  кл/см<sup>3</sup>) – чистая вода, процессы самоочищения и минерализации завершены; мезосапробную зону (ОМЧ до  $10^5$  кл/см<sup>3</sup>) – зоны умеренной загрязненности, происходят процессы нитрификации и денитрификации; полисапробную зону (ОМЧ более  $10^6$  кл/см<sup>3</sup>) – зоны сильного загрязнения, характеризуются большим количеством легко разлагающихся органических веществ, в них мало или совсем нет кислорода.

Температура воды также имеет большое влияние на рост и размножение микроорганизмов: большинство из них размножаются при

повышенных температурах, то есть летом. Таким образом, весна (время отбора проб в нашем исследовании) является оптимальной порой года, так как при низких температурах растворимость органических и минеральных веществ уменьшается, скорость размножения микроорганизмов снижается, и количество жизнеспособных клеток бактерий тесно коррелирует с загрязненностью водоема.

Изучение проводилось в весенне-зимний период (низкая температура воды в реке, снижает), поэтому микроорганизмы практически не размножаются, что влияет на полученный результат;

Весной происходит обильное таяние снежного покрова, идёт скопление подземных вод над промерзлой почвой. Снег является своего рода воздушным фильтром, так как задерживает на своей поверхности взвешенные в воздухе пылевые частицы, микроорганизмы и разного рода загрязнения. Следует считать, что снег является внешним загрязнителем почв, прилегающих к реке, и самих вод реки Свислочь.

Основными санитарно-показательными микроорганизмами в отношении кишечных инфекций, указывающими на фекальное загрязнение внешней среды (вода, почва), считают бактерии группы кишечных палочек (БГКП). Обнаружение их в объектах внешней среды свидетельствует о загрязнение выделениями человека или теплокровных животных. Для БГКП характерны следующие признаки: короткие, грамотрицательные, неспорообразующие палочки; на среде Эндо они растут в виде темно-красных колоний с металлическим блеском или без него либо в виде розовых колоний с темным центром; сбраживают лактозу и глюкозу при 37°C в течение 24 ч с образованием кислоты и газа, не обладают оксидазной активностью.

Результат посева на среду Эндо говорит о том, что в исследуемой воде предположительно присутствуют бактерии группы кишечной палочки. Для более точного определения проводилось окрашивание микроорганизмов по Граму [2]: Грам+ клетки окрашиваются в темно-фиолетовый цвет; Грам– в розовый.

Косвенную оценку загрязненности воды органическими веществами почвы проводили путем определения цветности – естественного свойства природной воды, обусловленного присутствием гуминовых веществ и комплексных соединений железа. Было зрительно отмечено, что вода прозрачная, без каких-либо помутнений, но при проверке оптической плотности проб воды после центрифугирования было установлено, что явление вымывания гуминовых веществ и фульвокислот (красящих веществ) из почв в воду присутствует (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты измерений

Показатель Наименование пробы	Цветность ( $\lambda=500\text{nm}$ )	pH	ОМЧ, КОЕ/см <sup>3</sup>	ОКБ, КОЕ/20 см <sup>3</sup> (посев на плотную среду Эндо)
Проба №1	0,008	7,7	$4,3 \cdot 10^3$	2
Проба №2	0,015	7,8	$19,0 \cdot 10^3$	102
Проба №3	0,032	7,5	$9,5 \cdot 10^3$	52

Измерение pH проб воды (таблица 1) показало, что вода реки Свислочь на протяжении всего протекания на территории г. Минск соответствует норме по этому показателю.

Количество жизнеспособных клеток бактерий, обнаруженных в 1 см<sup>3</sup> воды, указывает этот участок реки Свислочь можно отнести к мезосапробной зоне.

Колонии обнаруженных бактерий разнообразны по фенотипу – внешнему виду колоний на плотной полноценной среде. Нами было отмечено присутствие жёлто-белых колоний с ровным краем; прозрачных колоний с ровным краем; белых полупрозрачных колоний; с ровным краем; ярко-белые колонии с ровным краем; прозрачные колонии, видные только в блике; маленькие колонии на дне чашки в толще питательной среды, с уплотнением внутри.

Результаты исследования по общей микробиологической частоте (ОМЧ) показали, что самые распространенными по фенотипу были бело-жёлтые колонии с ровными краями; белые полупрозрачные пятна с размытыми краями (на поверхности и в толще плотной питательной среды); белые ярко-выраженные пятна с ровными краями. Колонии, выглядящие как прозрачные пятна, которые заметны только при блике источника света на поверхности плотной питательной среды, по фенотипу были похожи на колонии актиномицетов, широко распространенных в почве. Они могли быть вымыты из почв при таянии снегов.

Окраска по Граму клеток в составе колоний, обнаруженных на среде Эндо, показала, что к ОКБ можно отнести бактерии из проб № 1 и № 3. Большое количество колоний на среде Эндо в пробе № 2 коррелирует с большей величиной ОМЧ в этой зоне, что может быть связано с немного более высокой температурой воды в этой зоне (в ходе нашего исследования не измерялась) из-за спуска в реку Свислочь оборотной воды с крупных предприятий.

Таким образом, установлено увеличение общего микробного числа (ОМЧ) в пробах воды из реки Свислочь при протекании ее по территории города Минска. По показателю ОМЧ реку Свислочь можно считать слабозагрязнённым водным объектом, что является хорошим показателем для большого города с числом жителей около 2 млн. человек и большого скопления заводов недалеко от русла реки. Выявлено присутствие колиформных бактерий в пробах воды №1 и №3, что указывает на фекальный характер загрязнения воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Экология микроорганизмов. Взаимоотношения бактерий. Микрофлора почвы, воды, воздуха. Роль микроорганизмов в круговороте веществ. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://meduniver.com/Medical/Microbiology/113.html>.

2. Белясова Н.А. Микробиология. Лабораторный практикум. С грифом минобразования РБ для студентов ВУЗов, обучающихся по специальностям «Биотехнология», «Биоэкология», «Биология». – Минск: БГТУ, 2007.

УДК 547.973:661.187

Студ. Д. Т. Лебедева

Науч. рук. доц. П. Н. Саввин

(кафедра химии и химической технологии органических соединений  
и переработки полимеров, ВГУИТ)

#### **ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКТОВ ЯГОД В ТЕХНОЛОГИИ ТУАЛЕТНОГО МЫЛА**

Антоцианы – пигментные вещества растительного происхождения из группы гликозидов биофлавоноидов. Они могут присутствовать у растений в генеративных (цветках, пыльце) и вегетативных (стеблях, листьях, корнях) органах, а также в плодах и семенах. Учёные пришли к выводу, что данные соединения нужны не только для окраски цветов и плодов, но и для борьбы с разными типами стрессов.

Цель работы: выделение антоцианового красителя на основе плодов черники и испытание его в производстве мыла.

Методом экстрагирования проводили выделение антоцианового красителя из плодов черники. В качестве экстрагента использовали глицерин. Экстракт использовали без последующего концентрирования.

Введение красителя в состав мыла осуществляли путем частичной или полной замены глицерина в составе туалетного мыла на эквивалентное количество экстракта черники. Краситель добавляли в разных

соотношениях экстракт : мыльная основа. Окраску полученных образцов оценивали органолептически, а также с применением сканерометрического метода в системе RGB. Оценка окраски показала, что образцы окрашены в цвета от бледно-голубого до насыщенно синего, что коррелирует с данными цветометрии – с ростом количества введенного экстракта (w, %) возрастает доля синей компоненты снижается интенсивность окраски. Следует отметить, что введение экстракта в прозрачную мыльную основу способствует появлению синей окраски, в то же время использование замутнителей или стеариновой основы значительно увеличивает расход красителя и способствует окрашиванию в коричневатые пастельные тона.

На основании результатов исследования можно рекомендовать введение глицеринового экстракта антоцианов в количестве до 7% для придания мылу синего цвета различной интенсивности. При этом следует отметить, что поскольку рН окрашенного мыла находится в щелочной области, стабильность антоцианов при хранении невелика. По истечении полутора месяцев хранения синяя окраска теряется, мыло приобретает желтый цвет, обусловленный таутомерными превращениями антоцианов и преобразованием хиноидной структуры в халкон.

УДК 678.762.2

Студ. Т. М. Булатецкая

Науч. рук. проф. С. С. Никулин

(кафедра технологии органического синтеза  
и высокомолекулярных соединений, ВГУИТ)

### **ВЫДЕЛЕНИЕ КАУЧУКА ИЗ ЛАТЕКСА ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ СОЛЯМИ АММОНИЯ**

Химическая и нефтехимическая промышленность в настоящее время активно развиваются. Внедрение новых технологий и аппаратного оформления технологических процессов позволяет решить ряд производственных проблем, снизить загрязнение окружающей среды и др. Все это относится и к промышленности синтетических каучуков.

Каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией обладают требуемым комплексом свойств и находят широкое применение в шинной и резинотехнической промышленности. Одной из проблематичных стадий в производстве каучуков, получаемых эмульсионной полимеризацией, является стадия их выделения из латекса. Это связано с тем, что в процессе выделения каучуков из латекса используются

солевые коагулирующие агенты, расход которых составляет десятки и сотни кг/т каучука. В связи с этим важной и актуальной задачей является разработка новых технологий решений, позволяющих снизить расход солей или полностью исключить их применение в технологии производства эмульсионных каучуков. Перспективными в этом плане являются четвертичные соли аммония. В работе [1] показана перспективность применения в технологии выделения каучуков из латексов низкомолекулярных и высокомолекулярных четвертичных солей аммония. Однако высокая стоимость данных солей, а также отсутствие возможности их применения в некоторых технологических процессах, в значительной степени сдерживает их применение в производстве эмульсионных каучуков.

Интересными и перспективными с промышленной точки зрения могут служить соли аммония, которые в значительных количествах присутствуют в некоторых отходах химической промышленности. Данные отходы и до настоящего времени не находят своего применения и в виде водных растворов сбрасываются в природные водоемы. Поэтому поисковые исследования по использованию водных стоков, содержащих соли аммония имеют важное прикладное и природоохранное значение. Интерес к применению солей аммония в технологии выделения каучуков из латексов базируется и на положительных результатах ранее опубликованных исследований, где в качестве коагулирующих агентов были изучены галогениды аммония [2].

Использование солей аммония в технологии выделения каучуков из латексов представляет интерес в связи с возможностью снижения расхода неорганического коагулянта, т.к. ионы  $\text{NH}_4^+$  больше по размеру и менее гидратированны, чем ионы  $\text{Na}^+$  и должны обладать более высокой эффективностью коагулирующего действия [3]. Важно при этом отметить, и то, что соли аммония получают целенаправленными синтезами и присутствуют в значительных количествах в отходах различных химических производств.

В данной работе рассмотрена возможность применения для выделения каучука СКС-30 АРК из латекса ряд солей аммония в сравнении с хлоридом натрия с оценкой свойств получаемых каучуков и вулканизатов.

С целью изучения процесса выделения каучука из латекса на основе солей аммония были приготовлены водные растворы со следующими значениями концентраций: хлорид натрия - 20,0 %; сульфат аммония - 11,3 %; нитрат аммония - 10,0 %; хлорид аммония - 10,0 %.

Используемый в исследовании латекс СКС-30 АРК имел сухой остаток 21,7 %.

Коагуляцию латекса СКС-30 АРК проводили согласно методике описанной в работе [4] с использованием в качестве коагулирующих агентов водных растворов перечисленных выше солей. В качестве подкисляющего агента применяли 1,0-2,0 % водный раствор серной кислоты. Выделение каучука из латекса проводили при температуре 20 и  $60 \pm 2$  °С на коагуляционной установке, представляющей собой емкость, снабженную перемешивающим устройством, и помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически – по массе образующейся крошки каучука, которую отделяли от серума (водной фазы), промывали теплой водой и после частичного обезвоживания досушивали в сушильном шкафу при температуре  $82 \pm 2$  °С.

Результаты эксперимента показали, что масса образующейся крошки каучука возрастала с повышением расхода коагулянта (таблица). Полноту выделения достигали при расходе 60-90 кг/т каучука (хлорид, сульфат, нитрат, аммония), что в 2,0-2,5 раза меньше, чем расход хлорида натрия (150 кг/т каучука).

Повышение температуры коагуляции до 60 °С не оказало существенного влияния на изменение расходной нормы коагулирующего агента. Полнота выделения каучука из латекса находилась в тех же пределах, что и при температуре 20 °С.

С практической точки зрения целесообразно было оценить и влияние концентрации дисперсной фазы на полноту выделения каучука из латекса. Для этого исходный каучуковый латекс, имеющий концентрацию дисперсной фазы 21,7 % разбавляли дистиллированной водой. Концентрация дисперсной фазы снижалась до 16,4 %.

Проведенными исследованиями установлено, что концентрация дисперсной фазы в исследованных интервалах не оказала заметного влияния на процесс выделения каучука из латекса.

На основе каучука выделенного из латекса солями аммония приготовлены резиновые смеси по стандартной технологии с использованием общепринятых ингредиентов. В таблице представлены результаты испытаний резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК, выделенного из латекса тетраборатом аммония и кремнефтористым аммонием.

Анализ представленных результатов показал, что вулканизаты, изготовленные на основе каучука, выделенного из латекса солями ам-

мония, обладают комплексом свойств, близким к вулканизатам на основе каучука, выделенного из латекса хлоридом натрия (стандартный образец).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Никулин С.С., Вережников В.Н. Применение азотсодержащих соединений для выделения синтетических каучуков из латексов // Химическая промышленность сегодня. 2004, № 4. С.26-37,
2. Никулин С.С., Вережников В.Н., Пояркова Т.Н., Шаталов Г.В., Шаповалова Н.Н., Наумова Ю.М. Галогениды аммония – коагулирующие агенты для выделения эмульсионных каучуков из латексов // Производство и использование эластомеров. 1997, № 4. – С.10–12
3. Измайлов А.Н. Электрохимия растворов. М.: Химия. 1966. – 576 с.
4. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. – М.: Издательский Дом «Академия Естествознания», 2011. – 124 с.

УДК 678.06

Асп. Е. В. Королева; магистрант П. А. Челноков  
Науч. рук. доц. В. А. Седых  
(кафедра химии и химической технологии органических соединений  
и переработки полимеров, ВГУИТ)

### **ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ**

В производстве каучуков и резин на их основе преобладают следующие тенденции.

- Расширение природы наполнителей резин. Помимо традиционных технического углерода и белой сажи, синтетических каучуки наполняют нанодисперсными сшитыми полимерными наполнителями (НСПН). Размеры таких частиц составляют от 10 до 100 нм. Макромолекулы полимеров могут содержать звенья бутадиена, стирола, мономера с функциональной группой, сшивающего агента.

- Жидкофазное наполнение синтетических каучуков на стадии их выделения.

Задача исследования - получение НСПН радикальной полимеризацией в эмульсии совмещающегося с каучуковым латексом.

Традиционным путем (т. е. «сухим» смешением) частицы НСПН распределить в матрице каучука невозможно.

Цель работы - воспроизведение технологии получения полимерных частиц для последующего жидкофазного наполнения каучука.

Синтез полимерных наполнителей производился в обогреваемом аппарате с мешалкой ф. «Сибур-Инновация».

Смешивали водную фазу, содержащую эмульгатор и инициатор, со стиролом, бутадиеном, гидроксипропилметакрилатом (ГПМА) и дивинилбензолом (ДВБ) [2]. Выгрузку латекса осуществляли в стопер - раствор ДЭГА.

*Первый этап работы* заключался в выборе условий синтеза (содержание инициатора, температура, рН водной фазы)

Регулирование конверсии мономеров, размера полимерных частиц осуществляли подбором природы и концентрацией инициатора, эмульгатора, рН водной фазы.

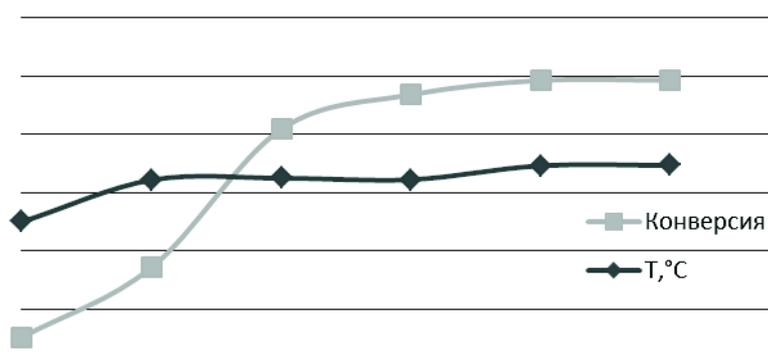
Оценку степени превращения мономеров осуществлялась по убыли давления в аппарате и приросту сухого остатка образующегося латекса.

Установлено, что при содержании инициатора полимеризации персульфата калия 1,2 масс. ч. на 100 масс. ч. мономеров процесс не идет. За 3 ч сухой остаток не изменился. Повторный опыт с содержанием ПСК 1,5 масс. ч. обеспечил синтез с приемлемой конверсией мономеров.

Отслеживался большой индукционный период по причине низкого рН не более 8,0.

Далее подбирали рН водной фазы.

Осуществлен синтез НСПН в присутствии эмульгатора – мыла таллового масла при рН=10,5 (рис. 1).



**Рисунок 1 – Влияние температурного режима и содержания инициатора ПСК на кинетику роста конверсии мономеров (рН=10,5)**

С целью облегчения взаимодействия НСПН с агентом межфазного сочетания и поверхностью частиц белой сажи при приготовлении

резиновых смесей на втором этапе работы обогащали поверхность глобул гидроксильными группами.

Осуществили двухстадийный ввод мономеров: сначала бутадиен, стирол, ДВБ и, в завершающий период синтеза, ГПМА.

Третий этап работы заключался в регулировании степени сшивания полимерных частиц. Увеличение степени сшивки проводили повышением доли ДВБ с 2 до 8 масс. ч. на 100 масс. ч. мономеров.

Изменение доли сшивающего агента влияло на кинетику процесса. С увеличением доли ДВБ возросла продолжительность индукционного периода полимеризации.

Таким образом, воспроизведены технология синтеза нанодисперсного сшитого полимерного наполнителя радикальной полимеризацией в эмульсии с различной степенью сшивки и обогащением поверхности частиц гидроксильными группами, а также приемы регулирования этих показателей.

УДК 678.21

Студ. О. В. Боголепова

Науч. рук. проф. О. В. Карманова

(кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

### **СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

В процессе структурирования массивных эластомерных изделий температура по всему сечению неодинакова, и, следовательно, степень вулканизации различна. В связи с этим возникает необходимость исследования процесса вулканизации таких образцов и оценки распределения температурных полей по всему сечению. Результаты эксперимента позволят разработать рекомендации по созданию и корректировке режимов вулканизации [1-2].

Для уменьшения неоднородности свойств при вулканизации толстостенных изделий их не рекомендуется вулканизовать при очень высокой температуре. При определении продолжительности вулканизации таких изделий необходимо учитывать, что структурирование особенно в их центре продолжается некоторое время и после окончания нагревания за счет поглощенного тепла. Поэтому не обязательно в процессе нагревания добиваться полной вулканизации заготовки по всей толщине. Для уменьшения неоднородности прогревания следует проводить ступенчатый нагрев или предварительно прогреть резиновую смесь.

Цель исследования – изучение структурных параметров вулканизатов, содержащих различное количество вулканизирующего агента и технического углерода.

Объектами испытаний стали вулканизаты стандартных резиновых смесей на основе каучука СКС-30 АРК, полученные при температуре 145°, 155°, 165°С в течение 20 мин. Варьировали содержание серы и технического углерода.

Для исследования свойств резин в различных температурных условиях изготавливали опытные образцы в виде шайб высотой 20 мм, вулканизовали, вырезали цилиндр из средней части шайбы, который делили на 5 частей и таким образом получили образцы вулканизатов на разном расстоянии от греющей поверхности [3].

Методом равновесного набухания образцов резин в толуоле определяли параметры: равновесную степень набухания ( $Q_p$ ), молекулярную массу участка цепи каучука между узлами пространственной сетки данного вулканизата ( $M_c$ ) и эффективную концентрацию поперечных связей ( $n_{эф}$ ).

Анализ данных результатов эксперимента (табл) показал, что при повышении температуры и содержания серы степень набухания уменьшается, возрастает количество поперечных связей. С увеличением содержания в образце технического углерода повышается устойчивость к воздействию жидкости.

**Таблица – Результаты исследования набухания образцов, наполненных 40 мас.ч. ТУ при t 145°**

Шифры образцов	$Q_p$	$M_c$	$n_{эф}, \text{см}^{-3}$
S-2	3,428	401	$6,76 \cdot 10^{20}$
S-5	2,901	366	$7,40 \cdot 10^{20}$
S-8	2,847	364	$7,47 \cdot 10^{20}$
S-11	2,270	323	$8,40 \cdot 10^{20}$

Таким образом, установлено, что степень сшивания массивных образцов не одинакова по сечению изделия. По мере увеличения температуры различия в степени вулканизации более заметны, что свидетельствует о неравномерности вулканизации при высоких температурах. Кинетические характеристики вулканизации и данные по степени сшивания позволяют определить температуру и степень вулканизации в любой точке изделия.

Зависимости структурных характеристик вулканизатов, полученных при различных температурах легли в основу разработки модели неизотермической вулканизации.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Лукомская А.И., Евстратов В.Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
- 2 Власко А.В., Сахаров М.Э., Порицкая З.А. Влияние неизотермической вулканизации на механические свойства резиновых и резинокордных образцов // Каучук и резина. 1998. №6. С. 6 – 8.
- 3 Молчанов В.И., Карманова О. В, Тихомиров С.Г. и др. Моделирование кинетики неизотермических режимов вулканизации / Труды БГТУ.- 2014, № 4 ,. С. 91-94.

УДК 547.973.979

Магистрант И. А.Борисова

Науч. рук. проф. Ю. Ф. Шутилин

(кафедра химии и химической технологии

органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

**СОВОКУПНОСТЬ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПОЛИАМИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

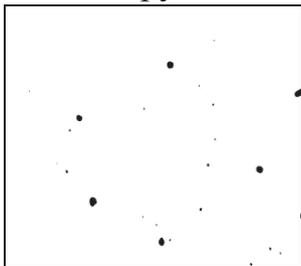
Полиамидные порошки, в виду широких способностей и относительной дешевизны производства, активно применяются в сфере аддитивных технологий. Актуальность работы определяется необходимостью устранения типичных дефектов 3D-печати, уменьшения стоимости изделий, в связи с этим, работа заключалась в выявлении причин появления дефектов готовых изделий.

В качестве объектов исследования рассматривались композиции на основе полиамида-12, марки PA2200, применяемая АО "Центр технологической компетенции аддитивных технологий", г.Воронежа.

Для выявления причин появления дефектов при изменении соотношения компонентов рабочей смеси были проведены исследования состава, морфологического разнообразия и структуры порошков, которые позволили выявить различия, объясняющие ухудшение физико-химических свойств материала при повторной переработке.

В ходе проведенных исследований удалось выявить различия, связанные с ухудшением физико-химических свойств порошка, после переработки. Морфологический анализ частиц позволил выявить, что частицы первичного порошка имеют форму, более приближенную к сферической, в то время, как частицы вторичного порошка укрупнились и приобрели асимметричную форму. Это обусловлено процессами, происходящими при термической деструкции полиамидов: одной из особенностей технологии селективного лазерного спекания является переработка полимера в среде азота при температуре, близкой к

температуре плавления порошка. В атмосфере инертного газа при высоких температурах происходит неминуемая термодеструкция полиамидов. Появление дефектов на изделиях, полученных из вторичного порошка, обусловлено фиксированной мощностью лазера сплавляющего частицы – поступающей энергии не хватает для протекания эндотермической реакции и равномерного расплавления агломератов. Таким образом, порошкообразные компоненты смеси сплавляются лишь частично, вследствие чего у полученных изделий наблюдается увеличение хрупкости и шероховатость поверхности.



**Рисунок 1 - Фотографии частиц первичного порошка на основе полиамида-12, марки PA2200**



**Рисунок 2 - Фотографии частиц вторичного порошка на основе полиамида-12, марки PA2200**

Термогравиметрический анализ позволил подтвердить полученные результаты. В ходе опытного испытания было установлено, что энергия плавления первичного и вторичного порошков составляет 91,15 Дж/г и 95,43 Дж/г, соответственно. Это можно объяснить появлением во вторичном порошке химических структур, на расплавление которых требуется дополнительное тепло. Такими структурами могут быть новые твёрдые фазы, продукты деструкции, окисления или гидролиза порошка. На увеличение энергии плавления может влиять и изменение среднего размера и формы зерна порошка вследствие его агломерации или поверхностного друзообразования.

Проведение качественного и спектрального анализа позволило выявить различия в химическом составе: в ходе продолжительного термического воздействия на полимерный порошок, происходит разрыв цепи, с образованием амидных концевых групп, что объясняет изменение окраски материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров В.Г., Коптенармусов В.Б. Промышленные термопласты: Справочник. - М., 2003. - 208 с.
2. 3D bioprinting of tissues and organs // Nature Biotechnology № 32, 773—785 (2014), doi:10.1038/nbt.2958.
3. Haslam, J., Willis, H. A. and Squirrell, D. C. M., Identification and analysis of plastics, 2nd edn. 292—300 and 312—324, Newnes-Butterworths.

УДК 678.7:691.173

Студ. А. В. Карманов

Науч. рук. ассист. А. С. Москалев

(кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

## **ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАБУХАЮЩИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

При строительстве зданий и сооружений в качестве уплотнительных элементов применяются эластомерные материалы, которые обладают способностью набухать в воде. Их роль заключается в заполнении свободного объема, который образуется в конструкции при бетонировании, и недопущении протекания воды в неплотности швов [1]. Наиболее распространенными в этой области являются эластомерные бентонитовые уплотнители в виде лент и шнуров. Принцип действия бентонитового гидроизоляционного шнура основан на свойствах бентонита поглощать влагу, в результате чего при контакте с водой шнур разбухает в пределах ограничивающего его объема и надежно герметизирует места протечек в швах бетонирования [2]. В настоящее время для этих целей используются материалы, в основном зарубежного производства, а доля российских аналогов в общем объеме невелика.

Цель работы – изучение свойств эластомерных невулканизированных гидроизоляционных материалов, полученных с использованием бентонитовых порошков и разработка рекомендаций по их использованию в промышленном и гражданском строительстве.

Поскольку к набухающим профилям предъявляются требования высокой эластичности и стойкости к атмосферным воздействиям, а также высокая степень набухания при контакте с водой, в качестве полимерной основы использовали стойкий к внешним воздействиям этиленпропиленовый каучук СКЭПТ-40 [3]. Компонентом, обеспечивающим набухание, служил бентонит с высоким содержанием монтмориллонита торговой марки АзБентонит [4]. Для улучшения свойств бентонита предварительно осуществляли его активацию путём механического перемешивания с NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и последующей вылежкой в течение 24 ч. На основе активированного Азбентонита были получены 3 образца содержащие 3 % NaCl, 5 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и их комбинацию с общим содержанием 7 %.

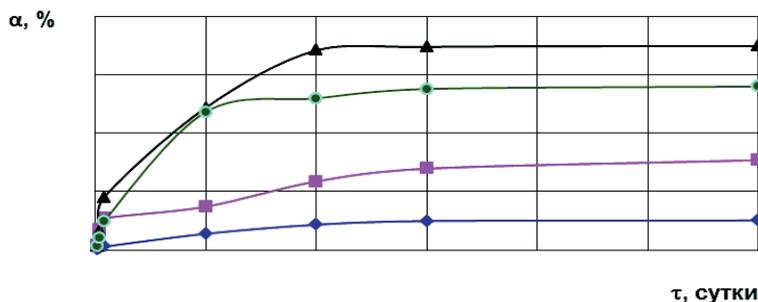
Содержание бентонита варьировали от 50 до 100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Изготовление композиций проводили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре 60±5 °С.

Набухание образцов в пресной и минерализованной воде оценивали по увеличению их массы. Степень набухания по массе определяли из выражения:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где  $\alpha$  - степень набухания по массе, %;  $m_1$  – масса образца после набухания;  $m_0$  - масса исходного образца.

На рисунке приведены кинетические зависимости степени набухания образцов на основе бентонитов (100 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука) с разным содержанием обменных катионов.



**Рисунок – Зависимости степени набухания ( $\alpha$ ) образцов, содержащих 100 мас.ч. бентонита, активированного различными электролитическими добавками, от времени ( $t$ ):**  
 1- без добавок; 2 - NaCl; 3 - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 4 - NaCl+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Анализ данных показал, при введении активаторов в бентонит способность к набуханию композиций увеличивается 2-4 раза.

Установлено, что максимум поглощения воды наблюдается в течение первых 2-х суток, после чего набухание практически не изменяется и достигает 21,3 – 177 % .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Малбиев С.А., Горшков В.К., Разговоров П.Б. Полимеры в строительстве. М: Высшая школа, 2008.-456 с.
2. Шилин А.А., Зайцев М.В., Золотарев И.А., Ляпидевская О.Б. Гидроизоляция подземных заглубленных сооружений при строительстве и ремонте. – Тверь, изд-во «Русская торговая марка», 2003. - 396с.
3. Осошник, И.А. Производство резиновых технических изделий / И.А. Осошник, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова. – В.: ВГТА, 2007. – 972 с.
4. ООО «АзБентонит» Сырьевая база [Электронный ресурс]://<http://azbentonit.ru>. (Дата обращения: 10.04.2017).

## **ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ВУЛКАНИЗАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Важную роль в технологии переработки полимеров играет вулканизация. Показано, что в процессе изменения температуры от времени вулканизации в образцах с разным содержанием теуглерода распределение температур неодинаково, что приводит к различию в структуре и свойствах получаемых резин. Получение экспериментальных данных для построения математической модели неизотермической вулканизации позволяет прогнозировать режимы вулканизации толстостенных изделий и получать изделия с оптимальными свойствами.

Целью работы являлось изучение поведения резиновых смесей в условиях изотермической вулканизации для дальнейшего использования полученных данных при прогнозировании свойств вулканизатов, полученных в неизотермических условиях.

В качестве объектов исследования использовались резиновые смеси двух типов на основе каучука СКС-30АРК, содержащие различное количество вулканизирующего агента (серы) или углеродного наполнителя: I серия - 2, 5, 8, 11 мас.ч. серы; II серия - 20, 40, 60, 80 мас.ч. технического углерода марки П514 на 100 мас. ч. каучука при постоянной дозировке остальных компонентов рецепта (ускоритель вулканизации альтакс - 3 мас.ч., оксид цинка - 5 мас.ч., стеариновая кислота 1,5 мас.ч.)

Для установления влияния условий вулканизации (изотермический, неизотермический процесс) на свойства резин исследовали кинетику процесса с помощью реометрии «Монсанто» при температурах 145, 155 и 165 °С.

Вулканизация толстостенных изделий протекает при переменной температуре, и чем больше толщина изделий, тем больше продолжительность нагревания. Скорость вулканизации композиций оценивали по значениям констант скорости  $K_1$  (в индукционном периоде) и  $K_2$  (в главном периоде), которые рассчитывали согласно уравнениям теории индукционного периода Корана.

Анализ реометрических кривых (табл.) показал, что при вулканизации в стационарном режиме влияние температуры в меньшей степени сказывается на изменении вулканизационных свойств. Это утверждение справедливо для температур, не выходящих за рамки диапазона технических параметров

Таблица – Вулканизационные свойства резиновых смесей (155°C)

№	Наименование показателей	Содержание серы, мас.ч.			
		2	5	8	11
1	Минимальный крутящий момент $M_{min}$ , дН·м	7,5	7,0	7,0	7,0
2	Максимальный крутящий момент $M_{max}$ , дН·м	38,0	48,5	54,5	56,5
3	Время начала вулканизации $\tau_s$ , мин	3,75	1,5	2,5	3,25
4	Время оптимума вулканизации $\tau_{90}$ , мин	17,0	20,0	20,3	18,0
5	Скорость вулканизации $\Delta\tau$ , 	1,33	1,0	1,57	1,29

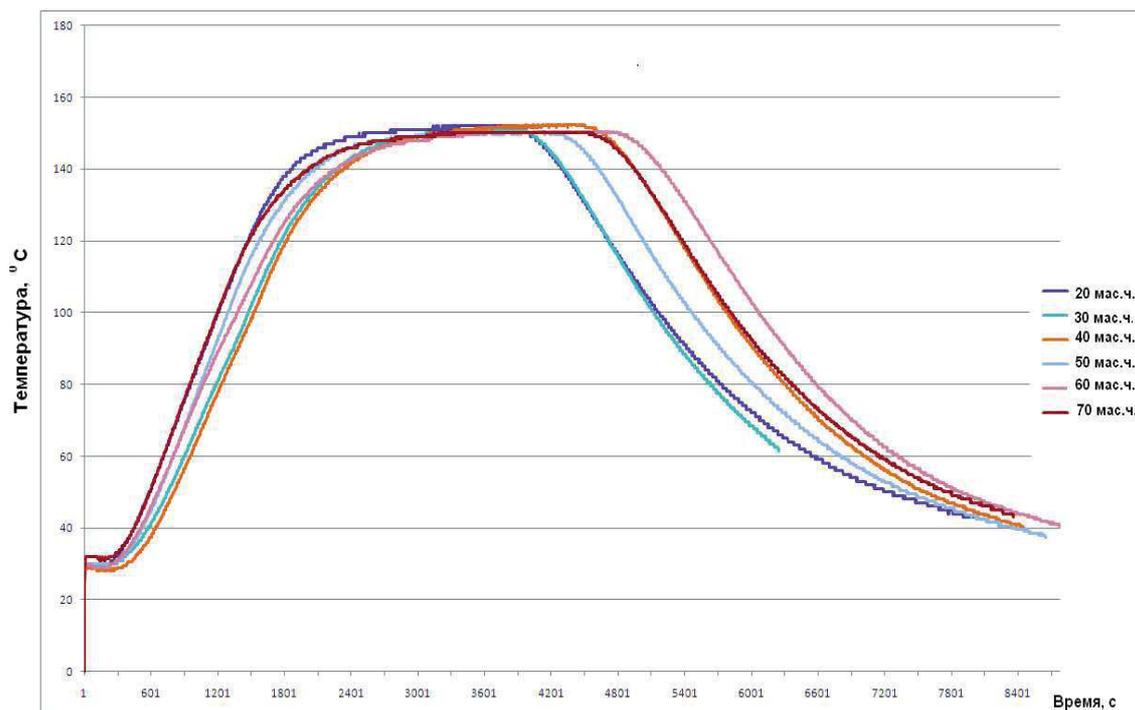


Рисунок – Зависимости изменения температуры от времени вулканизации в середине образцов с разным содержанием техуглерода

Построение математической модели к кинетическим кривым на базе эксперимента дает возможность аналитически оценить кинетику изотермической вулканизации.

УДК 678.01

Студ. А. Д. Никифорова, А. А. Чвирова

Науч. рук. проф. О. В. Карманова

(кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКА СКС-30АРК НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И ВУЛКАНИЗАТОВ**

При синтезе эмульсионных каучуков используются различные коагулирующие агенты, которые различаются стоимостью, доступностью, экологическими показателями, расходом на коагуляцию и другими характеристиками [1]. В промышленных условиях бутадиен-стирольный каучук марки СКС-30-АРК получают с использованием в качестве коагулянта суперфлока, ВПК-402 [2]. Однако большой расход коагулянтов, их высокая стоимость, а также неблагоприятные экологические последствия их применения ставят задачу поиска новых технических решений. Поиск новых коагулянтов, недорогих и эффективных, позволит оптимизировать процесс получения каучуков при условии обеспечения показателей качества конечного продукта [3].

Работа посвящена изучению технологических и вулканизационных свойств резиновых смесей и резин на основе бутадиен-стирольных каучуков, полученных в присутствии различных коагулирующих систем.

В качестве объектов исследования применяли бутадиен-стирольные каучуки: серийный СКС-30 АРК и опытные шифров СКС-30-М и СКС-30-Ф, полученные с использованием в качестве коагулирующих агентов мелассы (в шифре буква М) и фертила (в шифре буква Ф). На основе каучуков изготовлены резиновые смеси по стандартному рецепту в соответствии с ASTM D3185 и получены их вулканизаты при 155 °С в течение 30 минут.

Приготовление резиновых смесей осуществляли в смесителе «Brabender», вулканизацию образцов – в прессе с электрообогревом. Определяли физико-механические показатели с использованием разрывной машины РМИ-60, упругомера УМР-2, твердомера ТМ-2. Стойкость к тепловому старению оценивали по изменению прочности и относительного удлинения после выдержки в термостате при 100 °С в течение 72 ч. Структурные характеристики вулканизатов определяли методом равновесного набухания в толуоле.

В таблице приведены основные свойства резиновых смесей и их резин на основе серийного и опытных каучуков, на рис. – структурные показатели вулканизатов. Анализ данных показал, что опытные

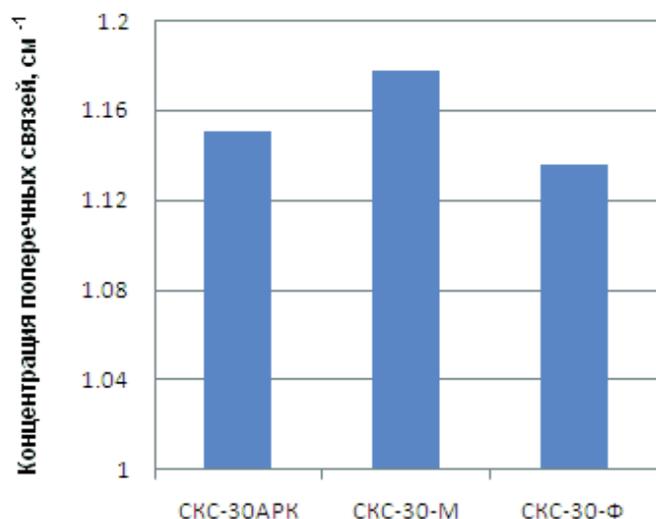
каучуки отличаются вязкостью по Муни: СКС-30-М - более технологичный, СКС-30-Ф – имел вязкость по Муни выше, чем у серийного, ноудовлетворяющую нормам контроля. По вулканизационным характеристикам серийный каучук несколько превосходит опытный, однако общая скорость вулканизации всех исследуемых образцов находилась на одном уровне. Следует отметить, что все исследуемые каучуки соответствовали нормам контроля по содержанию летучих и золы.

Установлено, что в сравнении с серийным образец СКС-30-М показал более высокие модули при растяжении, а образец СКС-30-Ф обеспечил лучшие свойства при старении.

**Таблица – Основные свойства резиновых смесей и резин на основе каучука СКС-30 АРК**

Наименование показателей	Шифры образцов			
	Норма контроля	СКС-30	СКС-30-М	СКС-30-Ф
Вязкость каучука ML (1+4) 100 °С, усл. ед	51±5	52	47	56
Вязкость резиновой смеси ML (1+4) 100 °С, усл. ед	-	61	58	63
<i>Реометрия Монсанто, 155 °С, 30 мин</i>				
M <sub>min</sub> , Н·м	1,8-3,0	9,5	5,15	10,5
M <sub>max</sub> , Н·м	12-21	35,5	28	27,25
M <sub>90</sub> , Н·м	-	32,9	25,72	25,5
τ <sub>s</sub> , мин	2,2-4,5	1,75	2,5	2,0
τ <sub>90</sub> , мин	13-21	23	25	25,25
Δτ, мин <sup>-1</sup>	-	4,71	4,44	4,30
M <sub>100</sub> , МПа	-	3,7	4,7	3,9
M <sub>300</sub> , МПа	>13,2	11,8	14,9	8,4
f <sub>p</sub> , МПа	>22,5	24,5	23,6	19,8
ε, %	>420	479	413	572
θ, %	-	4	8	20
B, кН/м	-	61	62	56
H <sub>A</sub> , усл. ед	-	60	58	60
E, %	-	40	36	40
<i>Тепловое старение, 100 °С, 72ч</i>				
K <sub>f</sub>	-	0,7	0,64	0,74
K <sub>ε</sub>	-	0,4	0,38	0,54

На основе анализ данных рисунка сделан вывод о тенденции повышения плотности поперечного сшивания каучуков при использовании в качестве коагулирующих агентов мелассы.



**Рисунок – Структурные характеристики вулканизатов на основе каучука СКС-30 АРК и его опытных аналогов**

В целом использование опытных коагулянтов не приводит к ухудшению упруго-прочностных свойств и стойкости к старению резин, следовательно, каучуки могут быть рекомендованы для промышленного опробования. Учитывая, что опытные коагулянты имеют низкую стоимость, доступны и экологически безопасны, их использование экономически целесообразно при синтезе эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Основы технологии синтеза каучуков, Литвин, О.Б. – М.: Химия, 1972, с. 382–396.
2. ФГУП «НИИСК» [Электронный ресурс]. – [2006]. – Режим доступа: <http://www.vniisk.ru/Rus/istor.htm>
3. Синтетический каучук, под ред. И.В. Гармонова, 2-е изд., Л.: Химия, 1983, с. 193–238.

УДК 543.544.32

Студ. А. Н. Навроть, Н. В. Горбачева  
Науч. рук. доц. Н. А. Коваленко, ассист. Г. Н. Супиченко  
(кафедра аналитической химии, БГТУ)

## **ОСОБЕННОСТИ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ИССОПА ЛЕКАРСТВЕННОГО**

Иссоп лекарственный (*Hyssopus officinalis*) – вид полукустарников рода Иссоп (*Hyssopus*) семейства Яснотковые (*Lamiaceae*), произрастающих в Средиземноморье и Средней Азии.

Наличие эфирного масла определяет лечебные свойства растения иссопа [1], которое используется при заболеваниях верхних дыхательных путей, бронхиальной астме, стенокардии; применяется для укрепления иммунитета как антигистаминное, противоаллергическое, противотравматическое средство. В косметологии входит в состав тонизирующих, успокаивающих, ранозаживляющих средств. Эфирное масло иссопа обладает противомикробным действием.

По литературным данным к основным компонентам эфирного масла *Hyssopus officinalis* относят изомеры пинокамфона,  $\beta$ -пинен, пинокармовон, лимонен, линалоол,  $\beta$ -кариофилен, гермакрен, туйоны, миртенол. Однако состав эфирного масла *Hyssopus officinalis* зависит от многих факторов, прежде всего, от сорта и места произрастания. Поэтому представляло интерес изучение компонентного состава эфирного масла растений *Hyssopus officinalis*, выращенных на территории Беларуси.

Цель работы – установление компонентного состава эфирного масла иссопа лекарственного белорусского происхождения и влияния окраски венчика цветка на распределение основных компонентов эфирного масла.

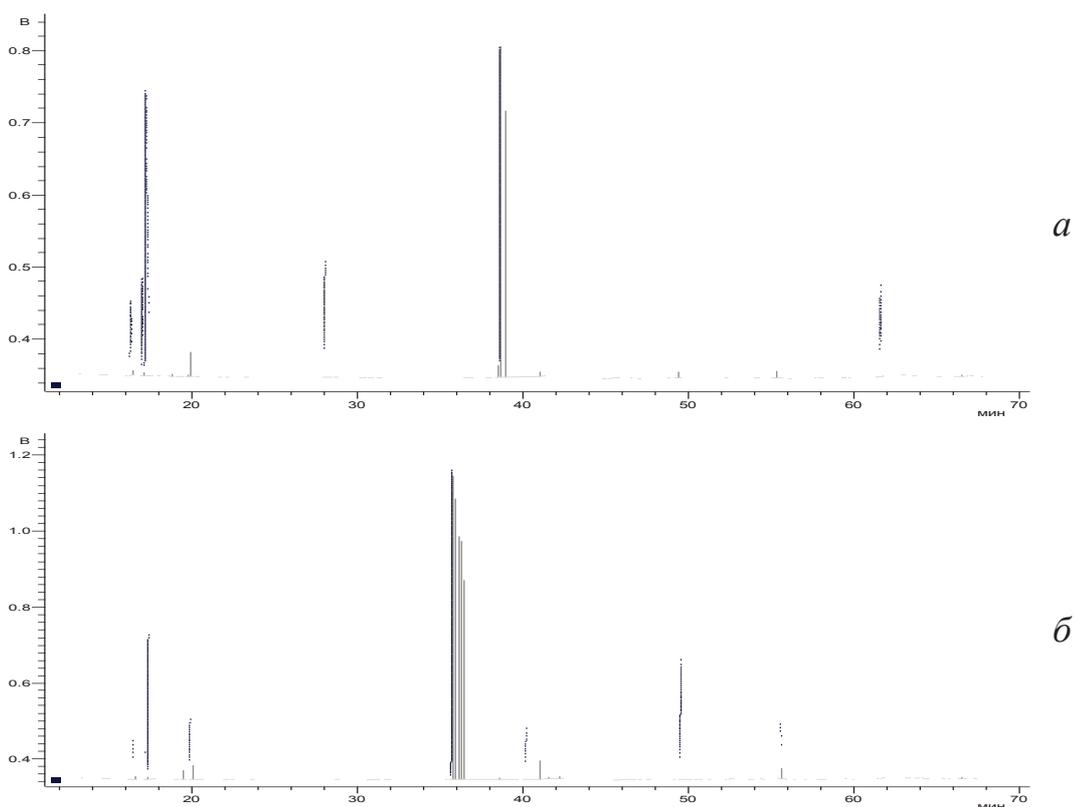
Объектами исследования являлись образцы эфирного масла иссопа лекарственного, предоставленные сотрудниками Белорусской государственной сельскохозяйственной академии (г. Горки). Растения отличались окраской венчика (синего и белого цвета). Эфирное масло получали методом гидродистилляции из надземной части сухого измельченного сырья. Выход эфирного масла определяли в пересчёте на воздушно-сухую массу сырья. Для установления компонентного состава эфирного масла использовали хроматографическое разделение на хроматографе «Цвет-800», оснащённом пламенно-ионизационным детектором, колонкой Cyclosil B, (длина 30 метров,

диаметр 0,32 мм и толщина неподвижной фазы 0,25 мкм) в режиме программируемой температуры. Газ-носитель – азот.

Идентификацию основных компонентов эфирного масла проводили сравнением рассчитанных значений обобщенных индексов удерживания (ОИУ) со значениями индексов стандартных образцов терпеновых соединений. Содержание основных компонентов определяли методом внутренней нормализации без использования относительных поправочных коэффициентов. Методом метки уточняли присутствие в эфирном масле следующих веществ: терпинилацетат, линалоол, линалилацетат.

Выход эфирного масла из растений с различной окраской венчика несколько различался. Для бело-цветковой формы выход составлял 0,69%, для сине-цветковой – 0,43%. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными, по которым выход эфирного масла из высушенного растительного сырья иссопа лекарственного составляет 0,3–0,8%.

Хроматограммы эфирного масла иссопа лекарственного с различной окраской венчика представлены на рисунке.



**Рисунок – Хроматограмма эфирного масла иссопа бело-цветкового (а) и сине-цветкового (б)**

Содержание основных компонентов исследованных образцов эфирного масла представлено в таблице.

Таблица - Основные компоненты образцов эфирного масла

Компонент	Эфирное масло растений	
	бело-цветковая форма	сине-цветковая форма
(-)-Камфен	1,14	0,06
(+)-Камфен	0,28	0,85
Сабинен	1,51	0,72
(+)-β-Пинен	7,68	4,46
(-)-Лимонен	0,65	0,05
(+)-Лимонен	0,56	1,48
Пинокамфеол	4,13	-
(-)-Линалоол	1,05	0,70
Пинокамфон	1,81	69,38
Изопинокамфон	68,63	3,50
Эвгенол	0,81	1,58

Содержание пинокамфона в эфирном масле бело-цветкового иссопа лекарственного в 40 раз меньше, чем в эфирном масле сине-цветкового. Основным компонентом эфирного масла белоцветкового иссопа лекарственного является изопинокамфон, содержание которого ~ 70%. Следует отметить высокое содержание (+)-β-пинена и пинокамфеола. В эфирном масле сине-цветкового иссопа лекарственного наряду с пинокамфоном присутствуют монотерпеновые соединения (+)-β-пинен, (+)-лимонен и изопинокамфон. Повышенное содержание изопинокамфона в эфирном масле бело-цветковой формы согласуется с данными, приведенными в [2].

Таким образом, установлены особенности компонентного состава эфирного масла иссопа лекарственного, произрастающего в Республике Беларусь. Показана взаимосвязь компонентного состава и окраски венчика цветка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Никитина, А.С. Разработка и научное обоснование комплексного использования растительного сырья иссопа лекарственного и змееголовика молдавского / А.С. Никитина, О.И. Попова, Н.В. Никитина // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – № 2. – С. 25-29.

2. Великородов, А.В. Химический состав эфирного масла *Hyssopus officinalis* L., культивируемого в Астраханской области. / А.В. Великородов, В.Б. Ковалев, Ф.Х. Курбанова, Е.В. Щепетова // Химия растительного сырья. – 2015. – № 3. – С. 71-76.

УДК 631.547.1

Студ. Е. В. Колян

Науч. рук. доц. Т. И. Ахрамович

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **ЭФИРНЫЕ МАСЛА: СОСТАВ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

Эфирные масла – это летучие, как правило, жидкие смеси органических веществ, вырабатываемые растениями и обуславливающие их запах. Свойство вырабатывать эфирные масла не у всех растений выражено одинаково. Злаки, осоки, пальмы почти лишены эфирных масел, растения семейств яснотковые, астровые, сельдерейные, лавровые, миртовые, хвойные, померанцевые богаты эфирным маслом. Количество эфирных масел в растениях колеблется в широких пределах – от тысячных долей до 25% [1].

Эфирные масла концентрируются в различных органах и тканях растений: в листьях, цветках, семенах, кожуре плодов, коре, цветочных почках, древесине, корнях.

Значение эфирного масла для растения огромно – оно служит для защиты растения от патогенных микроорганизмов, насекомых, грызунов, а также предохраняет растение от перегрева днем и переохлаждения ночью. Запах цветков служит для привлечения насекомых-опылителей.

Эфирные масла практически нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в жирах, растительных маслах, эфире, спирте высокой концентрации, смешиваются во всех соотношениях с жирами и жирными маслами.

Обычно природные эфирные масла содержат от нескольких десятков до нескольких сотен компонентов. Среди них различают макрокомпоненты, содержание которых в эфирном масле составляет до 1%, и микрокомпоненты, содержащиеся в количестве десятых, сотых и даже тысячных долей процента. Аромат эфирного масла и его биологическая активность обычно определяются ведущими макрокомпонентами, а микрокомпоненты придают определенный оттенок и создают окончательный букет [2].

По химической природе вещества, входящие в состав эфирных масел, представляют собой смесь терпеновых углеводов и их кислородсодержащих производных, гетероциклических соединений и соединений ароматического ряда. Многие терпеноиды, входящие в состав эфирных масел, являются оптически активными и присутствуют в маслах в виде оптических изомеров [2].

Очень часто в эфирном масле растворено некоторое количество нелетучих соединений высокой молекулярной массы и не имеющих запаха. Это может определить внешний вид масла как вязкий, полужидкий и даже воскообразный. Наличие таких соединений (фиксаторов) придает маслу способность длительно поддерживать аромат без изменения его силы и качества. Такое свойство фиксаторов основано на их способности уменьшать летучесть эфирных масел благодаря образованию растворов эфирных масел в фиксаторе [1].

Эфирные масла обладают чрезвычайно широким спектром действия на организм, что обуславливает их применение в промышленности, медицине и парфюмерии. Они характеризуются спазмолитическим, седативным, диуретическим действием, стимулируют пищеварение и усиливают сердечно-сосудистую деятельность. Поверхностное воздействие на кожу вызывает гиперемический, противовоспалительный, антисептический, антимикробный и заживляющий эффект.

Кроме того, известно, что значительную роль в проявлении лечебных и потребительских свойств растений играет оптическая активность входящих в их состав компонентов, поскольку оптические изомеры одного и того же соединения могут оказывать различное действие на организм. Однако состав и характер распределения энантиомеров биологически активных веществ современного ассортимента декоративных и лекарственных растений, от которого зависит их дистантное воздействие на человека, мало изучены.

Эфирные масла получают из свежего, частично обезвоженного или высушенного сырья. Для этого используют методы прессования, экстракции растворителями, различные виды дистилляции и др. [1].

Благодаря присутствию в пряно-ароматических и лекарственных растениях широкой гаммы биологически активных соединений, многие из них могут быть использованы в качестве сырья для целенаправленного создания препаратов с профилактическими и лечебными свойствами. В связи с этим, предметом будущих исследований станет изучение антимикробных свойств эфирных масел декоративных и лекарственных растений, выращенных в условиях Республики Беларусь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуринович, Л. К. Эфирные масла: химия, технология, анализ и применение / Л.К. Гуринович, Т.В. Пучкова. – М.: Школа Косметических Химиков, 2005. – 192 с.
2. Kaloustian, J. Chemical, chromatographic and thermal analysis of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) / J. Kaloustian [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – Vol. 83, № 4. – P. 747–756.

## **ВЫДЕЛЕНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ, СПОСОБНЫХ К БИОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИЛАКТИДОВ, И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКА**

Повсеместное использование синтетических полимеров вызвало экологическую проблему мирового масштаба, решением которой стали биоразлагаемые полимеры, подвергающиеся быстрой деструкции под влиянием факторов окружающей среды и микроорганизмов. Примером подобных материалов являются высокомолекулярные полимеры молочной кислоты – полилактиды (PLA).

Целью настоящего исследования являлось выделение микроорганизмов, способных к биоразложению полилактидов, и их характеристика. Планируется использовать данные микроорганизмы в качестве модельных систем при дизайне модифицированных полилактидов с управляемым сроком биodeградации.

Для выделения микроорганизмов, способных к использованию полилактидов в качестве субстратов – источников углерода и энергии, в ходе которого и происходит наиболее интенсивная деградация полимеров, использовали несколько подходов, в основу которых положены следующие принципы: способные к деградации полимеров микроорганизмы всегда прочно прикрепляются к поверхности субстрата, что упрощает их выделение; основным селективным фактором для выделения PLA-деградирующих микроорганизмов является применение синтетической среды, в которой PLA служат единственными источниками углерода и энергии; необходимо в среду вводить индукторы протеаз, поскольку они являются основными ферментами, обуславливающими разложение PLA; полилактид-деградирующие микроорганизмы образуют зоны на среде с эмульсией PLA [1, 2].

В соответствии с названными принципами, при выделении PLA-деградирующих микроорганизмов использовали 3 основных подхода:

- 1) метод биообрастания PLA-пленок в почве в лабораторных условиях и в плодородной почве в естественных местообитаниях;
- 2) суспензионный приливно-отливной метод в инокулированной пробой почвы синтетической среде с PLA-пленками;
- 3) метод высева культуральной жидкости (КЖ) на синтетическую среду с эмульсией PLA;

В методе биообрастания PLA-пленок в лабораторных условиях пробы почвы вносили в стерильные чашки Петри, фрагменты PLA-пленок углубляли в почву и оставляли для биообрастания на 7 суток.

Одновременно другие фрагменты PLA-пленок помещали в почву в нескольких населенных пунктах Минского района и выдерживали в течение 1 месяца. По истечению этих сроков пленки помещали на разные по составу агаризованные среды, получали реплики потомков прочно удерживающихся на поверхности пленок клеток. В результате в виде чистых культур удалось получить 41 штамм бактерий, из которых 15 отобраны с помощью метода биообрастания в лабораторных условиях и 26 – с помощью аналогичного метода в естественных местообитаниях. Среди изолятов преобладали грамположительные палочковидные бактерии, способные к спорообразованию.

Суспензионный приливно-отливной метод позволил культивировать суспензии при разной температуре (30°C и 50°C). Это особенно важно, так как среди встречающихся в природе полилактид-деградирующих микроорганизмов присутствуют термофилы. Также этот метод дал возможность использовать желатин в качестве индуктора протеаз. На рисунке 1 представлена схема проведения суспензионного приливно-отливного метода.

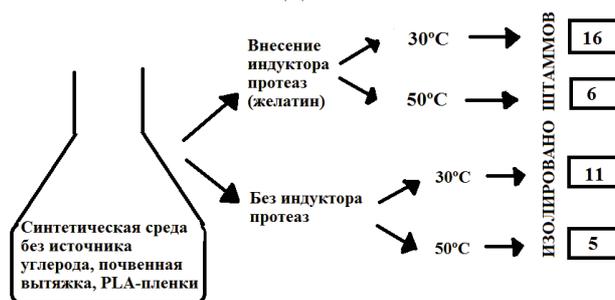


Рисунок 1 - Схема проведения приливно-отливного метода

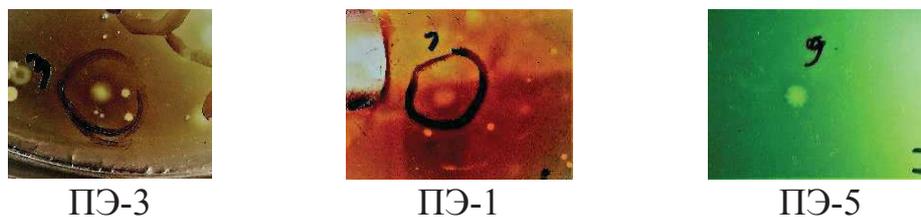
Как и в предыдущем исследовании среди изолятов преобладали палочковидные бактерии, способные к спорообразованию.

Метод высева КЖ на синтетическую среду с эмульсией PLA особенен тем, что полилактид-деградирующие микроорганизмы образуют прозрачные зоны на мутной среде [1]. Причем PLA-эмульсия является единственным источником углерода и энергии для микроорганизмов. В отличие от предыдущих исследований при использовании этого метода можно точно утверждать способен ли тот или иной изолят деградировать полилактиды. При этом преследовались две цели:

1. Выделить полилактид-деградирующие микроорганизмы;
2. Подтвердить или опровергнуть способность выделенных ранее изолятов утилизировать полилактиды.

Почвенную суспензию высевали на синтетическую среду с эмульсией PLA, которая стала доступной для опытов лишь в самом конце исследований. Удалось выделить 5 штаммов, клетки которых

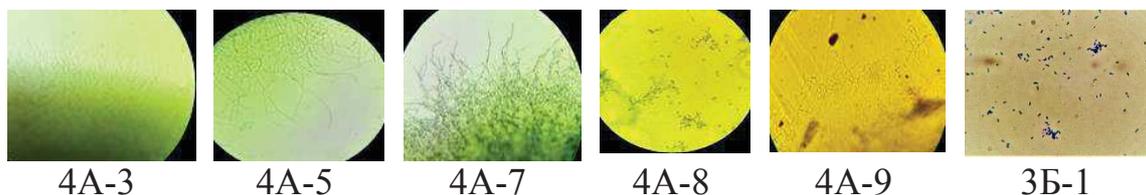
образуют гало на синтетической среде с PLA-эмульсией. На рисунке 2 приведены фотографии колоний бактерий трех выделенных штаммов:



**Рисунок 2 – Штаммы, клетки которых образуют гало на синтетической среде с эмульсией PLA**

Обнаружено, что из 79 штаммов бактерий, выделенных в результате реализации первых двух методов, только 1 изолят обладал способностью образовывать гало на среде с эмульсией PLA.

Все 6 штаммов охарактеризованы с морфологической точки зрения. На рисунке 3 приведены микрофотографии клеток изолятов:



**Рисунок 3 – Морфология клеток полилактид-деградирующих бактерий**

Из шести отобранных изолятов 5 штаммов обладают способностью формировать субстратный, воздушный мицелий и спораносцы, что позволило отнести их к актиномицетам. Штамм 3B-1 представлен одиночными грамотрицательными палочковидными бактериями.

Установлено, что один из изолятов проявляет повышенную активность на синтетической среде с PLA-эмульсией, образуя гало через 12 дней культивирования, что делает его более перспективным при оценке скорости разложения полилактидов.

Выделенные бактерии будут использованы при разработке метода определения скорости разложения полилактидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pranamuda H, Tokiwa Yu. Polylactide Degradation by an Amycolatopsis sp. / Pranamuda H, Tokiwa Yu, Tanaka H. // Applied And Environmental Microbiology – 1997. - P. 1637–1640.

2. Pranamuda H, Tokiwa Yu. Microbial Degradation of an Aliphatic Polyester with a High Melting Point, Poly(Tetramethylene Succinate). / Pranamuda H, Tokiwa Yu, Tanaka H. // Applied And Environmental Microbiology – 1995. - P. 1828–1832.

УДК 577.12:579.66

Студ. Н. В. МониД

Науч. рук. доц. Н. А. БеЛясова

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ АНТИМИКРОБНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА КЛЕТКИ В СОСТАВЕ БИОПЛЕНОК**

В настоящее время известно, что подавляющее большинство бактерий существуют в природных экосистемах не в виде свободно суспензированных клеток, а в виде прикрепленных к субстрату скоплений – биопленок [1]. Развитие биопленочных сообществ – одна из основных стратегий выживания микроорганизмов в окружающей среде, в организме человека и животных. Отрицательный эффект биопленок связан с их формированием на поверхности различных промышленных объектов, коммуникаций, медицинском и производственном оборудовании, а также с причиной развития хронических инфекционных заболеваний [2]. В результате имеют место значительные экономические потери, нарушение технологических процессов. Одной из главных проблем, таким образом, является разработка препаратов, обладающих антимикробной активностью по отношению к микроорганизмам в составе биопленок, поскольку в биопленках клетки приобретают качественно новые свойства по сравнению с суспензированными клетками: в первую очередь, способность защищаться от стрессовых воздействий, включая устойчивость к антибиотикам, дезинфектантам и др. [1, 2].

Целью исследования является разработка метода оценки эффективности воздействия новых антимикробных препаратов на клетки бактерий в составе биопленок. Микробиологические методы характеризуются значительной погрешностью, связанной с невозможностью получить однородную суспензию микроорганизмов, поэтому необходимо применять биохимические методы, позволяющие количественно оценить число жизнеспособных клеток.

Наиболее часто используемой и легче всего детектируемой является окислительно-восстановительная способность клеток. На первом этапе попытались модифицировать метод анализа молока на бактериальную обсемененность, основанного на редуктазной пробе. Метод основан на изменении окраски раствора метиленового синего (МС) под воздействием выделяемых клетками редуктаз [3]. Необходимо было установить, существует ли связь между количеством восстановленного МС и концентрацией бактериальной суспензии. Удобнее всего на данном этапе использовать планктонные культуры благодаря возможности подсчета клеток суспензионным методом. В эксперименте по

обесцвечиванию МС культуральными жидкостями с разной концентрацией жизнеспособных клеток установлено, что восстановление красителя происходит только в присутствии большого числа клеток, но при встряхивании суспензии, в которой произошло обесцвечивание метиленового синего, мгновенно восстанавливается синяя окраска, что, вероятно, обусловлено окислением его восстановленной формы кислородом воздуха. Отмеченные обстоятельства делают данный подход неприемлемым для регистрации редуктазной активности клеток.

Из литературных данных известно, что хорошие результаты по оценке окислительно-восстановительной активности клеток можно получить, основываясь на способности клеток восстанавливать неокрашенные соли тетразолия в ярко красный формазан [4]. На следующем этапе вместо метиленового синего в экспериментах по определению взаимосвязи между числом жизнеспособных клеток и их редуктазной активностью использовали биохимическую реакцию, основанную на восстановлении редокс индикатора ТТХ (2,3,5-трифенил-2Н-тетразолия хлорид) до окрашенного формазана. Чтобы разработать метод необходимо было установить, существует ли связь между количеством образованного формазана и метаболической активностью жизнеспособных клеток в суспензиях с разной их концентрацией. Для этого использовали серию десятикратных разведений суточной культуры *Enterococcus faecalis* M42.1.3 в эксперименте по восстановлению ТТХ. Зависимость экстинкции полученных спиртовых растворов формазана от концентрации клеток представлена на рисунке 1. Из рисунка 1 следует, что оптическая плотность спиртового раствора формазана, полученного после инкубирования микробной суспензии с ТТХ, пропорциональна количеству метаболически активных клеток, следовательно, данная реакция может лечь в основу разрабатываемого метода.



Рисунок 1 – Зависимость экстинкции спиртового раствора формазана от концентрации клеток *E. faecalis* M42.1.3

Для установления оптимальной продолжительности культивирования клеток с ТТХ провели следующий эксперимент: бактерии *E. faecalis* M42.1.3 культивировали с ТТХ в течение 8 ч, определяя каждый час экстинкцию растворов экстрагированного этанолом формазана. Полученная зависимость экстинкции спиртовых растворов формазана от длительности культивирования клеток представлена на рисунке 2.

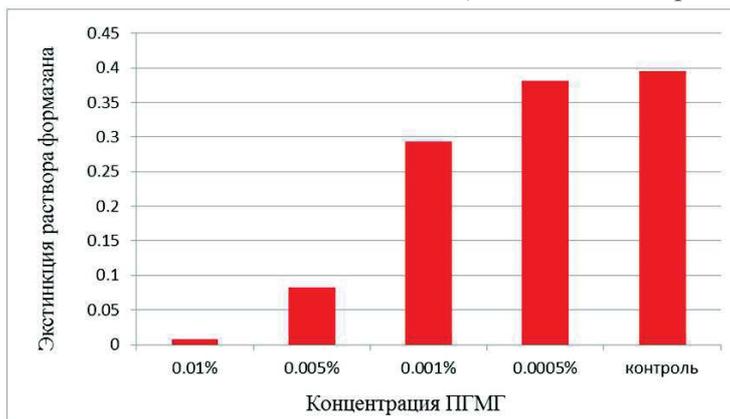


**Рисунок 2 – Изменение экстинкции раствора формазана от длительности культивирования клеток *E. faecalis* M42.1.3**

Из рисунка 2 видно, что после 3,5 ч инкубирования клеток с ТТХ оптическая плотность изменялась незначительно, следовательно, принимаем за оптимальную длительность культивирования 3,5 ч.

На следующем этапе исследования необходимо было доказать, что между антимикробной активностью известного препарата, в качестве которого использовали полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), и количеством образующегося формазана существует зависимость. Для этого провели следующий эксперимент: бактерии *E. faecalis* M42.1.3 инкубировали в присутствии ПГМГ в различных концентрациях. После отмывания клеток от биоцида определяли их дыхательную активность. На рисунке 3 приведена экстинкция спиртовых растворов формазана, образованного в результате восстановления ТТХ клетками бактерий после воздействия на них ПГМГ.

Из данных на рисунке 3 следует, что с уменьшением концентрации ПГМГ увеличивается экстинкция растворов формазана, что свидетельствует о возрастании дыхательной активности бактерий. Можно предположить, что повышение концентрации ПГМГ в питательной среде приводит к снижению числа жизнеспособных клеток. И, следовательно, уменьшается количество редуктаз, что приводит к снижению скорости образования формазана.



**Рисунок 3 – Экстинкция растворов формазана после культивирования клеток *E. faecalis* M42.1.3. с ПГМГ и ТТХ.**

На последующем этапе исследования планируется адаптировать данный метод для оценки окислительно-восстановительной активности клеток в составе биопленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Costerton Bacterial biofilms in nature and disease / J. W. Costerton [et al]. // Ann. Rev. Microbiol. - 1987. - №41. – P.435-439.
2. John L. Pace Biofilms, Infection, and Antimicrobial Therapy / John L. Pace [et al]. // CRC Press Taylor & Francis Group. - 2006. – 520 p.
3. Государственная система стандартизации Республики Беларусь. Молоко и продукты его переработки. Методы микробиологического анализа: ГОСТ Р 53430-2009. – Введ. 14.09.09. – Минск : Госстандарт : Белорус. гос. ин-т станд-ии и сертификации, 2009. – 12 с.
4. Peeters, E. Comparison of multiple methods for quantification of microbial biofilms grown in microtiter plates / Elke Peeters // Journal of Microbiological Methods. – 2008. – Vol. 72, №2. – P. 157-165.

УДК 543.421

Студ. Т. Г. Пстыга

Науч. рук. доц. Н. А. Белясова

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА МИКРООРГАНИЗМОВ, ОБРАЗУЮЩИХ БИОПЛЕНКИ**

В настоящее время в Беларуси разрабатываются антимикробные препараты, действие которых направлено на микроорганизмы, входящие в состав биопленок. Поэтому возникла задача выделить и охарактеризовать микроорганизмы, которые образуют биопленки, а также подобрать материал, на котором биопленки хорошо закрепляются.

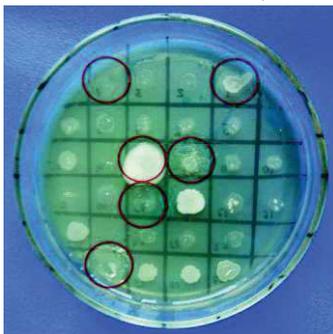
Пленкообразующие микроорганизмы выделяли с поверхности корневых волосков клубней овощных культур, а также из проб почвы и воды.

Корешки срезали с клубней свеклы, моркови, корешков капусты, хорошо промывали, подсушивали и размещали на поверхности полужидкого казеинового агара в чашках Петри. Колонии пленочного типа отбирали и расчищали на плотной среде. Для пленкообразующих микроорганизмов характерен дендритный рост, представляющий собой ветвящиеся структуры, которые наиболее эффективно формируются на полужидкой среде [1].

Выделение пленкообразующих микроорганизмов из проб почвы и воды проводили методом биообрастания стекол, которые погружали в образцы почвы и воды, для закрепления на них микроорганизмов. Затем стекла промывали и размещали на поверхности полужидкого питательного агара. Фрагменты дендритных структур, наиболее удаленные от стекол, отбирали и расчищали.

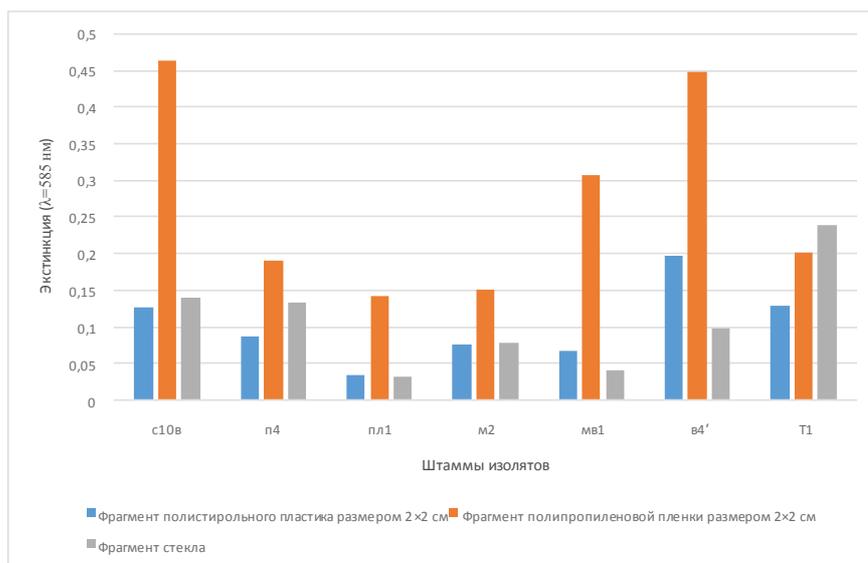
В ходе проведенной работы было выделено 60 штаммов микроорганизмов, способных к дендритному росту. Чтобы сузить круг изолятов и выделить наиболее эффективные пленкообразователи, изучали диаметр дендритных структур, формирующихся вокруг посевов микроорганизмов уколом в полужидкий питательный агар. Основывались на данных [1] о существовании прямой зависимости между эффективностью формирования дендритных структур и способностью образования биопленок. На рисунке 1 приведено фото одной из чашек Петри с дендритными структурами, образовавшимися в местах посева изолятов методом «укола».

Семь штаммов бактерий показали лучшую пленкообразующую способность, их мы использовали в дальнейших исследованиях.



**Рисунок 1 – Рост дендритных структур на полужидкой среде**

Выделенные штаммы охарактеризованы на следующем этапе по способности формировать биопленки на разных носителях, с помощью количественного метода. В его основу положен следующий принцип: чем больше клеток в составе биопленки, тем больше красителя связывается с белком клеток, и тем выше интенсивность окраски, экстрагированного уксусной кислотой красителя генцианового фиолетового. Результаты исследования представлены на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Эффективность связывания генцианового фиолетового с клетками семи изолятов на разных носителях**

Можно видеть, что лучшим носителем, на поверхности которого закрепляются изоляты, являются фрагменты полипропиленовой пленки, а наиболее активными пленкообразователями являются представители штаммов с10в, в4' и Т1.

Следующим этапом мы исследовали способность трех наиболее активных штаммов формировать биопленки на фрагментах полистирола и полипропилена размером 2×2 см, а также на объёмных гранулах полипропилена и полиэтилена.

В полусинтетическую среду помещали материал и культуру микроорганизмов. После культивирования биопленки, адсорбированные на поверхности материала, окрашивали красителем ГФ, который образует устойчивые комплексы с белком клеток микроорганизмов. Материал хорошо промывали от несвязанного красителя. Связанный с белком краситель экстрагировали уксусной кислотой. Оценивали концентрацию полученных биопленок по значениям экстинкции растворов [2]. В таблице приведены данные об экстинкции для трех выделенных штаммов.

**Таблица – Результаты определения экстинкции красителя генцианового фиолетового, экстрагированного из биопленок**

Носитель	Экстинкция красителя, экстрагированного из биопленок			
	с10в	в4'	T1	<i>S. aureus</i> ATCC 6538
Гранулы полипропилена	0,081	0,086	0,483	0,014
Гранулы полиэтилена	0,050	0,038	0,405	0,055
Фрагмент полистирольного пластика размером 2×2 см	0,107	0,049	0,078	0,034
Фрагмент полипропиленовой пленки размером 2×2 см	1,448	0,187	0,251	0,019

Из приведенных в таблице данных следует, что отобранные штаммы обладают лучшей пленкообразующей способностью в сравнении с коллекционным штаммом *Staphylococcus aureus subsp. aureus* ATCC 6538, который по литературным данным проявляет способность к образованию биопленок. Из исследованных носителей наилучшими проявили себя гранулы и фрагменты полипропилена. Наиболее удобными в использовании являются гранулы полипропилена, поскольку обеспечивают получение навесок и позволяют эффективнее экстрагировать краситель. Первичная идентификация изолятов показала, что все они представлены бактериями. Клетки штамма T1 – аэробные, а с10в и в4' – факультативно анаэробные. Все изоляты – имеют клеточную стенку грамположительного типа и способны к образованию эндоспор.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fall, R. A simple method to isolate biofilm-forming *Bacillus subtilis* and related species from plant roots/ R. Fall, R.F. Kinsinger, K.A. Wheeler// Syst Appl Microbiol – 2004. – No 27(3). – S. 372–379.
2. Peeters, E. Comparison of multiple methods for quantification of microbial biofilms grown in microtiter plates/ E. Peeters, H.J. Nelis, T. Coenye// Journal of Microbiological Methods. – 2008. – No 72. – S. 157–165.

УДК 582.282

Студ. О. В. Мелешко

Науч. рук. доц. Н. А. Белясова

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **СОЗДАНИЕ КОЛЛЕКЦИИ ДЕРЕВООКРАШИВАЮЩИХ ГРИБОВ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ БИОСТОЙКОСТИ ДРЕВЕСИНЫ**

Основным биологическим фактором, снижающим качество пиломатериалов, являются грибы. Группа деревоокрашивающих грибов включает, в основном, сапротрофных представителей аскомицетов, питающихся содержимым отмирающих паренхимных клеток сердцевинных лучей заболони, вызывая неестественное окрашивание свежесрубленной древесины.

В настоящее время обязательной процедурой является защита древесины от биоповреждений. Испытание антисептиков по отношению к деревоокрашивающим грибам проводят согласно стандартному методу, включающему в себя использование широкого круга грибов, видовой состав которых варьирует в пределах 10 штаммов и может изменяться в соответствии со спецификой применения препаратов непосредственно в местах получения и хранения древесины [1].

Целью данного исследования является создание коллекции деревоокрашивающих грибов для исследования защитных средств древесины, создаваемых и используемых белорусскими предприятиями.

Характерной особенностью, обуславливающей причисление отдельных мицелиальных грибов к группе деревоокрашивающих, является их способность поселяться на поверхности древесины, как на субстрате, изменяя при этом окраску за счет выделяемого пигмента, либо за счёт цвета самого мицелия [2].

Такие грибы развиваются при снижении влажности древесины в процессе ее подсыхания на складах.

В соответствии с вышеперечисленными особенностями деревоокрашивающих грибов, для их выделения применяли 4 метода.

1) Метод смыва, в котором исследуемый участок протирали влажным тампоном с получением суспензии и высевом её на плотную питательную среду. Данным методом удалось выделить 4 штамма грибов следующих родов: *Fusarium*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Trichoderma*.

2) Метод культивирования образцов древесины в климатической камере, в которой создавались оптимальные условия для развития грибов. Выделены представители родов *Penicillium*, *Trichoderma*, *Mucor*.

3) Метод высева образцов почвы на элективную (подкисленную до рН 5,0) «голодную» питательную среду. Таким образом был выделен представитель рода *Cladosporium*.

4) Метод отбора мицелия путём соскоба с поверхности древесины и культивированием на плотной питательной среде. После многократной расчистки было получено 5 штаммов грибов рода *Alternaria*, *Trichoderma*, *Fusarium*, *Phoma*, *Stemphilium*.

Из четырех вышеперечисленных методов наиболее эффективным по количеству и разнообразию выделенных штаммов оказался метод соскоба мицелия с поверхности древесины.

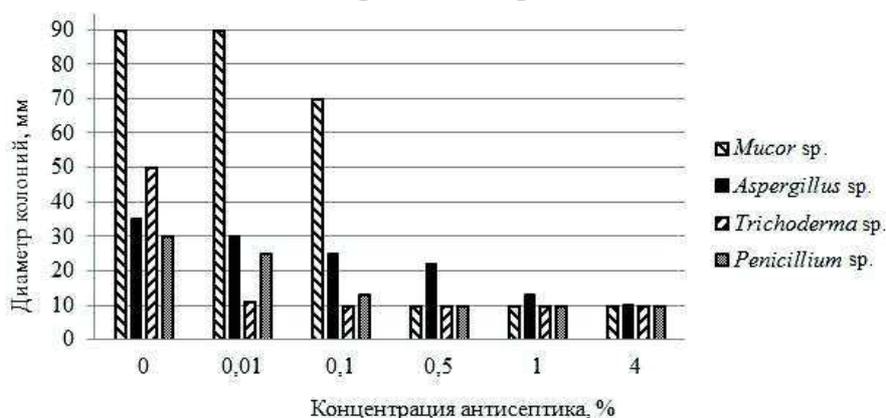


Рисунок – Зависимость диаметра колоний от концентрации антисептика

Задачей второго этапа исследований являлось определение зависимости роста изолятов от концентрации фунгицида в питательной среде и выявление штаммов, наиболее устойчивых и наиболее чувствительных к антисептикам, применяемым в промышленности для защиты древесины от биоповреждений. Способом проведения испытаний послужил метод блоков, сущность которого состояла в культивировании равных по диаметру агаровых блоков ( $\varnothing 10$  мм) с молодым мицелием грибов на питательных средах, содержащих антисептик в разных концентрациях. По истечении 30 суток, определяли диаметр образовавшихся колоний. На рисунке приведена диаграмма, отражающая зависимость диаметра разрастающихся на плотной среде колоний микромицетов в зависимости от концентрации антисептика (водорастворимого Tanalith E).

Исходя из полученных данных следует, что при 1% концентрации антисептика в питательной среде, рост исследуемых видов грибов прекращается.

Наиболее устойчивым к данному антисептику являются грибы рода *Aspergillus*, наиболее чувствительными – *Trichoderma* sp. Наличие в коллекции тест-культур грибов представителей с высокой и

низкой чувствительностью к антисептикам увеличивает диапазон чувствительности метода испытаний антифунгальных свойств фунгицидов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лесная энциклопедия: В 2-х т./Гл.ред. Воробьев Г.И.; Ред.кол.: Анучин Н.А., Атрохин В.Г., Виноградов В.Н. и др. - М.: Сов. энциклопедия, 1985.-563 с., ил.
2. Dowding, P. Colonization of freshly bared pine sapwood surfaces by staining fungi / P. Dowding // Transactions British Mycological Soc. – 1970. – Vol. 55. – № 3. – P. 399–412.

УДК 543.421

Студ. В. С. Расич

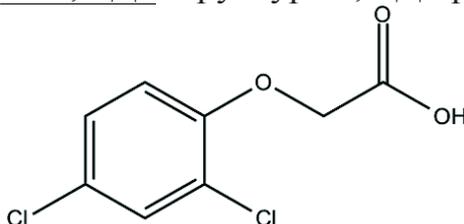
Науч. рук. доц. О. С. Игнатовец

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВЕННЫХ БАКТЕРИЙ-ДЕСТРУКТОРОВ 2,4-Д-КИСЛОТ

2,4-Д (2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота) – хлорорганическое соединение, используемое как гербицид и регулятор роста растений. Это действующее вещество таких препаратов, как «Дикопур», «Аминка», «Левират» и более 1500 других гербицидов [1]. По механизму действия 2,4-Д является гормоноподобным гербицидом (синтетические ауксины), которые нарушают нормальный рост растений, вызывая разрастание тканей, деформацию клеток флоэмы и ксилемы, в результате чего тормозится передвижение продуктов фотосинтеза, и растение погибает. Однако, будучи чужеродными химическими веществами, вносимыми в окружающую среду, 2,4-Д может представлять опасность для природы и человека.

В почвах 2,4-Д разлагается в первую очередь микроорганизмами [2]. В связи с этим, актуальны исследования, направленные на поиск микроорганизмов-деструкторов и изучения их свойств с целью разработки биотехнологических методов ремедиации почв, загрязненных пестицидами на основе 2,4-Д. Структура 2,4-Д представлена ниже:



Выделение микроорганизмов, способных осуществлять деградацию 2,4-Д проводили из сельскохозяйственных почв, где с различной периодичностью применялись пестициды на основе 2,4-Д. Всего в ходе эксперимента исследовано пять проб почв. Для выделения преимущественно бактерий-деструкторов создавали селективные условия обусловленные присутствием в питательной среде ксенобиотика в различных концентрациях. Выделение почвенных микроорганизмов производили на агаризованной почвенной вытяжке. Основной целью исследования являлся поиск микроорганизмов-деструкторов 2,4-Д и их характеристика. В ходе исследований выделено 8 штаммов бактерий, способных осуществлять деградацию 2,4-Д (рисунок 1). На следующем этапе были определены оптимальные условия культивирования наиболее активных бактерий-деструкторов. Критерием отбора являлась удельная скорость роста клеток культур, при использовании соответствующего пестицида в качестве единственного источника углерода. В ходе эксперимента варьировались следующие факторы: температура, степень аэрации, концентрация пестицида.

Результаты, полученные после инкубирования посевов в течение 120 ч, показали, что присутствие в среде гербицида в концентрации 200 мг/л оказывает ингибирующее действие на бактерии-деструкторы. В связи с этим в дальнейших исследованиях использовали питательные среды, содержащие 100 мг/л 2,4-Д.



**Рисунок 1 – Штаммы бактерий-деструкторов 2,4-Д, выделенные из почвы**

Отношение микроорганизмов к температуре устанавливали путем культивирования бактерий в жидкой среде ММ9 с 2,4-Д (0,01%). Опыты проведены при следующих температурах: 20, 25 и 30°C. Было установлено, что самую высокую удельную скорость роста клетки культур демонстрировали при 20°C. Данный факт объясняется тем, что культуры бактерий-деструкторов выделены из сельскохозяйственных почв, среднесуточная температура которых составляет 13–

15°C. Таким образом, оптимальные условия культивирования для бактерий-деструкторов 2,4-Д следующие:

- температура культивирования 20°C;
- аэрация отсутствует;
- концентрация 2,4-Д в качестве единственного источника углерода в жидкой питательной среде – 100 мг/л.

Динамику превращения 2,4-Д в периодической культуре изучали с помощью метода ВЭЖХ-МС, используя пестицид в качестве ростового субстрата бактерий-деструкторов. В течении первых пяти суток деградация пестицида бактериями-деструкторами шла активно, и составила порядка 73 %.

Дальнейшая деградация шла медленно и на 5-ые сутки культивирования содержание 2,4-Д в среде составляло 15 % от начальной концентрации. В качестве промежуточных продуктов деградации ксенобиотика идентифицированы следующие соединения: 2,4-дихлорфенол (молекулярный ион с  $m/z$  162,01) и 2-хлормалеилацет (молекулярный ион с  $m/z$  191,5) (рисунок 2).

В процессе выполнения НИР получены следующие результаты: из почв выделены штаммы бактерий, способных осуществлять деградацию 2,4-Д; описаны морфологические и культуральные признаки наиболее активных штаммов бактерий; разработана методика хроматографического определения содержания 2,4-Д в культуральной жидкости; установлено, что биодеградация 2,4-Д протекает через орто-расщепление 2,4-дихлорфенола, при этом в качестве промежуточных продуктов в культуральной жидкости обнаруживаются 2-хлормалеилацетат и 2,4-дихлорфенол.

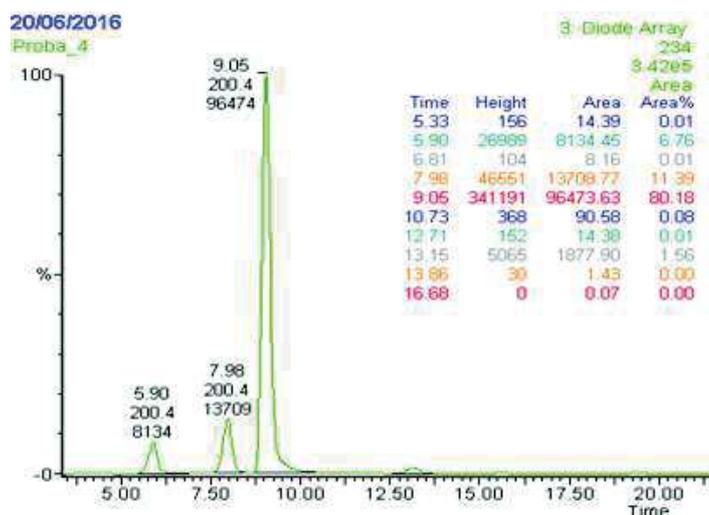


Рисунок 2 – Хроматограмма 2,4-Д и интермедиатов ее деградации (на 5-ые сутки культивирования)

Полученные результаты являются основой для дальнейшей разработки биопрепарата, предназначенного для ремедиации природных сред, загрязненных 2,4-Д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Куликова, Н.А. Гербициды и экологические аспекты их применения: Учебное пособие / Н.А. Куликова, Г.Ф. Лебедева. – Мир: ЛИБРОКОМ, 2010. – 152 с.

2. Cycoń, M. Biodegradation kinetics of 2,4-D by bacterial strains isolated from soil / M. Cycoń, A. Żmijowska, Z. Piotrowska-Seget // Central European Journal of Biology. – 2011. – Vol. 17, №2. – P. 336-362.

УДК 615.21/.26

Студ. А. Ю. Бесараб;

учащ. А. В. Мулица (ГУО «Гимназия № 13 г. Минска», 8 класс)

Науч. рук. доц. О. С. Игнатовец, инж. О.С. Писаронок  
(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **ВЫБОР УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ СОЦВЕТИЙ БЕССМЕРТНИКА ПЕСЧАНОГО И ТРАВЫ ВОРОБЕЙНИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО**

Флавоноиды – группа биологически активных веществ, которые в организме человека оказывают влияние на активность многих ферментов, присутствующих во всех живых клетках. Диапазон терапевтического применения растительного сырья, богатого флавоноидами, очень широк.

В настоящее время придается значение проблеме эффективного восстановления людей после полученных травм. Во всем мире стремятся разработать фитопрепараты на основе местного растительного сырья, флавоноиды которых будут стимулировать регенерацию нервных тканей [1].

Совместно с ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси» на первом этапе в качестве наиболее перспективных растений, экстракты которых планируется использовать в экспериментах по изучению эффективности регенерации нервной ткани на биологической модели, выбраны бессмертник песчаный, воробейник лекарственный [2].

Цель настоящей работы – подбор условий экстракции флавоноидов из соцветий бессмертника песчаного и травы воробейника лекар-

ственного, а также их идентификация с помощью метода хромато-масс-спектрометрии.

В качестве объектов исследований использовали соцветия бессмертника песчаного и траву воробейника лекарственного, заготовленные в ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси» осенью 2016 года.

Задачи работы:

1. Провести экстракцию флавоноидов из указанных лекарственных растений при различных условиях экстрагирования;
2. Проанализировать фотоколориметрическим методом общее содержание флавоноидов в образцах;
3. Идентифицировать основные флавоноиды методом ВЭЖХ-МС.

Определяли влажность сырья методом высушивания и взвешивания до постоянной массы с погрешностью  $\pm 0,01$  г. Экстракцию флавоноидов проводили при 20 и 50°C в течение 1 и 5 суток при периодическом перемешивании. В качестве экстрагента использовали водно-спиртовую смесь с содержанием этанола 70% в соотношении сырьё:экстрагент 1:100.

Фотоколориметрический анализ количественного содержания флавоноидов в полученных экстрактах, основанный на реакции с хлоридом алюминия проводили по следующей методике. Экстракты фильтровали, к 0,3 мл полученного фильтрата добавляли 0,3 мл 1% раствора  $AlCl_3$  в 96% этиловом спирте и доводили объем до 10 мл 96% этиловым спиртом. Параллельно готовили контрольную пробу к 0,3 мл исследуемого экстракта добавляли 96% этиловый спирт до объема 10 мл. Выдерживали 40 мин и измеряли на спектрофотометре оптическую плотность при 411 нм.

Количественное содержание флавоноидов в пересчете на рутин рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{D \cdot V \cdot 10 \cdot 100}{248 \cdot m \cdot 0.3 \cdot (100 - W)}$$

где D – оптическая плотность испытуемого раствора; V – объем экстрагента, мл; 248 – удельный показатель поглощения комплекса рутина с алюминия хлоридом при 411 нм; m – масса навески сырья; W – влажность сырья, %.

Результаты влияния температуры и времени экстракции на выход флавоноидов в экстрактах воробейника лекарственного и бессмертника песчаного представлены на рисунке.

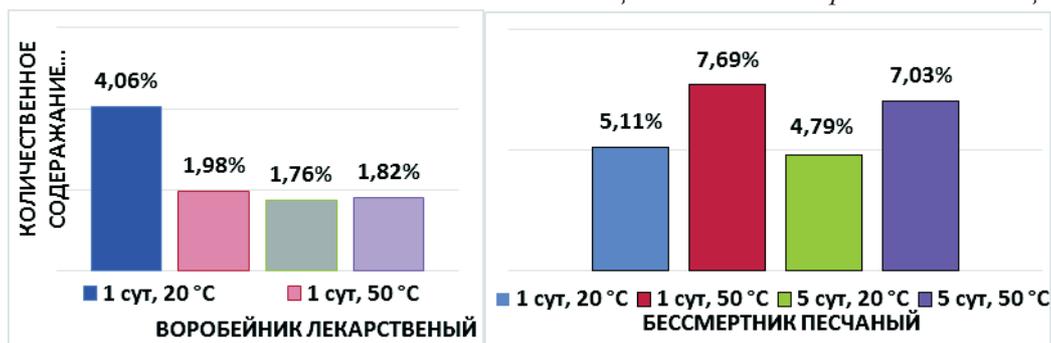


Рисунок – Влияние на выход флавоноидов из воробейника лекарственного и бессмертника песчаного в экстракт от режимов экстракции

Как видно из рисунка, наибольший выход флавоноидов в экстракт из воробейника лекарственного и бессмертника песчаного наблюдался при экстрагировании в течение 1 суток при 20°C и 50°C соответственно. Повышение температуры и времени экстракции неблагоприятно влияет на выход флавоноидов из травы воробейника лекарственного. Несмотря на то, что при 50°C повышается выход флавоноидов из бессмертника песчаного, повышение температуры экстракции увеличивает вероятность гидролиза гликозидных связей, вследствие чего некоторые флавоноиды в экстрактах могут находиться в форме агликонов, что существенно повлияет на их активность. Таким образом, целесообразно пренебречь небольшими количественными потерями, чем качественным изменением состава.

На следующем этапе НИР проводили идентификацию флавоноидов воробейника лекарственного и бессмертника песчаного в полученных экстрактах. Водно-спиртовые экстракты анализировали при помощи хроматомасс-спектрометра (Waters, США) с использованием колонки BDS HYPERSIL C18 250´4,6 мм, 5мкм (Thermo Electron Corporation, США). Регистрацию хроматографического разделения осуществляли с помощью диодно-матричного детектора в диапазоне длин волн 200–700 нм и масс-детектора с электроспреей ионизацией (ESI). В качестве подвижной фазы использовали ацетонитрил : вода с 1% муравьиной кислоты в соотношении 20 : 80 в изократическом режиме при скорости элюирования 1мл/мин. Регистрацию масс-спектров осуществляли в области отрицательных и положительных ионов. Обработку результатов осуществляли при помощи программного обеспечения «MassLynx».

В результате идентификации индивидуальных флавоноидов (по стандартному веществу) в экстракте бессмертника песчаного, было установлено, что пик со временем выхода 26,64 мин принадлежит кемпферолу, в экстракте воробейника лекарственного пик со временем выхода 15,68 мин принадлежит изокверцитрину.

Таким образом, на основе проведенных исследований, предлагаемые условия экстракции для бессмертника песчаного и воробейника лекарственного – 1 сутки 20°C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Epimedium Extract Promotes Peripheral Nerve Regeneration in Rats / Yuhui Kou [et al.] // Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–6.

2. Герасименко, В.И. Анализ компонентного состава флавоноидов лекарственных растений коллекции Центрального ботанического сада НАН Беларуси / В.И. Герасименко, О.С. Игнатовец. – 67-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: сб. науч. работ : в 4-х ч. – Минск : БГТУ, 2016. – Ч. 2. – С. 32–35.

УДК 628.356+574.64

Студ. А. В. Сеньковец

Науч. рук. доц. А. В. Игнатенко

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **БИОТЕСТИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

Загрязнение и очистка является актуальными экологическими задачами. Наиболее опасными и часто встречаемыми загрязнителями сточных вод являются тяжелые металлы, которые оказывают токсичное действие на микроорганизмы активного ила. Содержание отдельных тяжелых металлов может колебаться от 1 до 10 ПДК, а в условиях залповых выбросов – достигать 100 ПДК и более [1].

Для наблюдения за содержанием тяжелых металлов в сточных водах используются физические, химические и физико-химические методы анализа. Однако они позволяют только косвенно судить о токсичности сточных вод.

Для мониторинга уровня токсичности сточных вод наиболее привлекательно использование одноклеточных микроорганизмов: бактерий, микроводорослей, простейших.

Контроль за уровнем токсичности водной среды проводится по оценке ее влияния на интегральные функции жизнедеятельности тест – культур клеток – подвижность, выживаемость, тепловыделение и др. [2].

Целью данной работы являлся выбор метода биотестирования химической безопасности водных сред.

На первом этапе работы была проведена оценка возможности использования клеток *E. gracilis* для анализа водных растворов солей

токсичных тяжелых металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ . Концентрации ТМ изменяли в диапазоне:  $10^{-1}$  М –  $10^{-9}$  М.

Уровень токсичности водных растворов ТМ оценивали по изменению подвижности и выживаемости клеток *E. gracilis* при 20°C. Оценку подвижности клеток *E. gracilis* проводили как описано ранее [3].

Индекс токсичности ( $T_1$ ) рассчитывали по формуле:

$$T_1 = (v_0 - v_i) / v_0 \cdot 100\%,$$

где  $v_0$ ,  $v_i$  – подвижность клеток в контрольной и анализируемой средах.

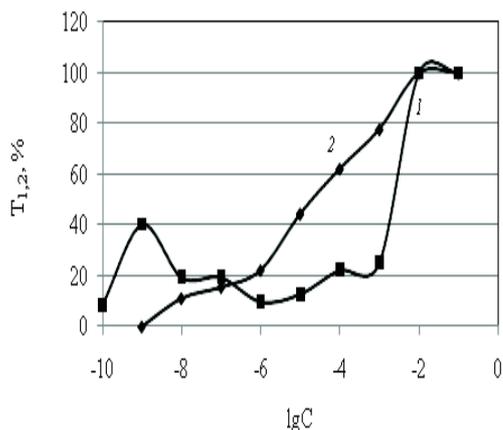
Выживаемость клеток определяли после суточного выдерживания в растворах ТМ заданной концентрации и подсчета количества живых и неживых клеток с помощью микроскопа Бимам Р-11.

Индекс токсичности по выживаемости клеток ( $T_2$ ) определяли по формуле:

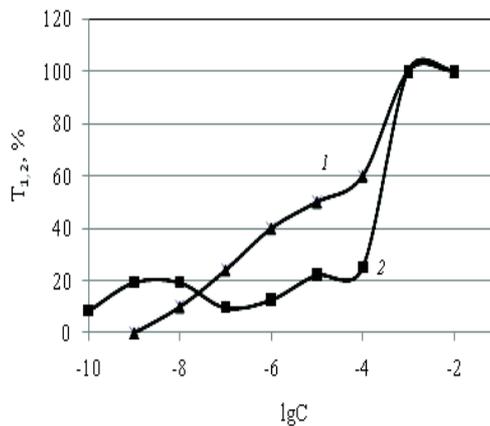
$$T_2 = (n_0 - n_i) / n_0 \cdot 100\%,$$

где  $n_0$ ,  $n_i$  – начальное и конечное содержание подвижных клеток.

На рисунке 1 представлены дозные зависимости изменения токсичности и выживаемости клеток микроводоросли *E. gracilis* в присутствии ионов свинца в полулогарифмических координатах.



**Рисунок 1 – Биотестирование токсичности ионов  $Pb^{2+}$  на клетках *E. gracilis*:  
1 – по подвижности клеток;  
2 – по выживаемости клеток**



**Рисунок 2 – Биотестирование токсичности ионов  $Cd^{2+}$  на клетках *E. gracilis*:  
1 – по подвижности клеток;  
2 – по выживаемости клеток**

Как видно из рисунка 1(кривая 1), дозная зависимость  $T_{1,2}$  от  $lgC$  для биотестирования подвижности клеток носит нелинейный характер. При концентрациях  $Pb^{2+}$   $10^{-9}$  –  $10^{-7}$  М наблюдался эффект активации движения клеток. Это может быть связано со стрессовым ха-

рактором действия ионов свинца на клетки. Концентрации  $Pb^{2+}$  выше  $10^{-3}$  М приводят к гибели клеток.

Для выживаемости клеток *E.gracilis* (рисунок 1, кривая 2) наблюдался линейный характер дозной зависимости токсичности от lgC ТМ.

Аналогичные данные были получены для ионов  $Cd^{2+}$  (рисунок 2).

Для количественной характеристики токсичности ТМ при биотестировании с помощью тест-культуры клеток *E.gracilis* использовали значения показателей  $C_{мин}$ ,  $LC_{50}$ ,  $LC_{100}$ . Полученные результаты оценки токсичности ТМ по их влиянию на подвижность клеток *E.gracilis* представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Общий анализ токсичности по подвижности клеток *E.gracilis***

Вид тяжелых металлов	Концентрации ТМ, моль/л		
	$C_{мин}$	$LC_{50}$	$LC_{100}$
$Zn^{2+}$	$10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$
$Pb^{2+}$	$10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$
$Cd^{2+}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}$

Анализ таблицы 1 показал, что ионы тяжелых металлов можно расположить в ряд по степени убывания токсичности:  $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+}$ . Наибольшую чувствительность клетки *E.gracilis* проявляли к ионам  $Cd^{2+}$ .

В таблице 2 приведены результаты оценки токсичности ТМ по выживаемости клеток *E.gracilis*.

**Таблица 2 – Общий анализ выживаемости клеток *E.gracilis***

Вид тяжелых металлов	Концентрации ТМ, моль/л		
	$C_{мин}$	$LC_{50}$	$LC_{100}$
$Zn^{2+}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$
$Pb^{2+}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$10^{-5}$	$10^{-1}$
$Cd^{2+}$	$10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-2}$

Анализ таблицы 2 показал, что ряды изменения токсичности полученные двумя методами совпадают. Используемые методы биотестирования токсичности ТМ по подвижности и выживаемости клеток *E.gracilis* показывают, что они обладают достаточно высокой чувствительностью к ионам тяжелых металлов на уровне  $10^{-9} - 10^{-10}$  М.

Следует отметить, что метод анализа подвижности клеток характеризует состояние их биоэнергетики и больше отражает стрессовый характер воздействия ионов тяжелых металлов на клетки, в то время как тест на выживаемость, характеризует состояние всех систем жизнедеятельности клеток *E.gracilis*, в этой связи этот метод более точно отражает уровень токсичности водной среды. Однако, для эко-

логического мониторинга уровня загрязненности водных сред тяжелыми металлами лучше использовать тест подвижности клеток, т.к. он обладает более высокой чувствительностью и малой длительностью анализа около 15 мин, тогда как тест на выживаемость клеток требует 24 часа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Жмур Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: АКВАРОС, 2003. – 512 с.
2. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: в 2 т. / А.Е. Кузнецов [ и др. ]. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. Т. 1. – 629 с. Т. 2. – 485 с.
3. Игнатенко А.В. Детоксикация осадков сточных вод и методы ее контроля // Труды БГТУ, 2016. Сер. № 4. – С. 210–213.

УДК 579.6

Студ. Е. А. Сатырова

Науч. рук. доц. А. В. Игнатенко

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПРОТОПЛАСТИРОВАНИЯ ГР(+) И ГР(-) БАКТЕРИЙ**

Клеточная стенка играет важную роль в жизнедеятельности клеток. Она придает им механическую прочность, защищает содержимое от повреждений и избыточной потери воды, поддерживает форму и размер клеток, регулирует транспорт веществ. Удаление клеточной стенки приводит к формированию протопластов или сферопластов. Протопласты имеют все свойства присущие клетке, а также способность к слиянию.

Слияние протопластов – один из основных способов получения гибридных организмов в генетической инженерии [1]. Такой метод генетического обмена универсален и даёт возможность соединять клетки организмов разных видов и родов.

Методы получения протопластов можно объединить в две группы, одна из которых основана на ферментативном лизисе клеточной стенки с помощью ферментов; а другая – на применении факторов, подавляющих нормальный синтез клеточной стенки.

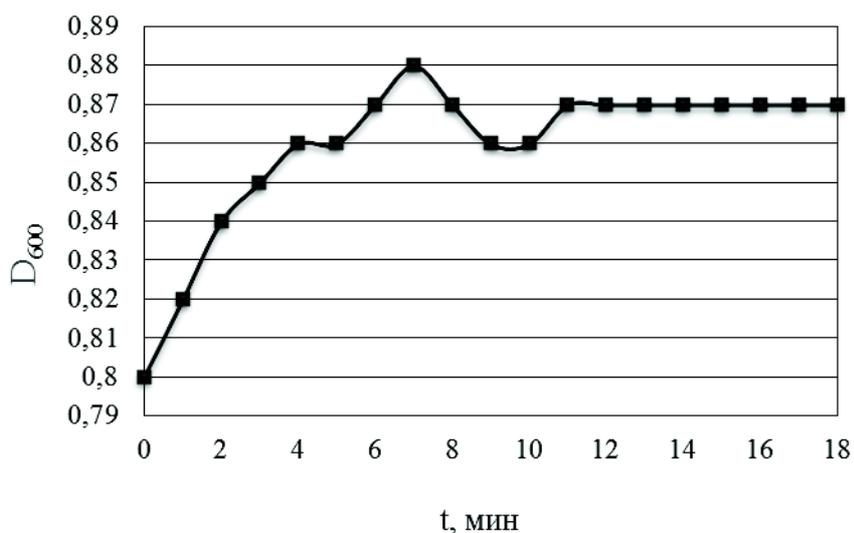
Клеточные стенки Гр(+) и Гр(-) бактерий сильно отличаются друг от друга количеством слоев муреина, наличием тейхоевых кислот и наружной мембраны.

Для разрушения клеточной стенки Гр(+) бактерий используют фермент лизоцим, который атакует  $\beta$ -1,4-гликозидные связи в муреиновых цепочках, что приводит к нарушению всего пептидогликанового каркаса.

Гр(-) бактерии менее чувствительны к лизоциму, и для разрушения их клеточной стенки необходимо добавлять этилендиаминтетраацетат (ЭДТА), являющегося хелатообразующим агентом связывающим двухвалентные катионы  $\text{Ca}^{+2}$ , которых много в наружной мембране Гр(-) бактерий.

Цель работы – анализ возможности использования спектрофотометрии и биокалориметрии для изучения процесса протопластирования и оценки выхода протопластов.

На рисунке 1 представлена кинетика изменения оптической плотности  $D_{600}$  в процессе протопластирования клеток *Clostridium spp.*



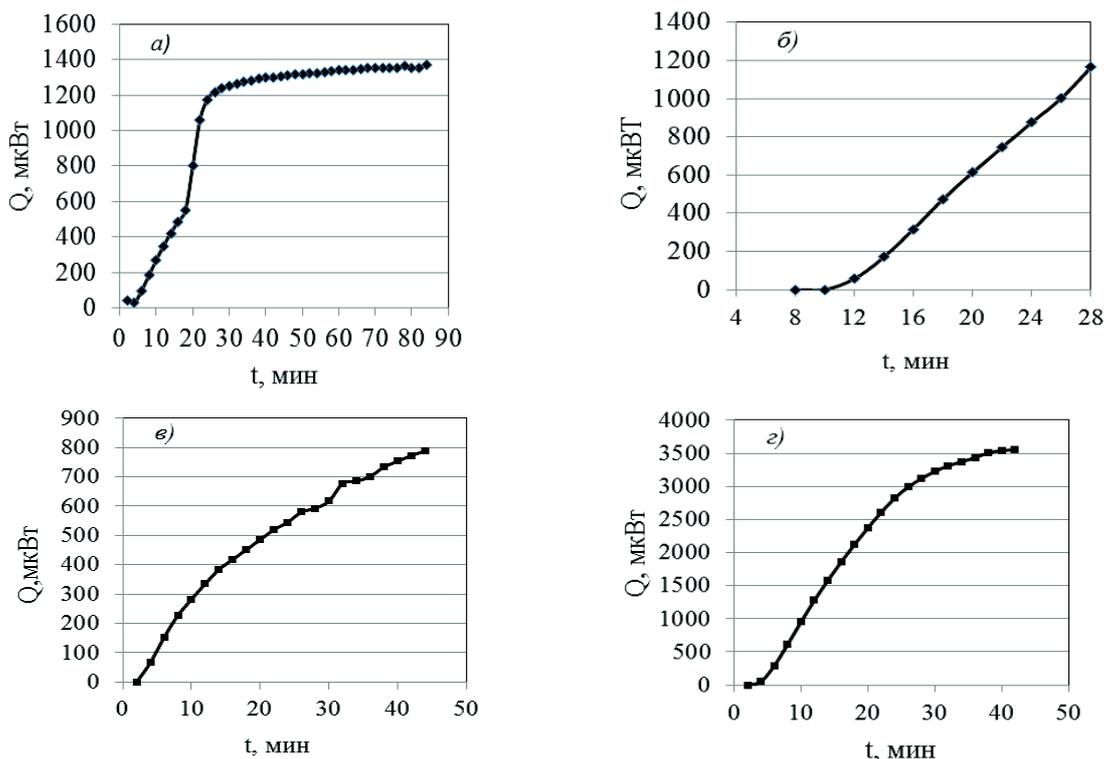
**Рисунок 1 - Кинетика изменения оптической плотности  $D_{600}$  от времени протопластирования Гр(+) бактерий *Clostridium spp.* ( $T = 20^\circ\text{C}$ )**

Метод спектрофотометрии основан на измерении светорассеивания клеток и протопластов в зависимости от числа и формы микроорганизмов. При утрачивании клетками своей клеточной стенки их форма и размер изменяются, что приводит к увеличению их светорассеивания (рисунок 1). Из полученных данных следует, что весь процесс протопластирования клеток Гр(+) бактерий *Clostridium spp.* заканчивается в течение 10 мин, тогда как по данным [2] процесс протопластирования при  $30^\circ\text{C}$  завершается в течение 20 – 30 минут. Наблюдаемые изменения оптической плотности не превышают 10%, что недостаточно для точного определения выхода протопластов.

Биокалориметрия основана на измерении количества теплоты, выделяющейся в процессе жизнедеятельности клеток. Чувствительность метода биокалориметрии составляет 1 мкВт, что позволяет более детально охарактеризовать состояние клеток.

На рисунке 2 приведены результаты анализа кинетики процесса протопластирования отдельных Гр(+) и Гр(-) бактерий биокалориметрическим методом. Как видно из рисунка 2, в процессе протопластирования бактерий уровень тепловыделения образцов увеличивается на 1–2 порядка. Это указывает на то, что при разрушении клеточной стенки бактерии переходят в стрессовое состояние, и удельное тепловыделение протопластов выше, чем у исходных клеток.

Биокалориметрия позволяет точно определить время окончания протопластирования. Продолжительность получения протопластов Гр(+) и Гр(-) бактерий при 30°C составила 60–80 мин. Для *Bacillus subtilis* 168 и *Clostridium spp.* наблюдается несколько стадий изменения кинетики тепловыделения клеток при протопластировании.



**Рисунок 2 – Кинетика тепловыделения при протопластировании клеток: а) *Bacillus subtilis* 168; б) *E. coli*; в) *Clostridium spp.*; г) *Pseudomonas fluorescens***

В таблице приведены результаты оценки выхода протопластов полученные методом спектрофотометрии и биокалориметрии в сравнении с методом посева.

**Таблица – Оценка выхода образования протопластов методами посева, спектрофотометрии и биокалориметрии**

Методы	D <sub>0</sub>	D <sub>t</sub>	Q <sub>0</sub> , мкВт	Q <sub>t</sub> , мкВт	N <sub>0</sub> , КОЕ/мл	N <sub>t</sub> КОЕ/мл	Выход, %
Спектрофотометрия	0,80	0,87	-	-	-	-	8,7
Биокалориметрия	-	-	80,1	800,4	-	-	90,5
Метод посева	-	-	-	-	2,88×10 <sup>-8</sup>	1,8×10 <sup>-7</sup>	93,7

Эффективность образования протопластов можно определить по формуле

$$ЭП = \frac{K_0 - K_t}{K_0},$$

где K<sub>0</sub> – параметр, характеризующий концентрацию, оптическую плотность и тепловыделение клеток в исходной культуре; K<sub>t</sub> – параметр, характеризующий конечную концентрацию клеток после осмотического разрушения протопластов, оптическую плотность и тепловыделение клеток после протопластирования.

Из таблицы видно, что метод спектрофотометрии не подходит для оценки выхода протопластов, из-за высокой погрешности по сравнению с методом посева и культивирования клеток. Метод спектрофотометрии характеризует только начальную стадию процесса протопластирования, в то время как метод биокалориметрии характеризует весь процесс полностью.

Таким образом проведенное исследование показало, что метод биокалориметрии удобен для оценки выхода протопластов, определении времени протопластирования клеток Гр(+) и Гр(-) бактерий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яковенко К.Н., Троицкий Н.А. Протопласты микроорганизмов. – Мн.: Наука и техника, 1985. – С. 3-138.
2. Белясова Н.А., Гриц М.В. Биохимия и молекулярная биотехнология. Теория и методы. 2002. – С. 26-37.

УДК 628.355

Студ. О. А. Шулико

Науч. рук. доц. М. В. Рымовская

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ);

ст. преп. А. Ф. Петрушеня (кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ БИОМАССЫ МЕТОДОМ ПРЕССОВАНИЯ**

В настоящее время в современном мире существует проблема очистки сточных вод. Преимущества биологической очистки сточных вод (широкий спектр удаляемых органических соединений с образованием простых конечных продуктов, отсутствие вторичного загрязнения воды [1]) способствуют развитию этой технологии и появлению новых технических решений.

По внешнему виду активный ил представляет собой хлопья. Образование большого количества избыточного активного ила является существенным недостатком этой группы технологий, так как его обезвоживание требует высоких энергетических затрат, а его депонирование наносит ущерб окружающей среде. Одним из решений выявленной проблемы является применение гранулированного активного ила. Гранулированный активный ил от обычного (флоккулированного) отличается плотностью и размерами частиц, скоростью оседания. Использование гранулированного ила приводит к минимальному образованию избыточной биомассы; повышается устойчивость к нагрузкам по загрязнениям и токсикантам; обеспечивается возможность использования более высоких нагрузок на единицу объема сооружения; улучшаются седиментационные свойства активного ила [2]. Системы с анаэробным гранулированным активным илом используются достаточно широко, гранулы обладают упругостью и практически не разрушаются в ходе эксплуатации сооружения, тогда как условия сохранения агрегативной устойчивости гранулированного аэробного активного ила пока точно не установлены. Гранулы активного ила образуются даже при грамотной эксплуатации биореактора далеко не на всех сточных водах, однако идея такой самоиммобилизации и использования свободноплавающих плотных частиц активного ила вызывает большой интерес.

Системы с закрепленными на мобильном носителе клетками обеспечивают довольно высокие скорость и эффективность очистки, так как при высокой концентрации микроорганизмов в объеме очистного сооружения обеспечивается равномерное омывание поверхности биопленки очищаемой водой, нивелируется проблема заиливания. Такая система может найти применение в очистке сильнозагрязненных

промышленных сточных вод с узким спектром специфических загрязнений, поскольку позволяет выборочно закрепить (иммобилизовать) адаптированные биоценозы микроорганизмов либо чистые культуры активных биодеструкторов. Для снижения затрат на эксплуатацию такого биореактора плотность мобильного носителя с биомассой должна быть близка плотности очищаемой воды.

Создание взвешенного или псевдооживленного слоя требует больших затрат энергии, есть риск выноса носителя из биореактора. Использование гранулированного материала композитного состава с плотностью, близкой к плотности воды, и доступными активными центрами сорбента может облегчить эксплуатацию таких очистных сооружений и снизит затраты.

Цель исследования – разработка состава и условий получения носителей для иммобилизации микроорганизмов методом прессования на основе полиэтилена, порошкообразного активированного угля и крахмала с высокой адсорбционной емкостью и механической прочностью, имеющих плотность, близкую к плотности воды.

Гранулы были получены методом прессования на кафедре технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов БГТУ. Варьируя давление, температуру нагревающих поверхностей и время выдержки, получили несколько образцов, характеристика которых представлена в таблице.

**Таблица – Условия прессования смеси для получения носителя**

№ образца	Состав смеси для прессования, г			Масса образца для прессования, г	Условия прессования			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Примечание
	АГ-5 <0,25 мм	крахмал	полиэтилен		t, °C	P, МПа, кг/см <sup>2</sup>	t <sub>выд</sub> , мин		
1	20	-	180	20	120-130	5,4 (55,5)	4	-	масса не скреплена, образец рассыпается
2	20	-	180	15	120-130	1,96 (20)	2	-	масса не скреплена, образец рассыпается
3	20	-	180	17	130-140	3,9 (40)	2	0,805	масса держится на пленке, образовавшейся с одной стороны, видны гранулы
4	45	6	180	17	120-130	3,9 (40)	2	-	масса не скреплена, образец рассыпается
5	45	6	180	20	130-140	4,9 (50)	2	0,975	масса держится между двумя пленками

Наиболее удачным получился пятый вариант, потому что его плотность близка к плотности воды, он достаточно прочный, при микроскопировании наблюдалась пористая структура.

При плавлении смеси полиэтилен забивает поры активированного угля, с одной стороны, способствуя упрочнению полученного материала, с другой – снижая его адсорбционную емкость. Если вначале заполнить эти поры легкоутилизируемым органическим веществом (например, полисахаридом), который в дальнейшем может использоваться микроорганизмами в качестве источника питания, то поры будут освобождаться и, таким образом, увеличится адсорбционная емкость носителя для биомассы и большее количество микроорганизмов может закрепиться на его поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ручай, Н. С. Экологическая биотехнология / Н. С. Ручай, Р. М. Маркевич. – Минск, БГТУ, 2006. – 311 с.

2. Маркевич, Р. М. Формирование гранул активного ила в аэробных условиях / Р. М. Маркевич, О. В. Нестер. – Минск, БГТУ, 2016 – С. 220–224.

УДК 579.66

Магистрант М. А. Бабицкая

Науч. рук. доц. В. Н. Леонтьев, доц. Т. И. Ахрамович  
(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БИОТРАНСФОРМАЦИИ МЕТИЛБУТИЛКЕТОНА ФЕРМЕНТНЫМИ СИСТЕМАМИ ДРОЖЖЕЙ**

Биотрансформация обладает некоторыми достоинствами перед химической трансформацией. Сюда можно отнести более высокую регио- и стерео-селективность реакций, более мягкие условия реакции. Если рассматривать восстановление кетонов, то же получение  $\alpha$ -гидроксикетонов из 1,2-дикетонов выгоднее проводить при помощи биокатализаторов, поскольку химическое превращение часто требует присутствия токсичных металлов переходного ряда [1].

Главная значимость биотрансформации – получение оптически активных веществ. Превращение с использованием биокатализаторов позволяет получать необходимые изомеры с хорошим выходом. К примеру, получение хиральных спиртов предпочтительнее асимметрическим биовосстановлением кетонов [2].

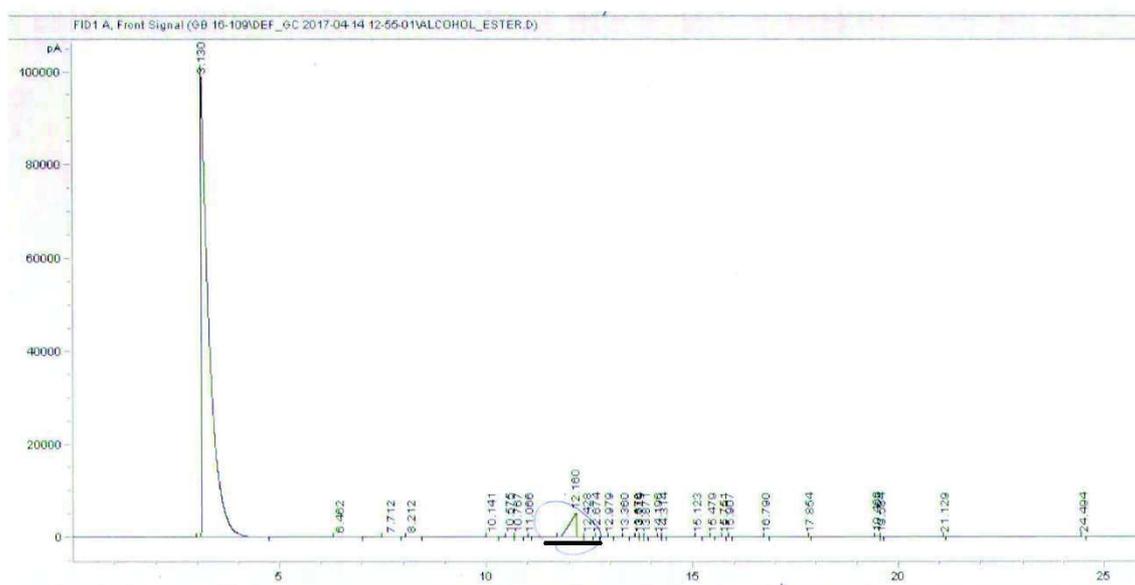
Целью проведенной работы является изучение процессов биотрансформации кетонов на примере метилбутилкетона различными видами дрожжевых клеток.

Для этого нами проведена серия экспериментов по биотрансформации при помощи дрожжей из коллекции «Института микробио-

логии НАН Беларуси» (*Saccharomyces cerevisiae* 54, *Saccharomyces cerevisiae* 221, *Rhodotorula glutinis* 167), а также коллекции кафедры БТ и БЭ БГТУ (*Saccharomyces cerevisiae*).

Наращивание биомассы проводили в два этапа (на скошенной плотной среде, в жидкой среде до стационарной фазы), после чего трансформацию осуществляли в условиях аэрации на шейкере-инкубаторе при 60 об/мин и температуре 30°C в водной среде Ридер. Отбирали пробы КЖ (после 16 ч, на 3 сутки и 6-е сутки), которые очищали от клеток мембранными фильтрами. Далее проводили анализ методом ГЖХ.

Для идентификации продуктов реакции предварительно провели химическое восстановление субстрата с последующим анализом методом ГЖХ. Хроматограмма спирта представлена на рисунке 1.



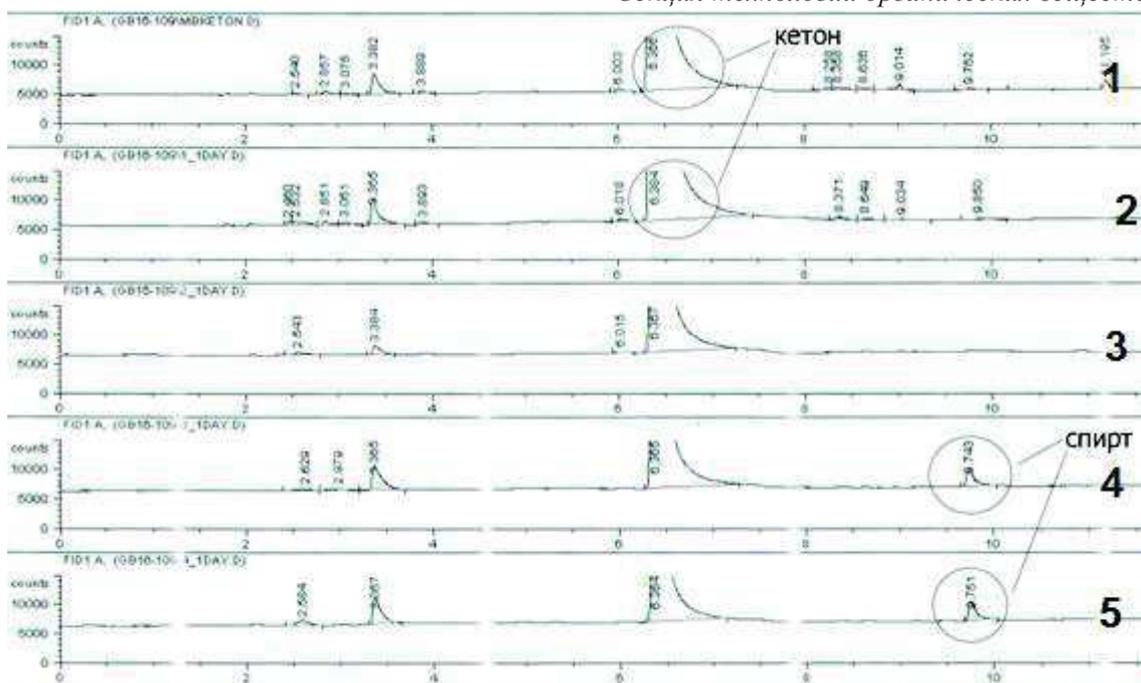


Рисунок 2 – Хроматограмма КЖ после трансформации метилбутилкетона дрожжами (после 16 ч). 1 - метилбутилкетон в среде, 2 – проба после трансформации с помощью *R. glutinis* 167, 3 – после трансформации с помощью *S. cerevisiae* 54, 4 – после трансформации с помощью *S. cerevisiae* 221, 5 – после трансформации с помощью *S. cerevisiae*.

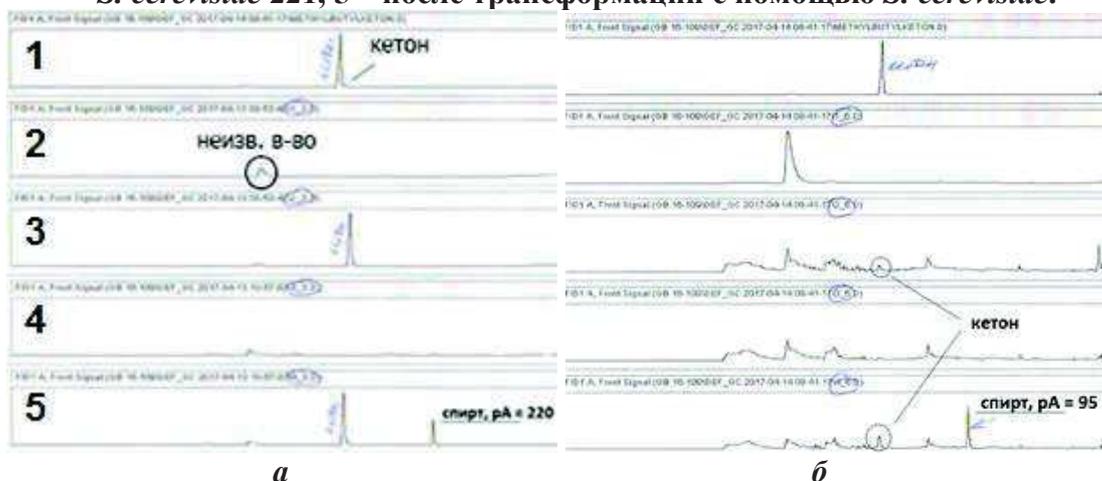


Рисунок 3 - Хроматограмма КЖ после трансформации метилбутилкетона дрожжами на 3 (а) и 6-е сутки (б). 1,2,3,4,5 – то же самое, что на рисунке 2.

Из хроматограмм видно, что через 16 ч от начала эксперимента началось образование метилбутилового спирта в колбах со штаммами *S. cerevisiae* 221 и *S. cerevisiae*. На третьи сутки биотрансформации во второй и четвёртой колбах (с дрожжами *S. cerevisiae* 54 и *S. cerevisiae* соответственно) кетон ещё присутствовал, а в остальных – нет. При этом в количество спирта увеличилось в четвёртой колбе (*S.*

*cerevisiae*), в то время как в третьей (*S. cerevisiae* 221) его наличие больше не зафиксировано. Дрожжи *R. glutinis* 167 начали образовывать неизвестное вещество. На шестые сутки наблюдается остаточное количество кетона во второй и четвёртой колбах, вместе с тем зафиксировано небольшое снижение концентрации спирта в четвёртой колбе (*S. cerevisiae*) и увеличение содержания не идентифицированного вещества в первой (*R. glutinis* 167).

Таким образом, из всех четырёх штаммов восстановление метилбутилкетона в соответствующий спирт осуществляют только дрожжи *S. cerevisiae*, принадлежащие коллекции кафедры БТиБЭ БГТУ.

#### ЛИТЕРАТУРА

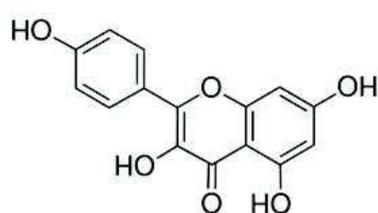
1. *Rhodotorula minuta*-mediated Bioreduction of 1,2-diketones / Leandro N. Monsalve, Patricia Cerrutti, Miguel A. Galvagno, Alicia Baldessari // *Biocatalysis and Biotransformation Journal*. – Vol. 28 (2), 2010, P. 137.
2. Highly Selective Biotransformation of (+)-(1S)- and (-)-(1R)-camphorquinone by *Aspergillus wentii* / Atsushi Usami, Ryota Motooka, Mitsuo Miyazawa // *Biocatalysis and Biotransformation Journal*. – Vol. 32, 2014, P. 285.

УДК 615.322

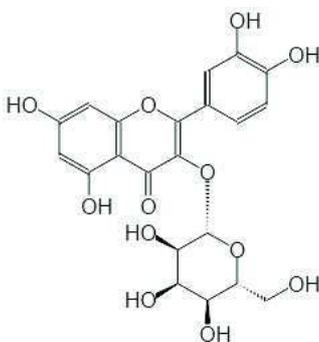
Студ. А. В. Трофимова, А. И. Савельев  
 Науч. рук. доц. В. Н. Леонтьев, доц. О. С. Игнатовец  
 (кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## ВЫДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ И ОЦЕНКА ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Флавоноиды принадлежат к классу полифенольных соединений растительного происхождения, относятся к вторичным продуктам метаболизма растений. Они участвуют в пигментации растений, играют важную роль в сигнальных клеточных системах и служат мессенджерами химических сигналов в процессах экспрессии генов, изменяя активность регуляторных белков. Флавоноиды эффективно защищают растения от различных неблагоприятных факторов окружающей среды (УФ-излучения, температурного стресса, повышенных концентраций тяжелых металлов и др.), а также от бактериальной, грибковой или вирусной инфекции и повреждения насекомыми. Антирадикальные и антиоксидантные свойства флавоноидов обуславливают их участие в защите растений от окислительного стресса и ряда патологий.[1, 2]. Также флавоноиды обладают способностью улучшать память, а также выживаемость нейронов головного мозга. Известно, что в стимуляции регенерации нервной системы принимают участие флавоноиды: фисетин, кемпферол, изокверцитрин [3]:



Кемпферол



Изокверцитрин



Фисетин

После проведения анализа литературы по качественному и количественному составу флавоноидов лекарственного растительного сырья, для исследования были выбраны образцы следующих растений буквица лекарственная, монарда дудчатая, шалфей мускатный, репешок аптечный, цмин песчаный, пустырник сердечный, чернушка дамасская, очеток большой (стадия цветения, стадия бутонизации), змееголовик молдавский, гринделия мощная, шлемник байкальский, воробейник лекарственный, бадан толстолистный, ладанник шалфеелист-

ный, ромашка, тимьян, пожитник, патриния средняя (корни), лаванда настоящая, полынь, иссоп, шалфей луговой, душица обыкновенная.

На первом этапе НИР были подобраны условия экстракции флавоноидов из указанных образцов, которые заключались в следующих параметрах: соотношение спирт:вода– 70:30; время экстракции – 5 сут; температура экстракции – 20°C; соотношение сырье:экстрагент– 1:100. Водно-спиртовые экстракты лекарственных растений анализировали при помощи хроматомасс-спектрометра (Waters, США) с использованием колонки BDS HYPERSIL C18 250×4,6 мм, 5мкм (Thermo Electron Corporation, США). Регистрацию хроматографического разделения осуществляли с помощью диодно-матричного детектора в диапазоне длин волн 200–700 нм и масс-детектора с электро-спрей ионизацией (ESI). По результатам масс-спектрометрического анализа был сделан вывод о наличии в цмине песчаном кемпферол (рисунок 1), а в воробейнике лекарственном изокверцитрина (рисунок 2). В дальнейшем водно-спиртовой экстракт указанного растения был отобран для исследований на биологической модели.

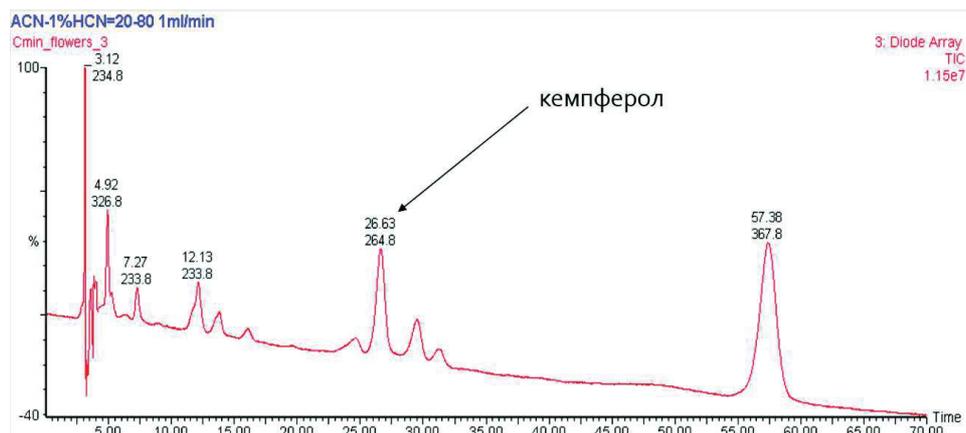
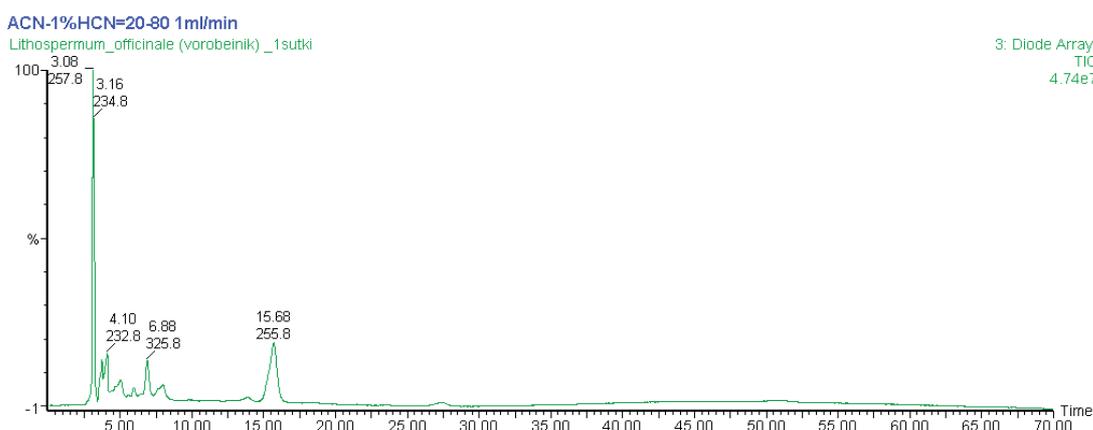


Рисунок 1 – Хроматограмма экстракта флавоноидов цмина песчаного



Хроматограмма экстракта флавоноидов воробейника лекарственного

Ри-  
су-  
нок  
2 –

Таким образом, для дальнейших исследований целесообразно использовать образцы воробейника лекарственного и цмина песчаного, так как именно данные растения содержат необходимый комплекс флавоноидов, обладающий биологической активностью по регенерации нервной ткани.

Для оценки действия флаваноидов на ускорение регенерации нервных тканей, в качестве биологической модели использованы виноградные улитки. Отобраны две группы: контрольная и опытная, по 10 улиток. Опытным животным вводили экстракт флаваноидов в растворителе, контрольным – только растворитель ДМСО. Вводимая доза рассчитывалась из расчета на 1 г массы улитки: средний вес улитки составлял 29 г, таким образом вводимая доза составляла 30 мкл с концентрацией 0.1 мг/мл. Обе группы содержались в одинаковых условиях. Удаление дистальной части глазного щупальца проводилось с использованием скальпеля, в момент полного вытягивания щупальца. По истечению 35 дней было установлено, что у опытных образцов произошла полная регенерация глазного щупальца с восстановлением реакции на раздражители: свет, касание и т. д.

Таким образом, можно сделать вывод о возможном использовании флаваноидов в медицине в качестве средств, ускоряющих регенерацию нервных тканей, и необходимости проведения дальнейших исследований по установлению оптимального набора флаваноидов, их концентрации в фитопрепаратах и способе применения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яковлева, Г.П. Лекарственное сырье животного и растительного происхождения. Фармакогнозия / Г.П. Яковлева. // Спб.: Спецлит, 2006. – 845 с.
2. Тихонов, В.Н. Лекарственные растения, сырье и фитопрепараты: учебное пособие / В.Н. Тихонов, Г.И. Калинин, Е.Н. Сальникова. // Томск: СибГМУ, 2004. – 264 с.
3. Kaempferol attenuates 4-hydroxynonenal-induced apoptosis in PC12 cells by directly inhibiting NADPH oxidase / Y. Jang [et al.] // J. Pharmacol Exp Ther. – 2011.

УДК 628.355

Студ. С. О. Стуканова

Науч. рук. доц. Р. М. Маркевич, аспирант О. С. Дубовик  
(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **МИГРАЦИЯ ФОСФОРА В СИСТЕМЕ АЭРОТЕНК-ВТОРИЧНЫЙ ОТСТОЙНИК**

В настоящее время одной из главных проблем в области очистки сточных вод является удаление биогенных элементов – соединений азота, фосфора, серы, вызывающих эвтрофикацию водных объектов. Фосфор – один из главных биогенных элементов, является основным лимитирующим фактором эвтрофикации природных водоёмов.

В последние годы значительно увеличилась концентрация растворенных фосфатов в бытовых стоках за счет интенсивного развития новых технологий в промышленности и повсеместного применения фосфорсодержащих моющих средств.

Для удаления соединений фосфора используют биологический метод очистки сточных вод. Применение данного метода имеет свои преимущества: экологически безопасный и экономичный метод; не требуется дозирование реагентов для удаления фосфора; не происходит увеличения количества избыточного активного; нет дополнительного количества тяжелых металлов в активном иле.

Однако существует ряд недостатков: невозможность использования данного процесса при низких соотношениях  $BPK_{полн}$  к  $P_{общ}$  в поступающих сточных водах; для повышения эффективности процесса биологического удаления фосфора требуется дозирование дополнительного источника легкоокисляемого органического вещества; в зимнее время увеличивается вероятность и интенсивность процессов пенообразования [1].

В биологических процессах, как на сооружениях биологической очистки, так и в водоемах, принимающих сточные воды, участвуют растворимые биологически усваиваемые формы фосфатов. Минеральный фосфор в растворенном состоянии – это ортофосфорная кислота и ее анионы. Фосфор в бытовых сточных водах – это в основном метаболиты человека – полифосфаты органические.

Биологическая очистка сточных вод от соединений фосфора происходит благодаря его удалению с биомассой избыточного активного ила, в составе которого присутствуют бактерии, способные выделять фосфор в анаэробных условиях и накапливать его в аэробных условиях в виде полифосфатов в гранулах волютина, причем количество аккумулированного фосфора значительно превышает потребности самих бактерий. Таким образом, для реализации процесса биоло-

гического удаления фосфора, первым условием является сочетание анаэробных и аэробных зон в очистных сооружениях [2].

Благоприятные условия для биологического удаления фосфора: полное отсутствие в анаэробной зоне растворенного и химически связанного кислорода; высокое содержание летучих жирных кислот; благоприятное соотношение БПК:Р (30:1).

Целью данной работы являлось определение фосфатаккумулирующей способности активного ила Минской очистной станции (МОС-1 и МОС-2). Объектами исследования послужили циркуляционный активный ил и осветленные сточные воды после первичных отстойников.

Изначально было определено содержание фосфора фосфатного в циркуляционном активном иле, осветлённых сточных водах и иловой смеси. Отмечалось различное содержание фосфора в пробах, отобранных на МОС-1 и МОС-2 (рисунок 1).

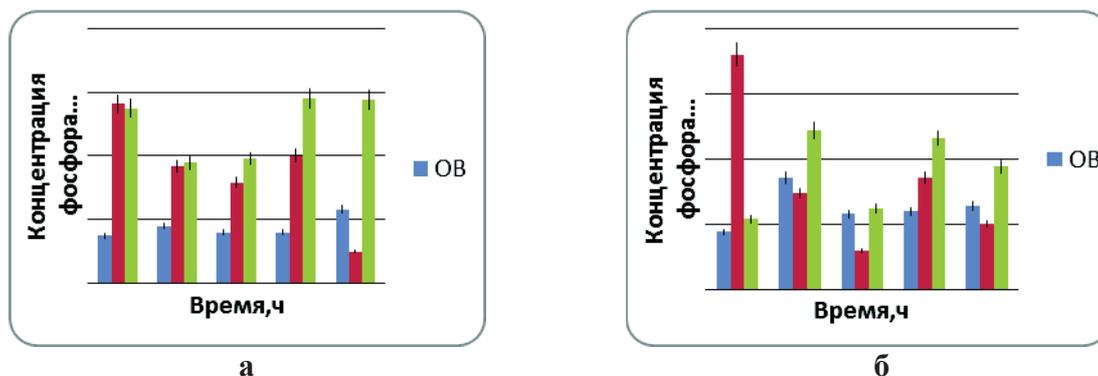


Рисунок 1 – Исходное содержание фосфора в пробах, отобранных на МОС-1 (а) и МОС-2 (б)

Из приведенных графиков видно, что сточные воды на МОС-2 поступают с более низким содержанием фосфатов, вследствие чего микроорганизмы накапливают фосфора меньше и его содержание в циркуляционном активном иле также невелико.

При смешивании циркуляционного активного ила и осветленных сточных вод наблюдалось увеличение содержания фосфатов в смеси. Данный факт можно объяснить тем, что часть фосфатов сорбирована на поверхности хлопка активного ила и смывается в результате смешивания активного ила с осветленными сточными водами.

Для определения способности активного ила выделять фосфор в воду пробы выдерживали в анаэробных условиях. Как видно из приведенных графиков, наиболее активное выделение фосфора наблюдалось в течение 1–1,5 ч. Далее иловая смесь выдерживалась в условиях аэрации. Для чего пробы были помещены на шейкер-инкубатор с частотой 160

мин<sup>-1</sup> и температурой 25°С. На протяжении 1,5 ч фосфаты, содержащиеся в жидкости, накапливались биомассой активного ила (рисунок 2).

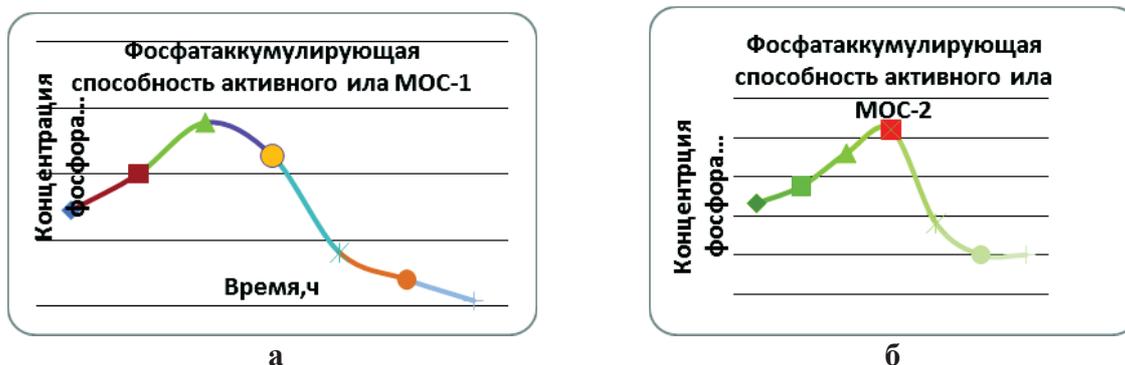


Рисунок 2 – Фосфатаккумуляционная способность активного ила МОС-1 (а) и МОС-2 (б)

Одним из факторов, влияющих на фосфатаккумуляционную способность микроорганизмов активного ила, является наличие легкодоступного органического субстрата. При проведении эксперимента в качестве источника углерода была использована уксусная кислота.

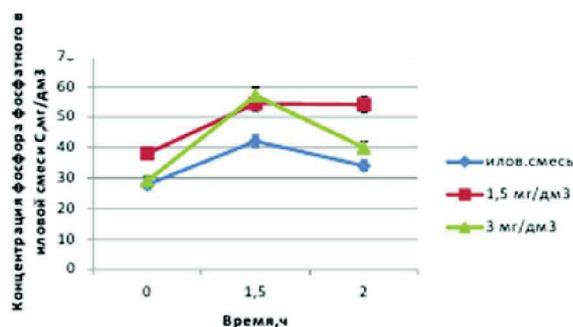


Рисунок 3 – Влияние уксусной кислоты на фосфатаккумуляционную способность активного ила

Из анализа зависимостей следует, что добавление в качестве источника углерода уксусной кислоты существенно активизировало высвобождение фосфора из биомассы активного ила. С увеличением количества легкодоступного субстрата (смесь циркуляционного активного ила и осветленных сточных вод с добавлением уксусной кислоты) процесс высвобождения фосфора ускоряется, максимальная концентрация фосфора фосфатного в жидкой фазе достигается спустя 1,5 ч.

Таким образом, из полученных данных следует, что фосфатаккумуляционные способности активного ила МОС-1 и МОС-2 сопоставимы. Часть фосфора, накопленного циркуляционным активным илом, находится внутри клеток, а часть сорбирована на поверхности хлопка. Добавление уксусной кислоты стимулирует выделение фос-

фора биомассой активного ила в окружающую среду. Спустя определенное время (0,5–1,5 ч) выдерживания иловой смеси без аэрации с целью высвобождения фосфора в окружающую среду и достижения определенного максимума, наблюдается его поглощение.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Архитектура водных технологий. Профессиональные решения. Выпуск 4. Проектирование сооружений очистки сточных вод. Способы удаления фосфора из сточных вод. Расчеты. Режим доступа: <http://www.watertec.ru> – Дата доступа: 22.04.2017.

2. Совершенствование биотехнологий удаления азота и фосфора из городских сточных вод. / Р.М. Маркевич [и др.] // Труды БГТУ. Серия 4: Химия и технология органических веществ и биотехнология. – Минск, 2016. – №4. – с. 232-238.

УДК 628.355

Студ. Т. С. Хильченко

Науч. рук. доц. Р. М. Маркевич, инж. О. В. Нестер  
(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

#### **УСЛОВИЯ АГРЕГАЦИИ МИКРООРГАНИЗМОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД**

Биологическая очистка сточных вод в настоящее время является, практически, единственной универсальной и относительно малозатратной технологией обезвреживания загрязненных вод.

Несмотря на многолетний опыт практического использования систем биологической очистки сточных вод, повышение эффективности технологии очистки загрязненных вод является в настоящее время областью широких исследований. Среди приоритетных проблем технологии очистки сточных вод – высокая энергоемкость процессов, необходимость утилизации больших масс избыточного активного ила, трудно решаемые проблемы удаления биогенных элементов, высокая чувствительность процесса к неблагоприятным внешним факторам.

Одним из перспективных направлений повышения эффективности биологической очистки сточных вод является использование гранулированного активного ила, основными преимуществами которого являются улучшение седиментационных свойств, снижение прироста, уменьшения вспухаемости и пенообразующей способности, повышение окислительной способности и др. [1-4].

Целью исследований является выявление факторов, способствующих формированию гранул и биопленок активного ила в условиях аэрации. Объектами исследования являлись циркуляционный ак-

тивный ил городских очистных сооружений, сточные воды молочного производства и различные носители (керамзит, полипропилен, полиэтилен, кварцевый песок, кинетический песок).

Иловую смесь готовили, смешивая 30 мл циркуляционного активного ила и 70 мл сточных вод, и инкубировали её в конических колбах ёмкостью 250 мл. При пересевах культуры активного ила содержимое конической колбы количественно переносили в мерный цилиндр на 100 мл, смесь отстаивалась в течение 7 мин, сливали 70 мл надосадочной жидкости, и доводили уровень сточными водами молочного производства с откорректированным значением рН 7.

Целью первого этапа было формирование гранул активного ила в лабораторных условиях.

Гранулы аэробного ила формировались при аэрации на шейкере при рабочей частоте 140 мин<sup>-1</sup>, температуре 25°C, в циклическом отъёмно-доливном режиме. Было выделено две экспериментальные группы с различным режимом пересева:

– первая группа (колба №1, колба №2) пересев осуществлялся 1 раз в 7 сут;

– вторая группа (колба №3, колба №4, колба №5 и колба №6) пересев осуществлялся 1 раз в 10 сут.

На втором этапе эксперимента цель работы заключается в формировании гранул активного ила и биопленок на носителе.

Культивирование осуществляется так же в отъёмно-доливном режиме, на шейкере при рабочей частоте 130 мин<sup>-1</sup>, температуре 25°C. Пересев осуществляется 1 раз в 10 сут.

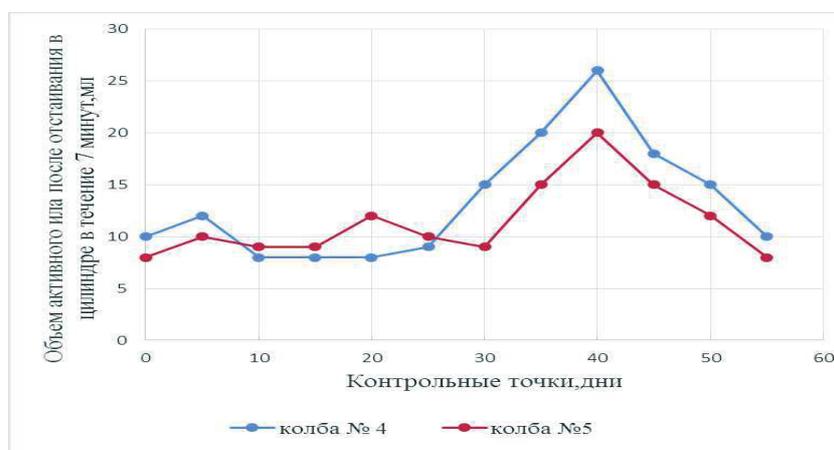
Основным отличием данного этапа является добавление различных материалов, способных послужить центрами образования гранул и носителями для образования биопленок. В зависимости от материалов колбы условно были поделены на две группы:

– в первой группе из 6 колб, планируется получение гранул активного ила. Она включает в себя колбы с кварцевым песком, колбы с кинетическим песком (98% диоксид кремния, 2% полидиметилсилоксан) и колбы без добавления носителя. Основные требования, предъявляемые к данным материалам: дисперсность, обеспечивающая возможность поддержания материала во взвешенном состоянии, доступность и стоимость материала;

– вторая группа колб предназначена для получения биопленок и включает в себя 2 колбы с гранулами полипропилена, 2 колбы с гранулами полиэтилена и 1 колбу с керамзитом. Основные параметры данных материалов: развитая поверхность, возможность поддержания во взвешенном состоянии, доступность и стоимость.

Первая группа колб культивировалась в выбранном режиме 20 сут, что не привело к образованию гранул. Для провоцирования формирования гранул были выбраны два стрессовых фактора: добавление ионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и снижение pH до значения 5,0.

На первом этапе эксперимента объем иловой смеси после 7-минутного отстаивания в первые 10 сут инкубирования несколько уменьшался, до 25–30 сут инкубирования оставался постоянным, далее отмечено увеличение объема инкубируемой иловой смеси. Формирование гранул в колбе № 4 и № 5 сопровождалось увеличением объема активного ила, отстаиваемого в цилиндре в течение 7 минут, после чего, по мере образования гранул, отмечена тенденция к существенному улучшению седиментационных свойств активного ила (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Динамика изменения седиментационной способности активного ила**

После 20 сут были изменены условия инкубирования: рабочая частота шейкера снижена со 140 до 100 мин<sup>-1</sup>. В результате были сформированы аэробные гранулы активного ила, не обладающие механической устойчивостью. В дальнейшем культивирование осуществлялось с чередованием различных режимов работы шейкера (100 и 140 мин<sup>-1</sup>). Для колбы № 5 была снижена нагрузка по загрязнению (после 7-минутного отстаивания отбиралось 35 мл надильной жидкости вместо 70, и объем доводился до 100 мл сточными водами молочного производства) и изменен режим пересевов один раз в 7 сут, вместо 1 раза в 10 сут. Кроме того, создавались стрессовые условия для активного ила добавлением 2 н серной кислоты до значения pH 4,5.

В течение 7-10 сут наблюдалась тенденция к выравниванию pH до значений 6,5–7,0. В результате в колбах №4 и 5 получены механически устойчивые гранулы с развитым биоценозом.

На втором этапе эксперимента в колбах, в которые были добавлены ионы кальция, изменений не зафиксировано, а в колбах с кварцевым и кинетическим песком, в которых было снижено значение рН, наблюдается выделение большого количества полисахаридов, что привело к формированию единой биомассы гелеобразной консистенции (рисунок 2).



Рисунок 2 – Колба с кварцевым песком после подкисления

Вторая группа колб отличается активным приростом биомассы и ухудшением седиментационных свойств. Биообрастания материала после месяца культивирования не отмечено.

На данном этапе, можно говорить о том, что влияние различных стрессовых факторов на биоценоз активного ила способствует формированию таких клеточных агрегатов, как биогранулы и биопленки. Наиболее эффективными являются: снижение рН до значения 5,0, регулирование нагрузки по загрязнениям за счет смены режимов пересева, а также чередование различных условий аэрации во время культивирования активного ила.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сироткин А.С. Агрегация микроорганизмов: флокулы, биопленки, микробные гранулы / А.С. Сироткин, Г.И. Шагинурова, К.Г. Ипполитов // Казань: Издательство «Фен» АН РТ, 2007. – С. 160.
2. Голубовская Э.К. Биологические основы очистки воды. Учебное пособие / Э.К. Голубовская // М.: Высшая школа, 1978 – С. 268.
3. Хохлачев Н.С. Исследование грануляции активного ила при воздействии агентов стресса в отъемно-доливном процессе аэробной биологической очистки / Н.С. Хохлачев, С.В. Калёнов, О.С. Занина, А.Е. Кузнецов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук – 2012 – № 5(3) – С. 853–856.
4. Аэробная биологическая очистка в условиях гранулообразования активного ила. Гранулообразование активного ила в условиях контролируемого оксидативного стресса / Н.С. Хохлачев [и др.] // Вода. Химия и экология. – 2013. – № 8. – С. 31–42.

УДК 615.453.6

Студ. А. А. Мисюля

Науч. рук. доц. О. В. Остроух

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТВЕРДЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ

Нестероидные противовоспалительные препараты являются наиболее широко используемым в клинической практике классом лекарственных средств. Одним из представителей данного класса лекарственных средств являются таблетки «Ибуфлекс, 400 мг», содержащие в качестве действующего вещества производное пропионовой кислоты – ибупрофен [1].

Чистая субстанция «Ибупрофен» хорошо таблетруется с получением белых глянцевых таблеток диаметром 10 мм, которые, тем не менее, не соответствуют некоторым показателям качества (таблица 1).

**Таблица 1 – Контролируемые показатели**

<i>Таблеточная смесь</i>	
Сыпучесть, г/с	не сыплется
Насыпная плотность, г/мл:	
- до уплотнения	0,88
- после уплотнения	0,64
<i>Спрессованная таблетка</i>	
Прочность на истирание	часть таблетки отслаивается
Распадаемость, мин	образец не распадается за 10 мин
Прочность на сжатие, Н:	
- минимальная	92
- максимальная	71
- средняя	77,6

Целью проводимых исследований являлось изучение возможности улучшения данных показателей путем варьирования различных параметров.

**Прочность на истирание.** Для повышения прессуемости и получения более прочных таблеток было принято решение использовать в качестве связующего различные вещества (МКЦ, сорбитол, кристаллическая лактоза для прямого прессования) в количестве 30 % от первоначальной массы таблетки, которое составило 120 мг [2], с определением в каждом случае необходимых характеристик.

Из представленных в таблице 2 данных следует, что сорбитол и лактоза для прямого прессования не обеспечивают достаточной прочности таблетки.

**Таблица 2 – Контролируемые показатели (добавление связующего)**

Показатели	30 % МКЦ	30 % сорбитола	30 % лактозы
<i>Таблеточная смесь</i>			
Сыпучесть, г/с	не сыплется	не сыплется	не сыплется
Насыпная плотность, г/мл:			
- до уплотнения	0,88	0,82	0,82
- после уплотнения	0,64	0,58	0,58
<i>Спрессованная таблетка</i>			
Прочность на истирание	сколы по краям таблетки	часть таблетки отслаивается	часть таблетки отслаивается
Распадаемость, мин	образец не распадается за 10 мин	образец не распадается за 10 мин	образец не распадается за 10 мин
Прочность на сжатие, Н			
- минимальная	107	64	52
- максимальная	124	103	93
- средняя	116,2	90,8	75

Лучшие результаты показывает МКЦ, однако в этом случае наблюдаются сколы на таблетках, что приводит к потере массы, превышающей допустимую норму. Увеличение количества МКЦ до 70 % (280 мг связующего) привело к необходимости использования пресс-инструмента с увеличенным диаметром отверстия матрицы (13 мм), что является нецелесообразным.

Таблетки, изготовленные из смеси, содержащей 50 % МКЦ (200 мг), успешно прошли испытание на истирание, поэтому в дальнейшем использовали именно такое количество связующего.

**Сыпучесть.** В предыдущих экспериментах все представленные таблеточные смеси не обладали необходимой сыпучестью. Введение до 1 % аэросила улучшает сыпучесть порошков и снижает их гигроскопичность [2]. Данные таблицы 3 подтверждают целесообразность использования аэросила. При этом ухудшения показателя прочности не происходит.

**Распадаемость.** Для улучшения этого параметра использовали кроскармеллозу натрия (наиболее экономически выгодный дезинтегрант – Vivasol GF). Данного разрыхлителя добавляют в таблетку не более 10 % [3].

Из данных таблицы 4 следует, что количество дезинтегранта, превышающее 5 %, не приводит к улучшению результата.

**Таблица 3 – Контролируемые показатели (добавление аэросила)**

Показатели	Без аэросила	0,3 % аэросила (1,2 мг)
<i>Таблеточная смесь</i>		
Сыпучесть, г/с	не сыплется	2
Насыпная плотность, г/мл: - до уплотнения - после уплотнения	1,04 0,64	0,92 0,68
<i>Спрессованная таблетка</i>		
Прочность на истирание	сколов и трещин не наблюдается	сколов и трещин не наблюдается
Распадаемость, мин	образец не распадается за 10 мин	образец не распадается за 10 мин
Прочность на сжатие, Н - минимальная - максимальная - средняя	149 182 165,6	153 186 174

**Таблица 4 – Контролируемые показатели (добавление дезинтегранта)**

Показатели	2 % Vivasol GF*	5 % Vivasol GF*	10 % Vivasol GF*
<i>Таблеточная смесь</i>			
Сыпучесть, г/с	2	2	2
Насыпная плотность, г/мл: - до уплотнения - после уплотнения	1 0,72	1 0,68	1 0,64
<i>Спрессованная таблетка</i>			
Прочность на истирание	сколов и трещин не наблюдается	сколов и трещин не наблюдается	сколов и трещин не наблюдается
Распадаемость, мин	образец не распадается за 10 мин	4	4
Прочность на сжатие, Н - минимальная - максимальная - средняя	172 216 191,6	172 205 191,8	166 199 181
Примечание «*» – процентное количество дезинтегранта рассчитано относительно массы действующего вещества			

При производстве таблеток для предотвращения прилипания таблетированной массы к пуансонам и облегчения выталкивания таблеток из матрицы в смесь вводятся смазывающие вещества в количестве

1-3 % от массы таблетки [2]. Положительный результат был обеспечен минимальным количеством лубрикантов – талька и стеарата магния.

На рисунке представлен окончательный состав таблеточной смеси с корректировками, учитывающими перерасчет на массу таблетки 630 мг.

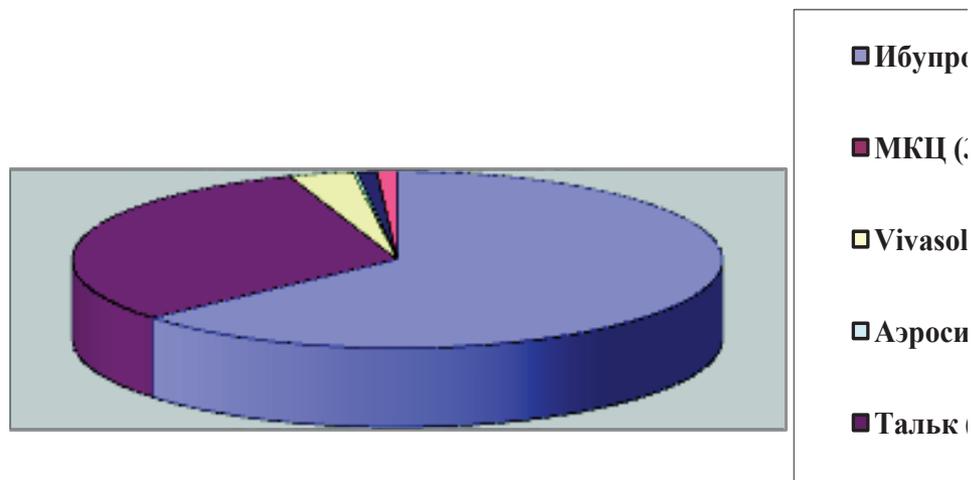


Рисунок – Состав для производственного таблетирования

Результаты проведенных исследований показали, что путем изменения компонентного состава вспомогательных веществ таблеточной смеси можно добиться улучшения определенных показателей.

Такая смесь может подвергаться таблетированию путем прямого прессования – без осуществления предварительного гранулирования, что упрощает, удешевляет и уменьшает продолжительность технологического процесса производства таблеток в целом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Русский медицинский журнал [Электронный ресурс] /Применение нестероидных противовоспалительных препаратов – Москва, 2012. – Режим доступа: [http://www.rmj.ru/articles/revmatologiya/Primenenie\\_nesteroidnyh\\_protivovospalitelnyh\\_preparatov\\_Klinicheskie\\_rekomendacii/#ixzz4dxtSlfNt](http://www.rmj.ru/articles/revmatologiya/Primenenie_nesteroidnyh_protivovospalitelnyh_preparatov_Klinicheskie_rekomendacii/#ixzz4dxtSlfNt). – Дата доступа: 05.03.2017.
2. Фармацевтическая технология: технология лекарственных форм: учебник для студ. сред. проф. учебн. заведений / И. И. Краснюк, Г. В. Михайлова, Е. Т. Чижова / под ред. Краснюка И. И., Михайловой Г. В. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 464 с.
3. Технология лекарств промышленного производства: учебник для студ. высш. учеб. завед.: перевод с укр.: в 2 ч. Ч.1; перевод с укр. яз. / В. И. Чуешов [и др.] / под ред. Чуешова В. И. – Винница: Нова Книга, 2014. – 696 с.

УДК 57.083.3

Магистрант Е. В. Плаксицкая

Науч. рук. доц. О. В. Остроух

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## ПРОИЗВОДСТВО НАБОРОВ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ РАДИОАКТИВНЫХ МОНОКЛОНАЛЬНЫХ АНТИТЕЛ

На сегодняшний день разработано большое количество различных диагностических методов исследования, которые крайне важны для количественного определения биологически активных веществ в биологических жидкостях. Однако ни один из этих методов не превосходит по чувствительности, специфичности, точности и воспроизводимости методы РИА (радиоиммунологический) и ИРМА (иммунорадиометрический) анализов.

Диагностический набор на основе радиоактивных моноклональных антител предназначен для количественного определения антигена в сыворотке или плазме крови человека.

Антитела – белковые соединения плазмы крови, образующиеся в ответ на введение антигенов в организм человека [1]. Общая структура антител представлена на рисунке 1.

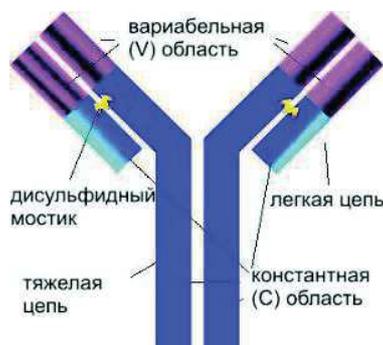


Рисунок 1 – Структура антител

Антиген – любое вещество, которое организм рассматривает как потенциально опасное и против которого организм обычно начинает вырабатывать собственные антитела.

Главными компонентами диагностического набора являются:

- 1) радиоактивомеченные моноклональные антитела;
- 2) калибровочные пробы и контрольные сыворотки;
- 3) твердофазное покрытие.

Нанесение твердофазного покрытия – сложный, трудоемкий и очень дорогостоящий процесс. Общая схема твердофазного покрытия представлена на рисунке 2.

В настоящее время нанесение твердофазного покрытия осуществляется в 5 стадий:

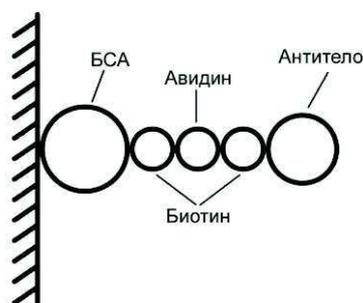


Рисунок 2 – Общая схема твердофазного покрытия

- 1) нанесение биотинилированного бычьего сывороточного альбумина (БСА) на поверхность пластмассовой пробирки;
- 2) нанесение авидина;
- 3) нанесение биотинилированных моноклональных антител;
- 4) нанесение постпокрытия;
- 5) аспирация и сушка.

Биотин – водорастворимый витамин группы В, структурная формула которого представлена на рисунке 3.

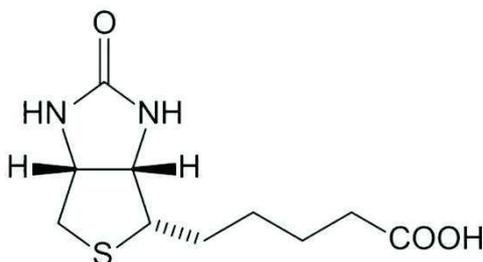


Рисунок 3 – Структурная формула биотина

Было доказано, что предварительная обработка антител заметно улучшает его связывание на пластмассовой поверхности. Задачей исследования является проведение экспериментальных работ по модификации конфигурации антитела путем кислотной обработки с участием HCl-глицин. Данная работа проводится для определения возможности уменьшения таким способом количества стадий изготовления твердофазного покрытия, количества используемых моноклональных антител, а, следовательно, и уменьшения себестоимости данного процесса.

Антитела в принципе обладают гидрофобными свойствами и поэтому хорошо связываются с пластиком. Некоторые белки сильно гликозилированы, и это дает поверхности высокую степень полярности. Предварительная обработка белков в условиях, характеризующихся

низким значением величины рН (рН 2-3), может увеличить гидрофобность, предположительно путем изменения конформации, в результате чего больше гидрофобных участков становятся доступными [2].

Процесс развития твердой фазы проходит в 2 этапа:

- 1) оптимизация параметров покрытия:
  - а) исследование антител;
  - б) исследование процесса активации антител перед покрытием;
  - в) исследование покрывающего буфера: рН, молярность, ионная сила;
  - г) концентрация антител в покрывающем растворе;
  - д) кинетика покрытия;
  - е) температура обработки;
- 2) оптимизация параметров постпокрытия:
  - а) добавление БСА;
  - б) ввод защитных добавок.

Основные параметры, которые будут варьироваться при проведении эксперимента по модификации конфигурации антитела путем кислотной обработки:

- 1) рН активирующего раствора: 2,0; 2,5; 3,0;
- 2) молярность буферного раствора HCl-глицин: 0,1 М и 1 М;
- 3) концентрация антител в активирующем растворе (мкг/мл): 100; 200; 500; 1000;
- 4) время активации антител (мин): 10; 20; 30.

При получении положительного результата появится возможность отказаться от такого дорогостоящего компонента, как авидин и внедрить данную технологию изготовления твердофазного покрытия в производство.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Википедия – свободная энциклопедия [Электронный ресурс]. – 2017. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D1%82%D0%B8%D1%82%D0%B5%D0%BB%D0%B0>. – Дата доступа: 14.04.2017.
2. Wild, D.G. The Immunoassay Handbook / D.G. Wild. – USA: Elsevier Ltd, 2013. – 288 p.

УДК 613.24 + 637.04

Студ. Д. А. Алейникова

Науч. рук. ассист. И. А. Ровенская

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **АССОРТИМЕНТ МОЛОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ ДЛЯ ГЕРОДИЕТИЧЕСКОГО ПИТАНИЯ, ПРЕДСТАВЛЕННЫЙ НА РЫНКЕ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

В мире каждую секунду 2 человека отмечают свое 60-летие. В Республике Беларусь количество пожилых людей за последние 10 лет выросло на 190,1 тыс. человек (что составляет 10,8 %). На начало 2016 года в стране проживало 1955,5 тыс. пожилых людей, а это каждый 5-й житель [1].

Для снижения риска различных заболеваний, сохранения и улучшения состояния здоровья людям пожилого и старческого возраста необходимо увеличить потребление специальных сбалансированных продуктов, учитывающих особенности возрастных изменений организма.

Геродиетические продукты питания – это продукты питания, предназначенные для стареющего организма и способствующие задержке процессов старения.

Основными направлениями коррекции продуктов питания для пожилых людей являются:

- ограничение энергетической ценности пищевого рациона;
- оптимизация соотношения растительных и животных жиров;
- ограничение потребления соли и простых углеводов;
- обогащение рациона витаминами и минеральными веществами.

Учесть все эти требования за счет природных компонентов пищи – достаточно трудная задача. Поэтому решение этой проблемы можно осуществить за счет модификации естественных компонентов пищи или коррекции состава продуктов путем обогащения макро-, микронутриентами, биологически активными компонентами.

Целью работы являлся анализ ассортимента молочной продукции, представленного на рынке Республики Беларусь, пригодного для функционального питания лиц пожилого возраста.

С возрастом у пожилых людей часто развивается лактазная недостаточность, приводящая к непереносимости молока – ценнейшего источника кальция, так необходимого для людей старше 50 лет. Молочной промышленностью РБ выпускается безлактозное молоко трех торговых марок: «Минская марка», «Савушкин продукт» и «Complimilk». Причем два из трех предложенных продуктов являются высокожирными, что не очень полезно для пожилых людей.

В настоящее время широко распространены кисломолочные продукты, обогащенные пробиотиками (бифидо- и лактобактериями). Это кефиры или йогурты «Активил», «Бифибакт», «Бифитат», «Био-йогурт» и др. Эти продукты в большей степени ориентированы на детский возраст и молодых людей. Только отдельные продукты, содержащие зерновые наполнители или продукты с пониженным содержанием молочного жира и сахара можно рекомендовать для геродиетического питания.

Согласно проведенным научным исследованиям по проблеме геродиетического питания [2] очень важно соотношение казеина к сывороточным белкам в продуктах питания. Оптимальным считается соотношение от 60÷40 до 65÷35. Таким требованиям соответствуют белковые продукты типа «Рикотта», которые совсем недавно стали производить некоторые предприятия республики.

Молочные продукты с повышенным содержанием витаминов, растительных волокон и растительных жиров также почти отсутствуют. Так, например, Волковысское ОАО «Беллакт» производит творог с инулином, а ОАО «Минский молочный завод» йогурт с инулином, но эти продукты содержат сахаросодержащие наполнители и не могут быть использованы для питания пожилых людей, часто страдающих диабетом. Витаминсодержащие молочные продукты, также часто используют для производства продуктов для детского питания – детские молочные смеси, молоко, йогурты. Однако пищевые потребности детей и пожилых людей отличаются.

Таким образом, необходимо расширение ассортимента молочных продуктов на рынке Республики Беларусь с разработкой функциональных продуктов питания геродиетической направленности. Это откроет возможности оптимизации питания пожилых людей, повысит качество их жизни, и в целом приостановит развитие преждевременного старения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пожилых людей в Беларуси за десять лет стало больше на 10,8 % // БЕЛТА - Новости Беларуси. [Электронный ресурс]. – 1999-2016. – Режим доступа: <http://www.belta.by/socium/view/pozhilyh-ljudejv-belarusi-za-desjat-let-stalo-bolshe-na-108-212112/>. – Дата доступа: 13.04.2017.

2. Функциональные пищевые продукты геродиетического назначения. / З.А. Дзахмишева [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 9. – С. 2048-2051.

УДК 674.032.462.22

Учащ. А. А. Бачило

(ГУО «Средняя школа № 118» г. Минска, 8 класс)

Науч. рук.: учитель Т. А. Гуцева (ГУО «Средняя школа № 118» г. Минска);

доц. Е. А. Флюрик (кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИНКГО БИЛОБА В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА БАВ**

**Введение.** Гинкго двулопастный (*Ginkgo biloba*) – это реликтовое растение, последнее из древних пород деревьев, сохранившихся до нашего времени. Кроме того, это древнейшее лекарственное растение на планете, чьи удивительные свойства использовались еще в традиционной китайской и японской медицине. В современной медицинской практике широко используются средства на основе экстракта листьев растения. Препараты на его основе («Гинкго 100» Украина, «Мемоплант» Германия, «Билобил» Словения и др.) – одни из самых востребованных, поскольку обладают целым рядом положительных эффектов.

Целью работы являлось определение качественного состава биологически активных веществ (БАВ) листьев гинкго билоба для использования в качестве сырья при создании новых лекарственных препаратов.

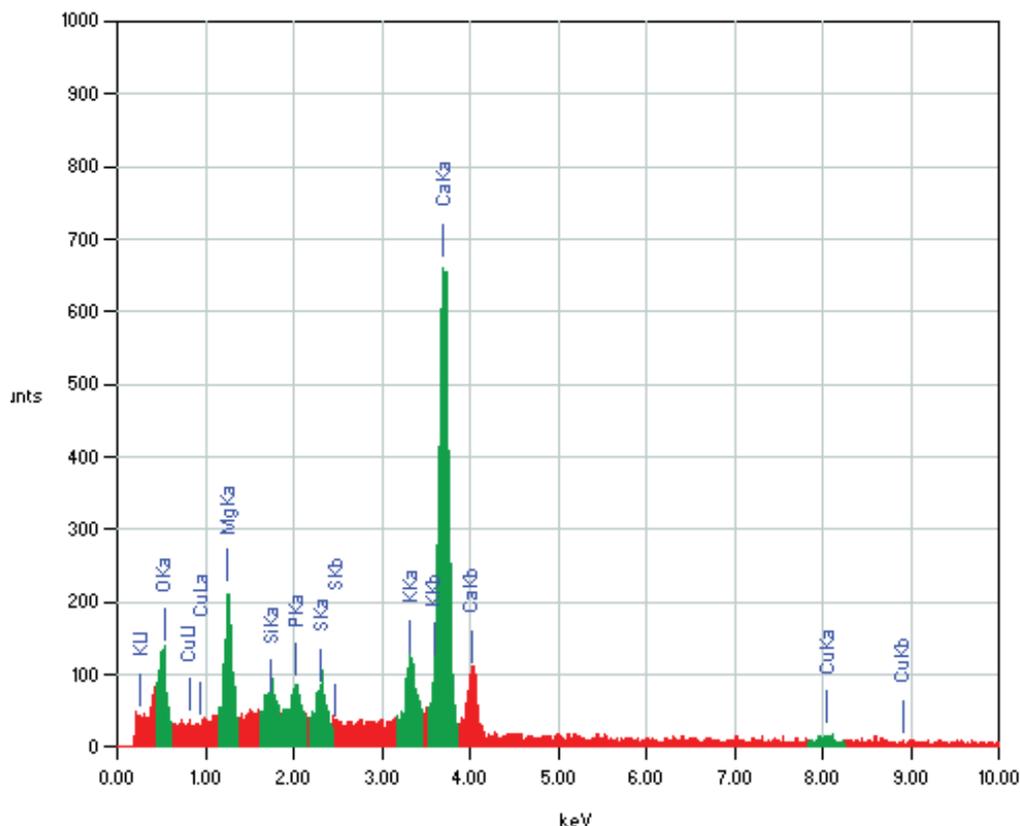
Объект исследования – листья гинкго билоба, собранные в ноябре 2016 г.

**Основная часть.** Широкое применение гинкго билоба получил, как было отмечено выше, благодаря своему уникальному составу. Специфические вещества, найденные в них, получили соответствующие название – гинкголиды и билобалиды. Ни одно другое из известных науке растений не содержит этих веществ. В экстракте гинкго содержатся активные вещества различных групп: биофлавоноиды, флавоноидные гликозиды (кверцетин, кемпферол, изорамнетин), терпеновые трилактоны, алкалоиды, органические кислоты и проантоцианидины. Кроме того, в растительном сырье есть такие микро- и макроэлементы, как калий, кальций, магний, фосфор, железо, титан, медь, марганец и селен, а также фитостерин, аспарагин, маргенин. В общей сложности растительный экстракт, приготовленный с соблюдением технологии, содержит более 40 активных ингредиентов, оказывающих комплексное воздействие [1].

**Результаты и их обсуждение.** В соответствии с ГОСТ 24027.2-80 «Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного

масла» были определены влажность и содержание золы в исследуемых растительных образцах. Было установлено, что влажность листьев составляет  $(7,38 \pm 0,37) \%$ , содержание золы в них  $(14,55 \pm 0,80) \%$ .

В полученной золе был определен микроэлементный состав методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (JEOL, Япония). Результаты представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Диаграмма распределение элементов в золе листьев**

Как видно из диаграммы листья богаты кальцием, магнием, калием, присутствуют ионы меди, серы, фосфора, кремния.

Далее с использованием светового цифрового микроскопа (Altamі, Россия) (с кратностью увеличения  $\times 10$ ;  $\times 100$ ;  $\times 400$ ) исследовали анатомо-морфологическое строение изучаемого сырья. Пример, полученных фотографий представлен на рисунке 2.

Также был выполнен морфологический анализ по определению асимметрии листовых пластинок. Полученные результаты приведены в таблице.

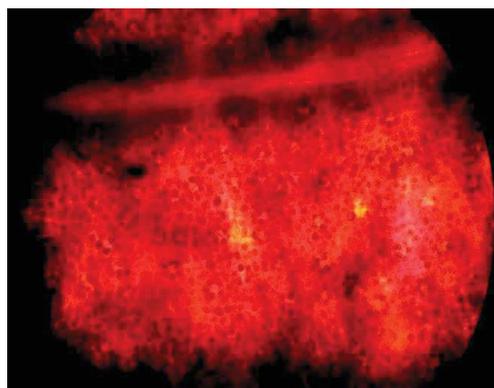


Рисунок 2 – Пример фотографии листьев гинкго билоба (× 10)

Таблица – Результаты определения величины асимметрии листа

Ширина листа			Угол			Величина асимметрии
<i>формула для расчета</i>						
$ L-R $	$L+R$	$ L-R /L+R$	$ L-R $	$L+R$	$ L-R /L+R$	
4841	56	0,086	4,986	94,174	0,053	0,071

Значения показателя асимметрии соответствует пятому баллу, что говорит о сильном изменении листовой пластинки под действие условий произрастания и о возможности использования растения в качестве индикатора среды.

**Заключение.** Гинкго билоба благодаря своему уникальному составу является перспективным растением для использования в качестве источника БАД.

В настоящее время получен экстракт листьев гинкго билоба и наша дальнейшая работа будет направлена на детальное изучение качественного и количественного состава БАВ экстракта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Растительный экстракт гинкго билоба: возможности использования в медицинской практике [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: [http://health-ua.com/pics/pdf/ZU\\_2013\\_03/35.pdf](http://health-ua.com/pics/pdf/ZU_2013_03/35.pdf). – Дата доступа: 13.02.2017.

УДК 579.66

Студ. П. В. Вентис

Науч. рук. ассист. Е. Ф. Чернявская

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ДЕРЕВОРАЗРУШАЮЩИХ ГРИБОВ**

Древесина до сих пор является самым распространенным строительным материалом в силу своей доступности, разнообразия пород, дешевизны и удобства обработки. Однако у древесины есть один недостаток – без надлежащей защиты от различных воздействий она очень быстро теряет свои прочностные и декоративные свойства.

Грибы являются одним из самых распространенных биоповреждающих факторов древесины, так как споры грибов находятся в окружающей среде в бесчисленном множестве и легко перемещаются.

Поражение грибами может произойти как на растущем дереве, так и на уже срубленной, эксплуатируемой или хранящейся древесине. Благоприятная среда для возникновения и развития грибов – температура воздуха в диапазоне 5 – 30 °С при относительной влажности воздуха 25% и плохой вентиляции [1].

Внешний вид грибов весьма разнообразен. Это может быть плесень любого цвета, покрывающая слой древесины, а могут быть проникающие в структуру материала клетки, разрушающие и окрашивающие его [2].

В специальной литературе, посвященной вопросам защиты древесины, широко используется далекая от биологической систематики, но удобная с практической точки зрения упрощенная классификация грибов. По степени и преимущественному характеру воздействия на древесину принято условное разделение грибов на плесневые, дереворазрушающие и окрашивающие [3].

Целью данного исследования являлось выделение и характеристика дереворазрушающих грибов. Объектом исследования являются дереворазрушающие грибы, в частности, базидиомицеты.

К дереворазрушающим грибам принято относить грибы, заметно снижающие массу древесины. Дереворазрушающие грибы делят на две основные группы: целлюлозуразрушающие, которые разлагают только целлюлозную часть древесины, и лигнинразрушающие, которые разлагают лигнин [4].

Большинство дереворазрушающих грибов относится к базидиомицетам. Базидиомицеты, с научной точки зрения – это высшие грибы с

многоклеточным мицелием двух различных типов: первичным – гаплоидным (содержащим половинчатый набор хромосом), достаточно слабо развитым и не долгоживущим, и вторичным – диплоидным (с полным набором хромосом). А сам мицелий у базидиомицетов – септированный и каждая его клетка содержит по два гаплоидных ядра [5].

Отбор образцов пораженной древесины производился в различных районах по всей территории страны. Основными местами сбора образцов являлись дачные участки, лесопарковые зоны, лесные массивы, где вероятность обнаружения пораженной древесины была наиболее высокой.

В итоге было отобрано 15 образцов гниющей и поврежденной древесины, из которых производилось выделение чистых культур, предположительно дереворазрушающих грибов. Изображения некоторых образцов приведены на рисунке 1.



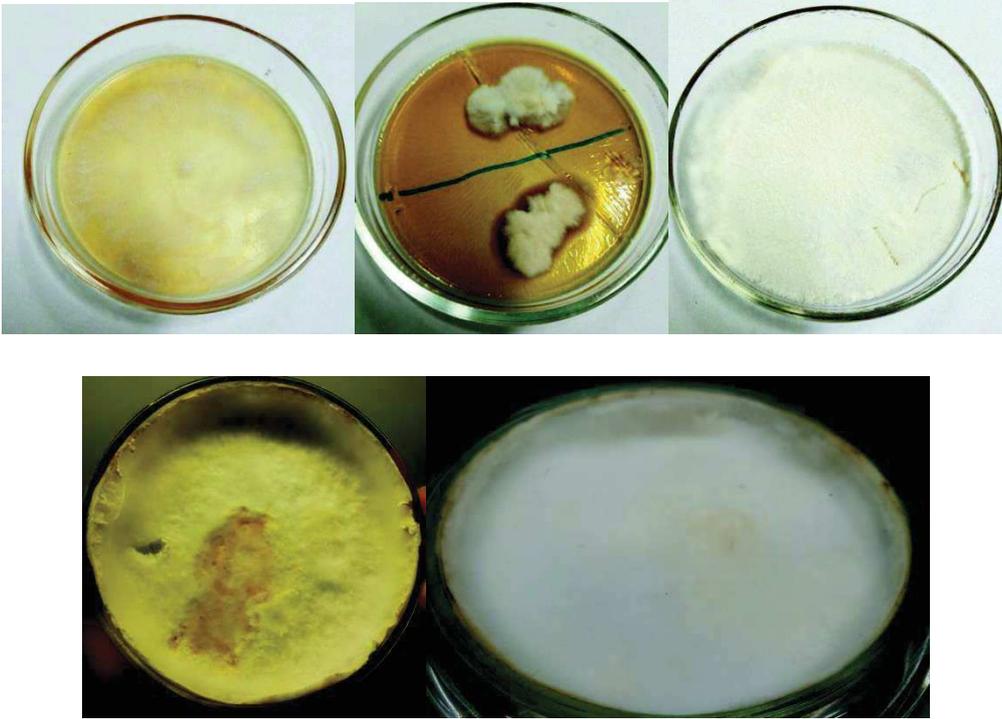
Рисунок 1 – Образцы поврежденной древесины

Для выделения чистой культуры гриба, образец пораженной древесины окунали в 96%-ный раствор этанола. Затем его обжигали в пламени горелки. Далее поверхностные слои срезали и из зоны активного поражения стерильным скальпелем вырезали мелкие части. Полученные фрагменты помещали на питательную среду в чашки Петри. Выбор среды осуществлялся на основе литературных данных и опытным путем. В качестве основных сред были выбраны картофельный агар и сусло – агар. Значительно лучший рост наблюдался на сусло – агаре, поэтому было решено использовать именно его в качестве исходной среды.

Через несколько дней образцы обрастали воздушным мицелием, который с помощью бактериологической петли рассеивали до изолированных колоний на сусло – агаре.

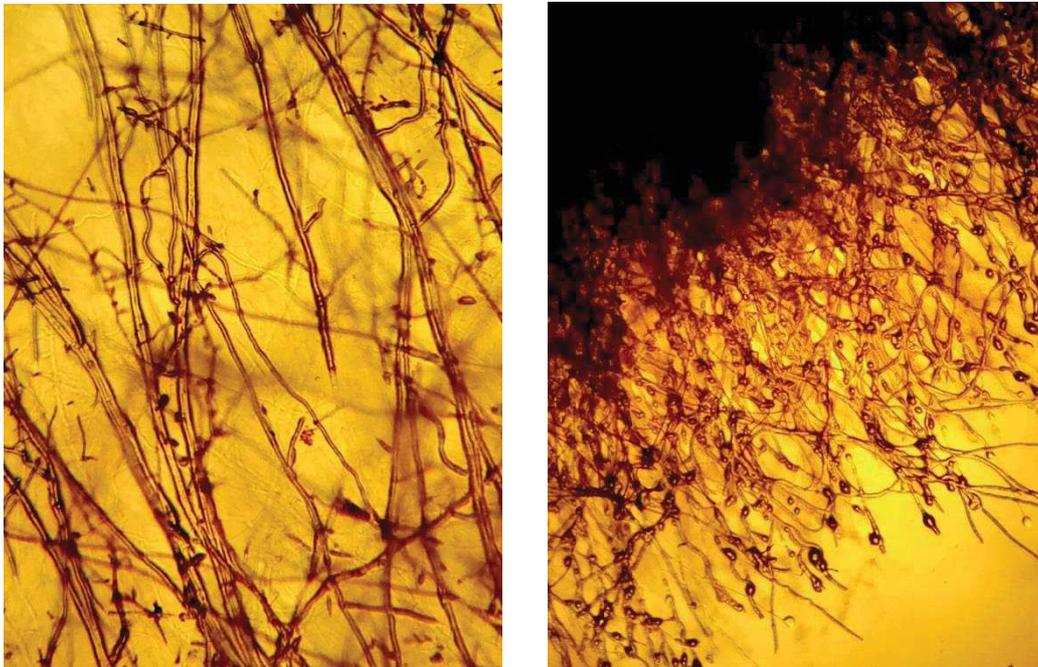
Получение чистых культур происходило путем троекратного пересева изолированных колоний типичной морфологии на новые пи-

тательные среды. В результате пересевов были получены чистые культуры грибов, которые представлены на рисунке 2.

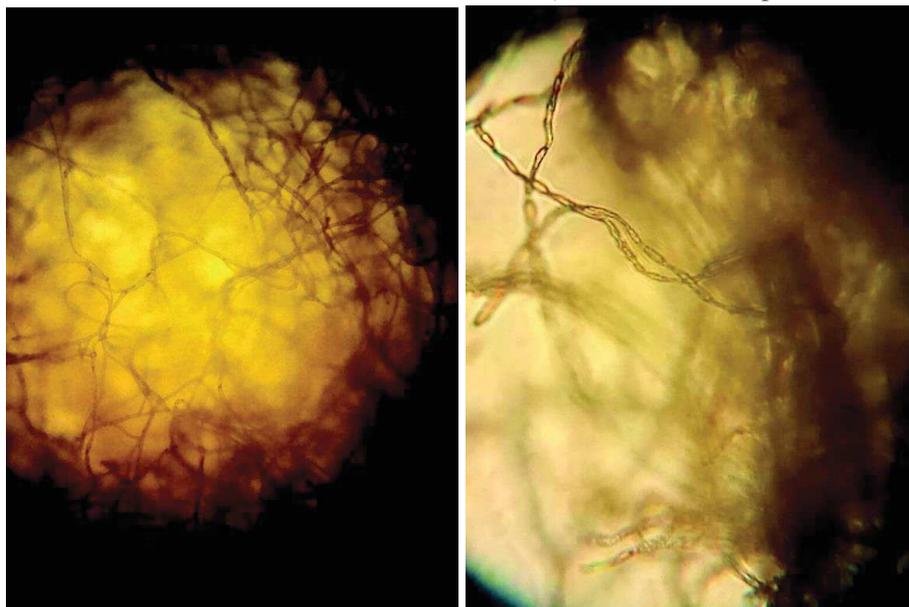


**Рисунок 2 – Выделенные чистые культуры грибов**

Далее проведено микроскопирование выделенных культур грибов. Полученные микрофотографии приведены на рисунках 3, 4.



**Рисунок 3 – Микрофотографии грибов**



**Рисунок 4 – Микрофотографии грибов**

Особенности, выявленные на микрофотографиях, соответствуют признакам, присущим базидиомицетам. Задачей дальнейших исследований является классификация и характеристика выделенных культур грибов, а также проведение испытаний, доказывающих или опровергающих их дереворазрушающую способность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рипачек В. И. Биология дереворазрушающих грибов.: Лесная промышленность, 1967. – 169 с.
2. Сухаревич В.И. и др. Защита от биоповреждений, вызываемых грибами/ В.И. Сухаревич, И.Л. Кузикова, Н.Г. Медведева. – СПб: ЭЛБИ-СПб, 2009. – 207 с.: ил.
3. Болобова А.В., Аскадский А.А., Кондращенко В.И., Рабинович М.Л. Теоретические основы биотехнологии древесных композиций.– Ферменты, модели, процессы. М.: Наука, 2002.– Т. 2 – 343 с.
4. Куликова Н.А., Кляйн О.И., Степанова Е.В., Королёва О.В. Использование базидиальных грибов в технологиях переработки и утилизации техногенных отходов: фундаментальные и прикладные аспекты // Прикладная биохимия и микробиология. – 2011.
5. Бухало А.С., Бабицкая В.Г., Бисько Н.А., Вассер С.П., Дудка И.А., Михайлова О.Б., Негрейко А.М., Поединок Н.Л. Биологические особенности лекарственных макромицетов в культуре // Сборник научных трудов в двух томах. Т. 1 / Под ред. чл.-корр. НАН Украины С.П. Вассера.– Киев: Альтерпресс. – 2011.– 212 с.

УДК 547.333.4

Студ. А.И. Савельев, О.В. Уласень, А. В. Черницкая  
Науч. рук.: зав. каф., доц. С. Г. Михалёнок;  
доц. Н. М. Кузьменок; проф. В. С. Безбородов  
(кафедра органической химии, БГТУ)

## **ПЕРЕАЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛДИМЕТИЛАМИНОВ В ДИАЛКИЛМЕТИЛАМИНЫ ЧЕРЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫЕ АММОНИЙНЫЕ СОЛИ**

Бензалконий галогениды – важный класс катионных поверхностно-активных веществ с широким спектром промышленного применения. Они используются в качестве консервантов для офтальмологических и назальных препаратов и продуктов, в качестве дезинфицирующих средств, антисептиков для медицинского оборудования и др. [1].

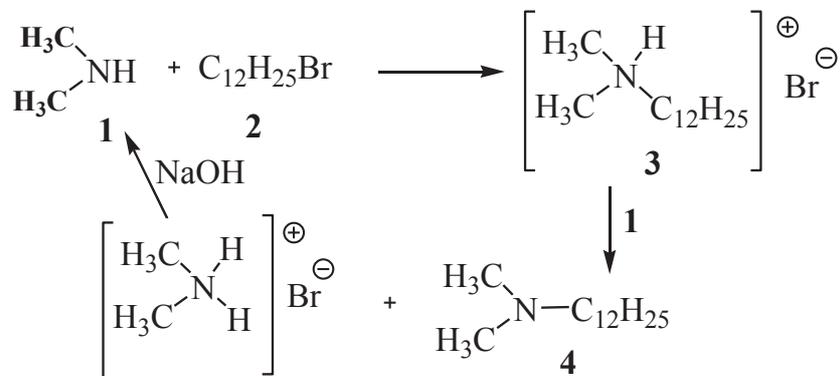
Цель настоящей работы заключалась в синтезе диметилалкиламинов, содержащих длинный углеводородный фрагмент ( $C_{12}$ ,  $C_{16}$ ), для последующего введения в реакции кватернизации при получении дифильных катионных ПАВ. Существует несколько подходов к синтезу диметилалкиламинов, сущность которых сводится или к метилированию высших первичных аминов, или алкилированию диметиламина галоидными алкилами [2]. Последний подход используется для получения третичных аминов достаточно высокой степени чистоты. В литературе представлено несколько методик синтеза диметилдодециламина алкилированием диметиламина додецилбромидом в различных растворителях (абсолютный этанол, сухой ацетон, двухфазные смеси) [3, 4]. Осуществление реакции в водно-бензольной системе показалось нам предпочтительным в связи с исключением необходимости получения растворов диметиламина в органическом растворителе.

Однако оказалось, что двухфазная методика алкилирования диметиламина высшими алкилгалогенидами (додецил- и цетилбромидами) осложняется обстоятельствами, не указанными в ее описании:

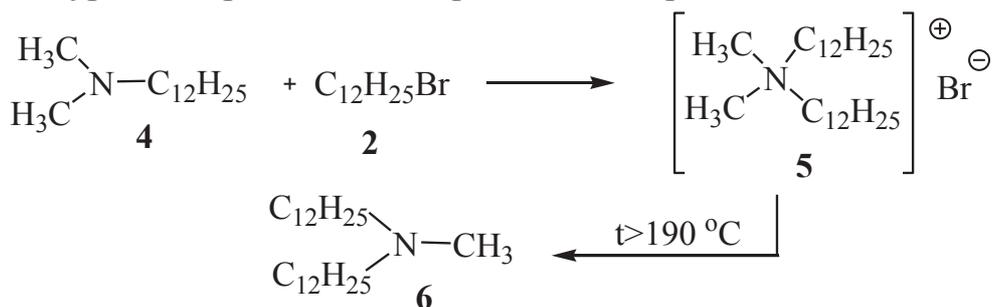
- образованием устойчивой эмульсии при промывке органической фазы в процессе выделения третичных аминов;
- образованием продуктов переалкилирования типа диалкилметиламина, которые отделяются в процессе перегонки в виде высококипящей фракции, что снижает выход целевого амина.

Реакция газообразного диметиламина, хорошо растворяющегося в полярных протонных растворителях типа вода, спирт, с первичными высшими галоидными алкилами, плохо растворимыми в подобных растворителях, протекает, как известно, по механизму  $S_N2$ , реализации

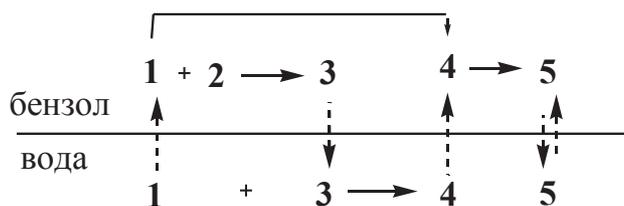
которого благоприятствует использование апротонных растворителей. Этим обусловлен выбор бензола как реакционной среды, в которой хорошо растворяются додецил- и цетилбромиды и диметиламин. Реакция диметиламина **1** с додецилбромидом **2** протекала в водно-бензольной смеси согласно схеме:



Образующийся диметилдодециламин из водной фазы экстрагируется в органическую, где при избытке галоидного алкила имеет место конкурентная реакция повторного алкилирования амина **4**:



Фазовые переходы реагентов и образующихся солей и аминов представлены на схеме:



Очевидно, что для подавления процесса повторного алкилирования амина **4** необходимо избегать избытка додецилбромида по отношению к амину и использовать избыток диметиламина. Поэтому при практической реализации реакции мы прибавляли додецилбромид в три этапа и использовали двукратный мольный избыток диметиламина. Для перевода диметилалкиламмоний бромида, образующего-

ся в ходе реакции в форму активного основания к водному раствору прибавляли эквимолярное количество гидроксида натрия.

Серьезную проблему в процессе осуществления синтеза амина **4** представляло, как уже упоминалось, образование стойкой водно-бензольной эмульсии, разрушить которую не удалось ни добавлением сульфата натрия, ни дополнительным количеством щелочи, а лишь упариванием водно-бензольной смеси. Тем не менее, обработка щелочью оказалась не напрасной, поскольку позволила перевести соль **5** в соответствующее основание, которое в отличие от соли при нагревании способно претерпевать расщепление по Гофману с выделением целевого амина **4**. Обработка эмульсии щелочью позволила повысить выход амина **4** с 80 (без обработки) до 88% и снизить выход продукта переалкилирования **6** с 10 до 5 %.

Интересно отметить, что при проведении реакции цетилбромида с диметиламином в водно-бензольной системе при отсутствии двукратного избытка диметиламина выход побочного метилдицетиламина достиг 31 % и значительно осложнил выделение целевого диметилцетилбромида.

Таким образом, в результате проведенного исследования отработана препаративная методика синтеза диметилалкиламинов алкилированием диметиламина, в которой минимизированы конкурентные реакции переалкилирования и предложены операции по эффективному выделению целевых аминов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Related Environmental Problems and Research Progresses of Quaternary Ammonium Compounds (QACs) / L. Xiang [et al.] // Progress in Chemistry. – 2016. – Vol. 28, № 5. – P. 727–736.

2. Ковалев В.М., Петренко Д.С. Технология производства синтетических моющих средств: Учеб. пособие. М.: Химия, 1992 – 272 с.

3. Synthesis of various salts of quaternary ammonium bases / B. N. Stepanenko [et al.] // Pharm. Chem. J. – 1973. – Vol. 8, № 10. – P. 602–604.

4. Synthesis of some acyclic quaternary ammonium compounds. Alkylation of secondary and tertiary amines in a two-phase system / A. V. Kharlamov [et al.] // Russ. Chem. Bulletin – 2014. – Vol. 63, № 11. – P. 2445–2454.

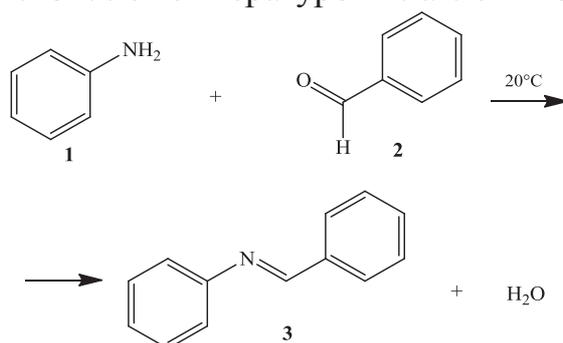
УДК 547.789.61

Студ. С. С. Автухова, Т. А. Коновод  
 Науч. рук. зав. каф., доц. С. Г. Михалёнок,  
 (кафедра органической химии, БГТУ)

## СИНТЕЗ 2-ФЕНИЛБЕНЗОТИАЗОЛА НА ОСНОВЕ БЕНЗАЛЬАНИЛИНА

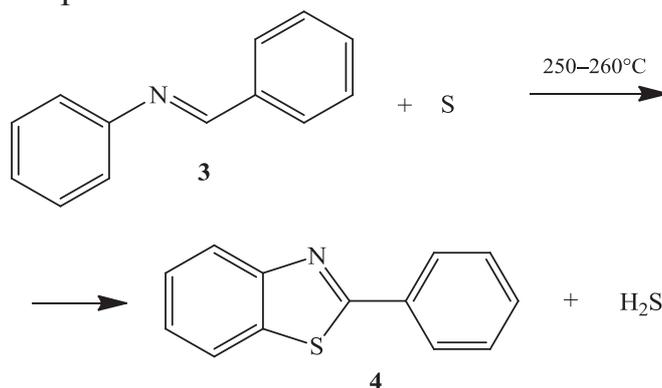
Бензотиазолы в настоящее время находят широкое применение в различных отраслях медицины, в связи с тем, что они обладают противоопухолевой, противогрибковой, противомаларийной и противовоспалительной активностью, а также относительно широко представлены среди природных соединений [1, 2]. Производные бензотиазола используют для диагностики болезни Альцгеймера, обнаружения менингиом головного мозга [3], а также в качестве электролюминесцентных материалов и ингибиторов коррозии для стали [4]. Исследования показали способность тиофлавина Г – молекулы, содержащей фрагмент 2-фенилбензотиазола, продлевать жизнь червям типа нематод [5].

Целью работы являлась разработка и планирование цепочек превращений для расширения ассортимента синтезируемых веществ студентами химико-технологических специальностей на лабораторном практикуме. Одним из направлений данной темы было вовлечение легко получаемого на лабораторных работах бензальанилина для последующей трансформации его в гетероциклические соединения, в частности в бензотиазолы. Исходными компонентами служили анилин **1** и бензальдегид **2**. Продукт реакции – бензальанилин **3**, выделили из реакционной смеси кристаллизацией из 85%-ного водного этилового спирта с последующей перекристаллизацией из того же растворителя [6]. Выход составил 84% с температурой плавления 50–52°C.



Бензальанилин **3** оказался удобным субстратом для получения одного из простейших замещенных бензотиазола – 2-фенилбензотиазола **4**. За основу была взята методика [7], в которой в качестве реагента используется порошкообразная сера. Реакция заключа-

ется в окислительной циклизации бензальанилина с участием серы в отсутствии растворителя.



Реакцию проводили в грушевидной колбе прибавлением к предварительно расплавленному бензальанилину порошкообразной серы в соотношении 2,5:1. Температуру поддерживали в интервале 250–260°C в течение 2 ч до полного выделения сероводорода. При этом реакционная смесь слегка пенилась и представляла собой темно-коричневую массу. После окончания реакции к полученной смеси добавили концентрированную соляную кислоту и кипятили с обратным холодильником 15 мин. Периодически кипячение останавливали и содержимое размешивали стеклянной палочкой, пытаясь измельчить твердый компонент. Затем полученную суспензию фильтровали в горячем состоянии. Оставшийся осадок повторно смешали с соляной кислотой и описанную процедуру повторили еще 3 раза. Объединенные фильтраты, которые представляли собой прозрачную жидкость, разбавили большим количеством воды. В результате образовался слегка желтоватый осадок 2-фенилбензотиазола, который отфильтровали и промыли водой до нейтральной реакции промывных вод. Осадок высушили при комнатной температуре на воздухе в течение суток.

Температура плавления 2-фенилбензотиазола составила 112–114°C. Выход целевого продукта реакции – 42%.

Индивидуальность полученного 2-фенилбензотиазола подтвердили методом тонкослойной хроматографии.

Описанная методика синтеза 2-фенилбензотиазола позволяет с удовлетворительным выходом получать гетероциклическое соединение на основе синтезированного самими же студентами исходного субстрата. Наличие в продукте доступных к электрофильной атаке ароматических циклов позволит далее продолжить цепочку превращений, например, с вовлечением в реакцию нитрования. Использование замещенных бензальанилинов сделает доступными еще больший ассортимент получаемых продуктов.

Таким образом, в ходе проведенных исследований нами отработана методика синтеза 2-фенилбензотиазола на основе незамещенного бензальанилина с применением оборудования и реагентов, доступных на лабораторном практикуме.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bozec L. L., Moody C. J. Naturally Occurring Nitrogen-Sulfur Compounds. The Benzothiazole Alkaloids // *Aust. J. Chem.* – 2009. – Vol. 62, № 7. – P. 639–647.
2. Interactions with polynucleotides and antitumor activity of amidino and imidazoliny substituted 2-phenylbenzothiazole mesylates / L. Racané [et al.] // *Eur. J. Med. Chem.* – 2014. – Vol. 86. – P. 406–419.
3. Treatment of meningiomas using phenylbenzothiazole, stilbene, biphenylalkyne. Patent: US 2015/0157744 A1 Int. Cl. A61K 51/04, A61K 49100. Inventors: G. B. Johnson [et al.]. Date of publication: 11.06.2015.
4. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M HCl solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: Experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studie / Z. Salarvand [et al.] // *Corrosion Science.* – 2017. – Vol. 114. P. 133–145.
5. Amyloid-binding compounds maintain protein homeostasis during ageing and extend lifespan / S. Alavez [et.al.] // *Nature.* – 2011. – Vol. 472. – P. 226–229.
6. Органическая химия. Лабораторный практикум по органическому синтезу / А. Э. Щербина [и др.]. Минск, БГТУ. – 2006. С. 334–335.
7. Bogert M.T., Abrahamson E. M. Researches on Thiazoles. Derivatives of 2-phenylbenzothiazole. Synthesis of an Analog of Cinchophen (Atophan) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1922. – Vol. 44, № 4. – P. 826–837.

УДК 676.23

Студ. А. А. Сачишин, Я.С. Харко

Науч. рук.: доц. доц. М. О. Шевчук; ст. преп. С. В. Нестерова  
(кафедра органической химии, БГТУ);

ст. преп. П. А. Чубис

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТАРЕНИЯ ОФИСНЫХ БУМАГ ИНОСТРАННОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Введение.** В настоящее время в связи с переходом ряда производителей на различные композиции бумаги по волокну, а также в связи с использованием новых проклеивающих веществ и высокодисперсных наполнителей вопросы долговечности бумаги не утратили своей актуальности. Следует отметить, что число работ, посвященных названной проблеме, невелико. В то же время стандартные методы оценки стойкости бумаги к старению в значительной степени односторонни, поскольку старение рассматривается лишь как потеря механических свойств бумаги, и часть работ выполняется путем анализа поведения компонентов бумаги – целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, в то время как в состав бумаги входят проклеивающие вещества и наполнители [1, 2]. Вот почему достоверность данных из полученных результатов просто сомнительна. В связи с этим авторы настоящей работы поставили своей целью изучить изменение физических и химических свойств офисной бумаги различных производителей, провести сравнительный анализ полученных данных и выявить применим ли метод определения карбоксильных групп в целлюлозе для оценки процесса термостарения офисных бумаг.

**Экспериментальная часть.** В качестве объектов исследования использовали офисную бумагу массой 80 г/м<sup>2</sup> следующих марок: «Снегурочка» (АО «Монди СЛПК», ГОСТ Р ИСО 9706-2000), «SvetoCopy» (ЗАО «Интернешнл Пейпер», ИСО 9001:2008, ИСО 14001:2004, OHSASE), «Херох Performer» (ООО «Ксерокс (СНГ)», РФ, Ленинградская обл., г. Светогорск, ул. Заводская, 17), «Херох Perfect Print» («Xerox Corporation», 45 Glover Avenue Norwalk, CT 06856-4505, USA).

Старение бумаги проводили, согласно ГОСТ 29331-92 «Бумага и картон. Ускоренное старение», при температуре 180±2°С и времени выдержки 37 ч.

Анализ и подготовку офисных бумаг к анализу осуществляли по методикам для целлюлозы [1]. Воздушно-сухую офисную бумагу измельчали, обессмоливали экстрагированием этанолом. Навеску воздушно-сухой офисной бумаги массой около 2,5 г (влажность определяют в отдельной пробе) для обеззоливания помещали в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, заливают 250 см<sup>3</sup> раствора HCl концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> и хорошо взбалтывали. Массу выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре, затем целлюлозу отфильтровывали на воронке Бюхнера с полотняным фильтром и тщательно промывали теплой дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод (до рН воды по универсальной индикаторной бумаге или индикатору метиловому оранжевому). Обеззоленную офисную бумагу подсушивали на воздухе.

Определение карбоксильных групп осуществлялось фотоколориметрическим методом по Веберу. Метод основан на связывании карбоксильными группами основного красителя - метиленового голубого с последующим вытеснением связанного красителя соляной кислотой и фотоколориметрическим определением его количества.

Известно, что термостарение бумаги на воздухе может сопровождаться изменением содержания карбоксильных групп, что было подтверждено полученными ниже данными. Соответствующие результаты представлены в табл. 1.

**Таблица 1 – Содержание в офисных бумагах карбоксильных групп до и после старения**

Вид бумаги	Карбоксильные группы, %	
	до старения	после старения
СНЕГУРОЧКА	0,049	0,095
SVETOCOPY	0,056	0,098
XEROX PERFORMER	0,082	0,102
XEROX PERFECT PRINT	0,067	0,096

В образцах офисных бумаг произошло увеличение содержания карбоксильных групп в 1,24–1,94 раза. Необходимо отметить, что содержание карбоксильных групп в образцах офисных бумаг до старения существенно отличалось (в 1,20–1,67 раза), но после старения во всех 4-х образцах стало приблизительно одинаковым 0,095–0,102%.

Данные по прочностным характеристикам бумаг до и после старения приведены в табл. 2 (MD/CD – результаты определения показателей в машинном и поперечном направлениях соответственно).

Установленные различия в динамике изменения показателей механической прочности офисной бумаги в процессе искусственного

старения показали, что наиболее устойчивой к старению офисной бумагой является «Снегурочка» (производства АО «Монди СЛПК»).

**Таблица 2 - Прочностные характеристики бумаг до и после старения**

Бумаги	Разрушающее усилие, Н	Сопротивление разрыву, кН/м	Разрывная длина, м	Удлинение, %	Модуль Юнга, ГПа
Результаты измерений до искусственного состаривания (MD/CD)					
Снегурочка	88,8/35,9	5,92/2,39	7,54/3,05	1,28/3,45	7,9/2,7
SvetoCopy	88,8/35,6	5,92/2,38	7,54/3,03	1,21/2,46	7,7/2,9
Xerox Performer	90,3/38,4	6,02/2,56	7,67/3,26	1,18/2,66	7,9/3,0
Xerox Perfect Print	74,1/38,8	4,94/2,58	6,29/3,29	1,28/2,54	6,8/3,2
Результаты измерений после искусственного состаривания (MD/CD)					
Снегурочка	76,9/30,0	5,12/2,00	6,53/2,55	0,82/1,96	8,0/2,5
SvetoCopy	51,5/26,6	3,43/1,77	4,37/2,26	0,48/0,83	7,6/2,9
Xerox Performer	52,1/26,8	3,47/1,79	4,43/2,28	0,45/0,83	8,2/3,0
Xerox Perfect Print	56,8/34,4	3,78/2,29	4,82/2,92	0,65/1,40	6,9/3,2

### Выводы

1. Результаты, полученные методом определения содержания карбоксильных групп в целлюлозе, хорошо коррелирует с методами определения механической прочности бумаг.

2. Метод определения содержания карбоксильных групп в целлюлозе может быть применим для оценки искусственного термостарения офисных бумаг.

3. Метод определения содержания карбоксильных групп в целлюлозе, скорее всего, пригоден для оценки динамики старения индивидуальной бумаги, но не удобен для сравнения бумаг различных производителей.

4. Выводы относятся к бумагам, состаренным при приведенных выше условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Оболенская А.В., Ельницкая Е.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. – 232 с.

2. Шевчук М.О., Зильбергейт М.А., Шишаков Е.П. Рентгеноструктурный анализ сульфатных целлюлоз различных производителей // Химия растительного сырья. 2013. № 3. – С. 43–47.

УДК 664.34

Студ. А. А. Иванюк, О. А. Харланчук

Науч. рук. доц. А. С. Ламоткин

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В УСЛОВИЯХ ИНЕРТНОЙ СРЕДЫ**

Исследование процессов термодеструкции растительных масел имеет ключевое значение в определении путей их минимизации и разработке адекватных методов и критериев контроля качества, условий хранения и установления сроков годности продукта. Одним из направлений снижения массовой доли продуктов окисления в растительных маслах является применение инертных газов.

Накопленные специфические продукты распада в дополнение к прогорклому вкусу и запаху могут обуславливать понижение температуры дымообразования, вспенивание фритюрных масел, распад витаминов, а также оказывать возможное токсическое влияние и даже деструктивные изменения в пищеварительном тракте. Это диктует необходимость контролировать качество масел, используемых в пищу. Одним из важнейших показателей окисленности масел является перекисное число, характеризующее содержание перекисей и гидроперекисей в масле. В процессе хранения эти соединения распадаются с образованием вторичных продуктов окисления, более устойчивых карбонильных соединений – альдегидов, кетонов и их производных, являющихся носителями неприятного вкуса и запаха окисленных растительных масел. Также важным показателем является кислотное число – содержание свободных жирных кислот, являющихся одними из вторичных продуктов окисления растительных масел [1, 3].

Применение инертных газов для защиты от окисления масла молекулярным кислородом давно используется в промышленности и имеет определенные достижения. Основные направления применения инертных газов следующие [2]: замещение объема инертным газом в емкостях для хранения; при бутилировании масла; для деаэрации масла путем барботирования через него азота.

Целью данной работы было контроль показателей качества растительных масел при термолизе при температуре 100 °С в инертной среде и сравнение их между собой. В качестве показателей были выбраны перекисное и кислотное числа. Проводилось по три параллельных опыта. В результате погрешность измерений составила 10 %.

Для проведения исследований были использованы такие растительные масла как рапсовое, рыжиковое, льняное и кукурузное. Опре-

деление кислотного числа осуществлялось по ГОСТ 5476–80, в то время как перекисное – по ГОСТ 51487–99. Результаты исследований представлены рис. 1 и 2.

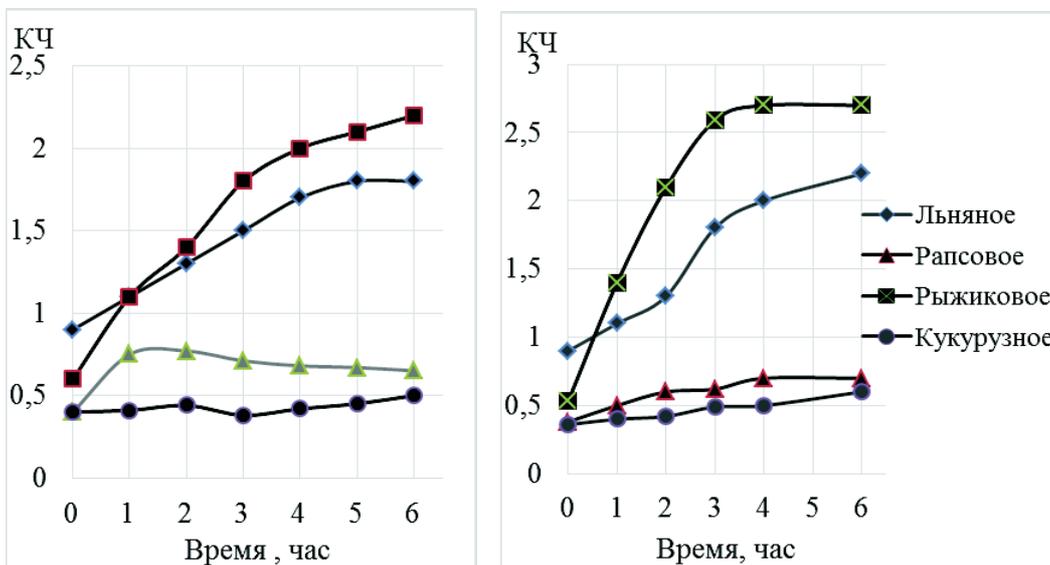


Рисунок 1 – Изменение кислотного числа растительных масел при термоллизе при 100 °С в среде азота (1) и без азота (2)

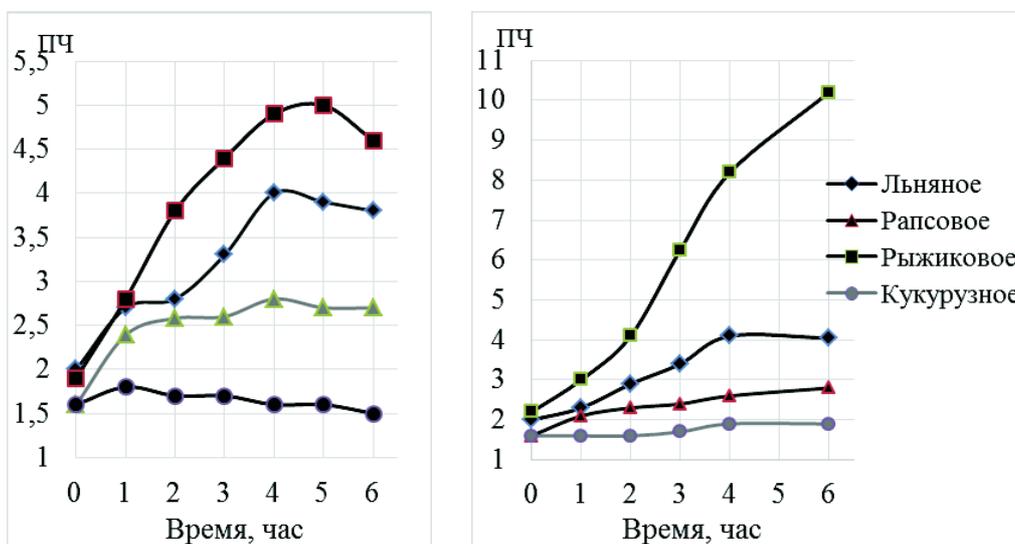


Рисунок 2 – Изменение перекисного числа растительных масел при термоллизе при 100 °С в среде азота (1) и без азота (2)

Сравнивая полученные результаты, можно отметить, что значение кислотного и перекисного чисел при обычном нагревании выше, чем при нагревании при той же температуре в среде азота. При этом наибольшим изменениям подвергаются рыжиковое и льняное масла.

Быстрый рост показателей данных масел можно объяснить наличием в них большего количества ненасыщенных жирных кислот, чем в других растительных маслах. В обоих случаях, кислотное число в начале времени растет, а затем также продолжает увеличиваться, но уже незначительно. В то же время, перекисное число в зависимости от среды ведет себя по-разному. При обычном нагревании оно увеличивается, а в присутствии азота в первые часы оно увеличивается, достигает своего максимума и впоследствии начинает уменьшаться. Такое различие можно объяснить тем, что при обычном нагревании в процессе окисления участвует не только внутренний, но и внешний кислород, в то время как в присутствии азота только внутренний. В результате внутренний кислород полностью расходуется на образование вторичных продуктов и процесс окисления останавливается по причине отсутствия источника. При обычном же нагревании внешний кислород является неисчерпаемым источником и процесс окисления становится постоянным.

При нагревании выбранных растительных масел при 180 °С в присутствии азота было выявлено, что значение кислотного числа со временем увеличивается для всех масел и спустя определенный промежуток времени остается практически неизменным. При этом самое большое изменение кислотного числа наблюдается у льняного и рыжикового масел: показатель за первые четыре часа нагревания увеличивается практически в 3 раза. Изменение же перекисного числа при данных условиях имеет следующий характер: в течение некоторого времени показатель увеличивается, достигает своего определенного максимума и уже далее продолжает уменьшаться. В сравнении с остальными маслами наиболее ярко выраженный скачок наблюдается у рыжикового и льняного масел.

По полученным данным можно сделать вывод о том, что целесообразно использовать азот в пищевой промышленности как ингибитор процесса окисления. При этом он может быть применен непосредственно как для деаэрации масла путем барботирования, так и замещение им объема в емкостях для хранения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Окисление растительных масел // Наука и открытия: [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: <http://kubstu.ru/data/fdlist/FDT0453.pdf>
2. Окисление масел // Мир масел: [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://www.oilworld.ru/news/33502>.
3. Маркевич, Р.М. Химия жиров / Р.М. Маркевич, Ж.В. Бондаренко. – Минск БГТУ, 2011 – 219 с.

УДК 664.34

Студ. А.А. Пух, Д.В. Лях

Науч. рук. доц. С. А. Ламоткин

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА КИСЛОРОДА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

Относительная важность окислительной стабильности масло-жировых продуктов зависит от условий их использования, температурных режимов хранения и транспортирования и предполагаемого срока хранения или использования. Жиры значительно различаются между собой по характеру процесса окисления и сопутствующего ухудшения вкуса. Вкус высоконасыщенных жиров и масел и относительно слабо изменяется на ранних стадиях окисления, но затем развитие привкуса происходит стремительно и интенсивно. Количество кислорода, которое должно поглотиться для образования неприятного привкуса, зависит от жирнокислотного состава масла, положения ненасыщенной жирной кислоты в триглицериде, содержания изомеризованных жирных кислот, присутствия природных или внесенных антиоксидантов, металлов, а также от температурных условий [1].

При получении жировых продуктов растительные масла практически всегда подвергаются температурному воздействию. Это повышает интенсивность протекания окислительных процессов, обусловленных присутствием в маслах большого количества ненасыщенных кислот, и отрицательно влияет на показатели качества масел и получаемых с их использованием продуктов [2].

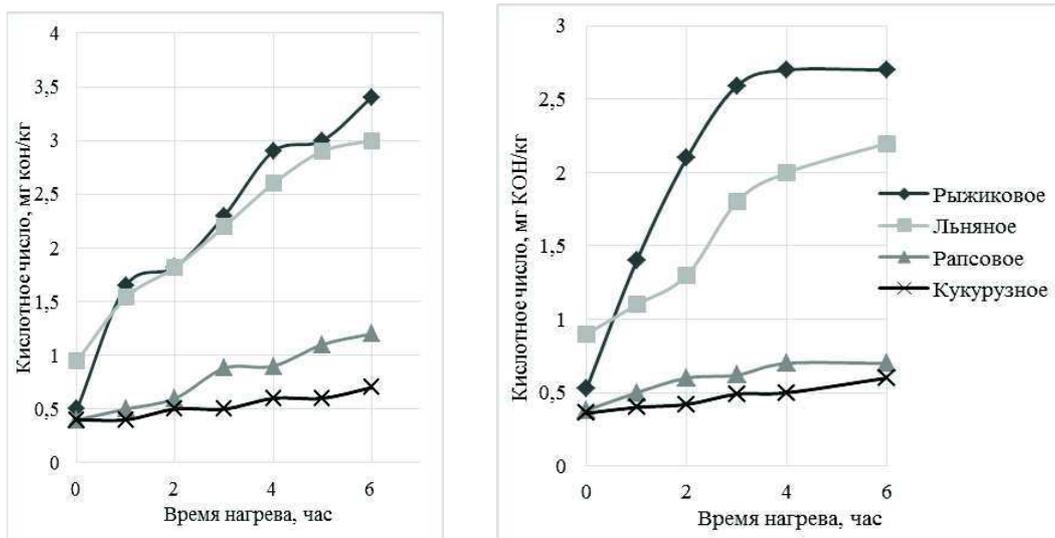
Так как в процессе окисления растительных масел протекает множество реакций, в результате которых происходит одновременно образование первичных и вторичных продуктов окисления, глубина окисления масел не может быть охарактеризована каким-нибудь одним показателем [3].

Характеристика окислительной порчи пищевых растительных масел ограничивается значениями перекисного числа (не более 10 ммоль акт.  $O_2$ /кг), кислотного числа и органолептической оценкой [4]. Перекисное число характеризует содержание пероксидов и гидропероксидов, которые образуются на первой стадии окисления жиров (первичные продукты окисления), а кислотное число – содержание свободных жирных кислот, являющихся одними из вторичных продуктов окисления растительных масел [2].

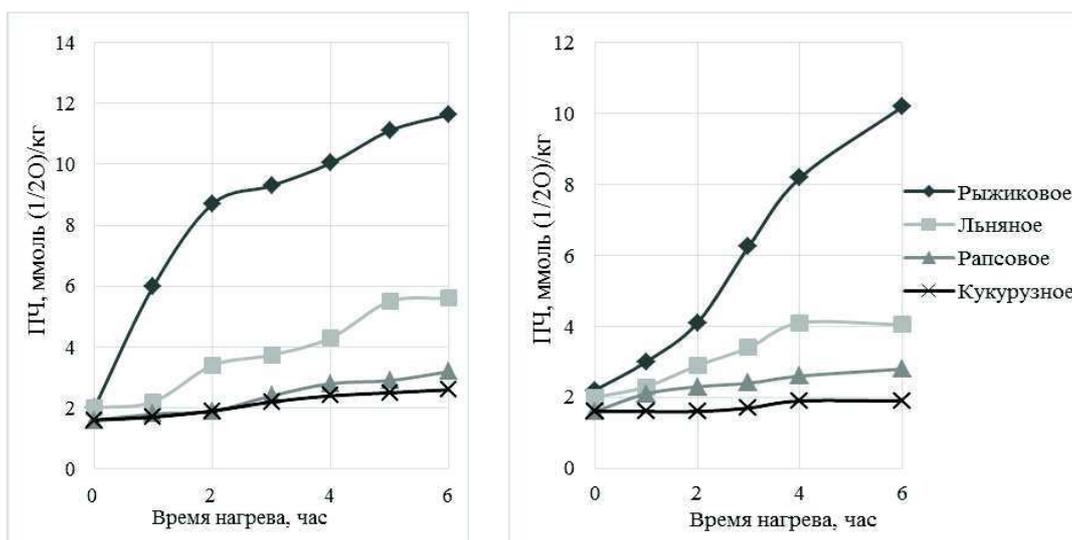
Целью данной работы было определение кислотного и перекисного чисел растительных масел при термоллизе в присутствии и в отсутствие кислорода при 100°C и сравнение их между собой.

Для проведения исследований были использованы такие растительные масла как рапсовое, рыжиковое, льняное и кукурузное. Определение кислотного числа осуществлялось по ГОСТ 5476-80, в то время как перекисное – по ГОСТ 51487-99.

Результаты исследований представлены рис. 1 и 2.



**Рисунок 1 – Изменение кислотного числа растительных масел при термоллизе при 100 °С с кислородом (диаграмма 1) и без кислорода (диаграмма 2)**



**Рисунок 2 – Изменение перекисного числа растительных масел при термоллизе при 100 °С с кислородом (диаграмма 1) и без кислорода (диаграмма 2)**

При сравнении полученных данных между собой, можно отметить, что значения кислотного и перекисного чисел в присутствии кислорода выше, чем значения тех же показателей при обычном термолизе. Наибольшим изменениям подвергаются рыжиковое и льняное масла. Однако, динамика процесса у всех растительных масел одинакова – при увеличении времени нагрева, происходит увеличение кислотного и перекисного чисел как в присутствии, так и в отсутствии кислорода. Это можно объяснить тем, что при обычном термолизе концентрация кислорода мала, поэтому образуется незначительное количество первичных и вторичных продуктов окисления, которые влияют на значения перекисного и кислотного чисел соответственно. Таким образом, при увеличении концентрации кислорода в растительных маслах увеличивается содержание гидропероксидов, которые, в свою очередь, нестабильны и легко распадаются, трансформируясь во вторичные продукты окисления, представляющие собой сложную группу соединений, включающую различные альдегиды и кетоны, углеводороды, эпоксисоединения, сравнительно устойчивые спирты, кислоты, оксикислоты, при этом кислород является неисчерпаемым источником и процесс окисления становится постоянным.

Поскольку процесс окисления является первым фактором, влияющим на срок хранения растительных масел, то для улучшения качества и увеличения сроков хранения необходимо подавлять данный процесс путем внесения в продукт природных антиоксидантов, которые предотвращают окислительные изменения и повышают антиоксидантный потенциал продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Устойчивость к окислению [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: <http://oilgid.ru/sostav/id/275-Ustoychivost-k-okisleniyu.html>. – Дата доступа: 15.03.2017 Окисление масел // Мир масел: [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://www.oilworld.ru/news/33502> – Дата доступа: 12.03.2017
2. Бондаренко, Ж.В. Влияние термообработки на устойчивость к окислению и жирнокислотный состав смеси растительных масел / Ж.В. Бондаренко, Г.Г. Эмелло, О.И. Хаванская // Труды БГТУ. – 2016. – № 4. – С. 162–166
3. Шадыро, О.И. Окислительная устойчивость льняного масла при хранении / О.И. Шадыро, А.А. Сосновская, И.П. Едимечева, Н.И. Островская // Масложировая промышленность. – 2010. – № 5. – С. 26–28
4. Ладыкин, В.В. Конструирование оксистабильных композиций льняного масла / В.В. Ладыкин // Масла и жиры. – 2016. – № 5–6.

УДК 665.572 / 665.53

Студ. Е.С. Турсунова; магистрант Ю.В. Николайчик

Науч. рук. доц. С. А. Ламоткин

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В последние десятилетия наблюдается увеличение объема производства парфюмерно-косметической продукции. На рынке появляются новые производители в этой отрасли. И для того, чтобы оставаться на таком расширяющемся рынке производителей, парфюмерно-косметические компании заинтересованы не только в сохранении имеющих потребителей, но и в привлечении новых. Это достигается за счет производства качественной продукции. Качество продукции оценивается по различным показателям, среди которых особое значение для потребителей имеет запах. Неповторимую гамму запаха создают душистые вещества, входящие в состав отдушек. Одним из довольно изученных способов получения душистых веществ является окисление терпеновых углеводородов [1].

В данной работе изучался процесс окисления терпеновых углеводородов под действием кислорода воздуха в присутствии различных катализаторов. Окисление проводилось на модельной смеси, в качестве которой выступал скипидар. Катализаторы, использованные при окислении, представлены в табл. 1.

**Таблица 1 – Катализаторы, использованные при окислении**

Номер катализатора	Наименование катализатора и его количество
1	1 см <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COOH и 0,1 см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц. р-ры)
2	0,1 г NiCO <sub>3</sub>
3	0,1 г KMnO <sub>4</sub>
4	0,1 г CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
5	0,1 г K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
6	0,1 г MnCO <sub>3</sub>
7	0,1 г K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
8	0,1 г Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O
9	0,1 г Cd(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
10	0,1 г Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Для сравнения эффективности катализаторов параллельно осуществлялся процесс окисления терпеновых углеводородов модельной смеси перекисью водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) в присутствии кислорода воздуха. Изучению этого процесса посвящены работы [1, 2]. Процесс окисления осуществлялся в установке, представляющей собой остродонную колбу, соединенную с обратным холодильником и деаэратором. Скорость подачи кислорода через деаэратор составила 200 см<sup>3</sup>/мин. Для нагре-

вания реакционной смеси под колбой была установлена электрическая плитка. Порядок проведения эксперимента: мерным цилиндром отмеряли 20 см<sup>3</sup> скипидара и приливали его в остродонную колбу. Далее с помощью лабораторных весов или пипетки отмеряли необходимое количество катализатора, указанного в таблице 1 и помещали его в колбу со скипидаром. Колбу закрепляли на штативе с помощью лапки и присоединяли к ней обратный холодильник и деаэратор. При проведении процесса окисления перекисью водорода (0,2 см<sup>3</sup> 6 %-ного раствора) деаэратор не использовали. Электрическую плитку включали таким образом, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась на уровне 40 °С. Длительность проведения процесса окисления составила 7 ч.

Результаты процесса окисления анализировались методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000.1» с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной на нее фазой – 100 %-ным диметилсилоксаном. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70 °С в течении 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2 °С/мин до температуры 150 °С с последующим изотермическим режимом при этой температуре в течении 60 мин. В качестве газа-носителя использовался азот. Идентификация продуктов окисления производилась по известным временам удерживания. При протекании процесса окисления заметные изменения в содержании наблюдались у  $\alpha$ -пинена и  $\Delta^3$ -карена, которые расходовались в процессе окисления на образование новых продуктов. Изменение содержания этих компонентов представлено на рис. 1.

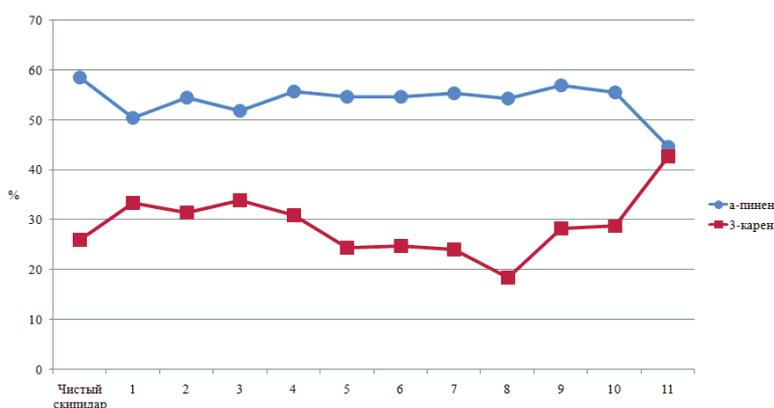


Рисунок 1– Изменение содержания основных компонентов

Из представленной выше диаграммы можно сделать следующие выводы:

– окисление в присутствии всех катализаторов, а также в присутствии перекиси (особенно резко) сопровождалось уменьшением содержания  $\alpha$ -пинена;

– процесс окисления в присутствии катализаторов 5, 6, 7 и 8 протекал со значительными затратами  $\Delta^3$ -карена.

Из этого следует, что процесс окисления терпеновых углеводов, содержащихся в модельной смеси, глубже протекал в присутствии соединений 5, 6, 7, 8 и 11.

По изменению содержания некоторых других компонентов можно сделать следующие выводы:

– содержание лимонена значительно увеличилось в присутствии 6, 7 и 11;

– содержание терпинолена значительно возросло в присутствии 1, увеличилось в присутствии 5–8;

– содержание мирцена увеличилось под действием 1–4 и 9–11;

– содержание  $\beta$ -фелландрена значительно увеличилось в присутствии 2, 5–10;

– содержание 1,8-цименола резко возросло в присутствии 1;

– содержание  $\alpha$ -терпинена увеличилось в присутствии 1, 8 и 11;

– содержание борнилацетата значительно увеличилось в присутствии 5, 7 и 10.

Проанализировав результаты окисления можно сделать вывод, что процесс окисления терпеновых углеводов, содержащихся в модельной смеси, глубже протекал в присутствии соединений 5, 6, 7, 8 и 11.

Однако, принимая во внимание тот факт, что при использовании соединений 5 и 8, содержание неидентифицированных соединений велико (9,29 и 13,79 % соответственно), можно сделать вывод, что процесс окисления терпеновых углеводов глубже всего протекает под действием кислорода воздуха в присутствии катализаторов 6, 7 и под действием перекиси водорода (11) в присутствии кислорода воздуха.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кислицын, А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха / А.Н. Кислицын [и др.]; под общ. ред. А.Н. Кислицына // Химия растительного сырья – 2003. – № 1. – С. 53–59.

2. Выглазов, О.Г. Продукты каталитического жидкофазного окисления 3-карена / О.Г. Выглазов [и др.]; под общ. ред. О.Г. Выглазова // Химия природных соединений – 1991. – № 3. – С. 328–334.

УДК 664.8.03:664.854

Студ. А. В. Бусуматорова, магистрант О. М. Найдюк

Науч. рук. ст. преп. А. Н. Никитенко

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ В ЧИПСАХ ИЗ ЯБЛОК**

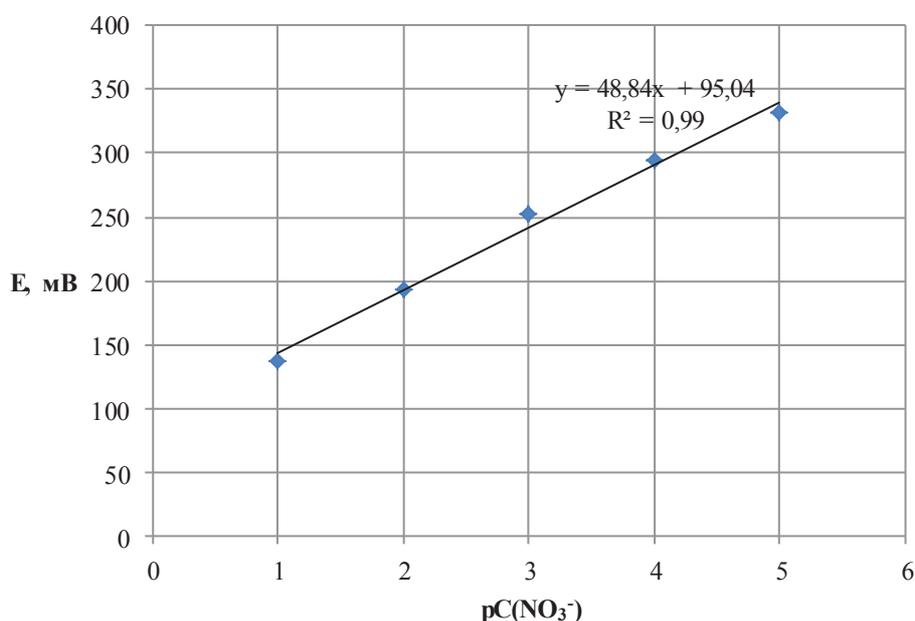
Вероятность высокого содержания нитратов в продуктах растительного происхождения всегда существуют, поскольку связана с длительным повсеместным применением минеральных удобрений и пестицидов в сельском хозяйстве, которое привело к загрязнению окружающей среды. Нитраты, являясь безвредными для растений, токсичны для организма человека. Под действием фермента нитрат-редуктазы они могут преобразовываться в нитриты, которые вступают во взаимодействие с гемоглобином крови и образуют метгемоглобин не способный переносить кислород и обеспечивать дыхание клеток. Нитраты также способствуют развитию вредной микрофлоры кишечника, влияющей на накопление в организме токсинов. Кроме того, нитраты заметно снижают концентрацию витаминов и, как следствие, способствуют уменьшению сопротивляемости организма неблагоприятным воздействиям внешней среды. Длительное влияние нитратов на организм человека также приводит к нарушению функции щитовидной железы и стимулирует образование опухолей в желудочно-кишечном тракте [1].

На сегодняшний день снековая продукция, в перечень которой входят и чипсы, представляет интерес для потребителя. Поэтому, актуальным является контроль содержания нитратов в чипсах из фруктов. Исходя из выше сказанного, цель работы – изучить изменение содержания нитратов в процессе изготовления яблочных чипсов.

Объектами исследования были яблоки, районированные на территории Республики Беларусь, сорта Антей и чипсы из них. Подготовка образцов, приготовление растворов и проведение исследований проводили ионометрическим методом в соответствии с ГОСТ 29270 и [2]. Экспрессный метод основан на извлечении нитратов раствором алюмокалиевых квасцов с последующим измерением концентрации нитратов с помощью ионоселективного нитратного электрода. Для этого 10,0 г анализируемого продукта помещали в плоскодонную колбу, приливали 50 см<sup>3</sup> раствора алюмокалиевых квасцов, нагревали на водяной бане до размягчения продуктов, охлаждали до комнатной температуры и встряхивали в течение 5 мин. Перед каждым измерением раствора сравнения или испытуемого раствора электроды про-

мывали несколько раз водой, осушали фильтровальной бумагой, промывали раствором сравнения или испытуемым раствором, затем погружали в измеряемый раствор. Показания прибора считывали не ранее, чем через 1 мин после прекращения дрейфа. Определение испытуемых проб проводили одновременно с калибровкой электродов.

Калибровку электродов проводят путем измерения потенциалов в растворах сравнения. Измерения выполняли, начиная с растворов низких концентраций, промывая каждый раз электрод раствором более высокой концентрации. Градуировочный график определения содержания нитратов в яблоках представлен на рисунке.



**Рисунок – Градуировочный график определения нитратов в яблоках**

Содержание нитратов (мг/кг) находили по значению рС(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) в соответствии с [2]. Данные, полученные после обработки результатов, представлены в таблице.

**Таблица – Содержание нитратов в яблоках и чипсах из них**

Наименование образца	E <sub>1</sub> , мВ (первое измерение)	E <sub>2</sub> , мВ (второе измерение)	E <sub>ср</sub> , мВ	рС(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Содержание нитратов, мг/кг
Яблоки	280,3	281,2	280,8	3,80	37,6±4
	285,1	284,9	285,0	3,95	
Яблочные чипсы	271,0	268,8	269,9	3,60	78,3±5

Из полученных данных видно, что образцы безопасны для употребления в пищу человеком, в т.ч. и детьми (50 мг/кг) [3]. Однако полученные значения указывают на необходимость учета содержания нитратов при разработке схем производственного лабораторного контроля яблочного сырья и чипсов из него.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шачек, Т.М. Контроль качества и безопасности консервов для детского питания из моркови и яблок на основе применения анализа риска: дис. ...канд. техн. наук: 05.18.01 / Т.М. Шачек. – Могилев, 2010. – 244 л.
2. Набока, М.В. Метаболизм нитратов в организме человека и животных при их поступлении с питьевой водой и пищей / В.С. Ланченко, М.В. Набока, О.И. Цыганенко // Гигиена и санитария. – 1989. № 4. – С. 55–59.
3. Скурихин, И.М. Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов // Под ред. И.М. Скурихина, В.А. Тутельяна. – М.: Медицина, 1998. – с. 342.
4. О безопасности пищевой продукции. ТР ТС 021–2011: принят решением Комиссии Таможенного Союза от 9 декабря 2011 года №880. [Электронный ресурс] / Электронный фонд правовой и нормативной технической документации. – Москва, 2012. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru> – Дата доступа: 05.03.2017.

УДК 664:543.632.514.64

Магистрант О. М. Найдюк

Науч. рук.: ст. преп. А. Н. Никитенко; доц. С. А. Ламоткин  
(кафедра физико-химические методы сертификации продукции, БГТУ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКРИЛАМИДА В ЧИПСАХ

Здоровье человека тесно связано с качеством продуктов питания и безопасностью материалов и компонентов, используемых при их производстве. В настоящее время непрерывно расширяется ассортимент пищевых продуктов, изменяется характер питания. В производство, хранение и распределение продуктов питания внедряют новые технические процессы, применяют все возрастающее количество различных химических соединений и т. п. Опасность с точки зрения попадания токсических веществ в пищевые продукты представляет загрязнение окружающей среды промышленными отходами, расширение использования химикатов в сельском хозяйстве, а также несоблюдение

технологических режимов при производстве и хранении продуктов питания. Органами санитарного надзора установлены жесткие нормы содержания токсических элементов в пищевом сырье и готовых продуктах. В последние годы ученые всего мира особое внимание уделяют изучению токсикантов, образующихся в процессе производства пищевых продуктов, одним из которых является акриламид.

Акриламид представляет собой химическое соединение, которое образуется естественным путем при термической обработке сырья с высоким содержанием аспарагиновой кислоты, углеводов и воды.

Акриламид – мутаген, канцероген, провоцирует онкологию, негативно влияет на нервную систему, мужскую и женскую фертильность, внутриутробное и дальнейшее развитие ребенка. Акриламид и его производные действуют преимущественно на нервную систему при любом пути поступления в организм. Поражаются также печень и почки. Легко проникая через неповрежденную кожу, вызывают развитие неврологических симптомов.

Поскольку сырье для изготовления чипсов содержит аспарагиновую кислоту, а параметры производства чипсов высоки, поэтому целью работы является изучить содержание акриламида в чипсах, реализуемых в Республике Беларусь.

Для испытаний использовали несколько образцов фруктовых и овощных чипсов, характеристика которых представлены в таблице. Был проведен контроль содержания акриламида в образцах яблочных чипсов, созданных по технологии, предложенной на кафедре ФХМСП.

Из рассмотренных методов контроля, для анализа чипсов на содержание акриламида выбран метод, предложенный шведскими учеными Egli P. и M-ndli H.

Метод включает следующие этапы:

- измельчение и набухание образца с водой;
- экстракции 1-пропанолом;
- азеотропная перегонка смеси вода÷пропанол;
- растворение в ацетонитриле;
- обезжиривание гексаном;
- определение.

Для анализа использовали газовый хроматограф «Хроматэк Кристалл 5000» с капиллярной колонкой, заполненной цианополисилаксаном. Длина колонки 100 м. Газ-носитель – азот. Анализ полученной смеси проводили при температуре от 140 до 240°C, скорость нагрева 3°C в минуту.

Таблица – Характеристика используемых образцов

Обозначение образца	Описание	Страна-производитель
1	Чипсы из картофеля, обжаренные в масле; цвет: от светло-желтого до желтого, форма овальная, продолговатая	РФ
2	Чипсы из картофеля, пеллеты, обжаренные без масла; цвет светло-желтый, форма прямоугольная	РБ
3	Чипсы из картофеля, обжаренные в масле; цвет от светло-желтого до темно-желтого, есть подгорелые, форма продолговатая	РФ
4	Чипсы из картофеля, обжаренные в масле; цвет от желтого до темно-желтого, есть подгорелые, форма овальная	РФ
5	Чипсы из картофеля, пеллеты, не обжаренные в масле; цвет светло-желтый, равномерный, форма соломка	РБ
6	Чипсы из яблок из пюре	РБ
7	Чипсы из яблок (яблочные ломтики)	РБ

Хроматограмма калибровочного раствора качественного анализа акриламида представлена на рисунке.



Рисунок – Хроматограмма калибровочного раствора акриламида

В результате проведенных исследований акриламид обнаружен лишь в образцах картофельных чипсов 3 и 4, содержание акриламида в которых составило  $3,5 \cdot 10^{-5}$  г и  $3,2 \cdot 10^{-5}$  г соответственно. Образование акриламида при производстве чипсов из яблок не установлено.

Присутствие акриламида в некоторых из исследуемых образцов чипсов свидетельствует о необходимости более пристально обращать внимание производителей на вероятное присутствие данного соединения в чипсах и других продуктах. А также, целесообразно контро-

лизовать количество образующегося акриламида в процессе производства ряда пищевых продуктов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Food quality and safety. HEATOX Heat-generated food toxicants: identification, characterisation and risk minimization/Kerstin Skog, LundsUniversitet // Lunds University. – 2003. – №5.

2. Всемирная организация здравоохранения. Акриламид, содержащийся в пищевых продуктах, представляет потенциальную угрозу для здоровья / Информационная записка ИНФОСАН // Всемирная организация здравоохранения. – 2005. – №2/2005.

УДК 579.66–047.36

Студ. А. В. Станкевич

Науч. рук. ст. преп. А. Н. Никитенко

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

#### **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОЛОГИИ РИСКА ДЛЯ МОНИТОРИНГА *LEGIONELLA***

Каждый день мы сталкиваемся с внутренними и внешними факторами, а также воздействиями, которые порождают «риски». Риск в области санитарно-эпидемиологического благополучия – степень вероятности причинения вреда здоровью человека с учетом степени тяжести его последствий. Легионеллез представляет собой тяжелое инфекционное заболевание, характеризующееся общей интоксикацией, поражением дыхательной, мочевыделительной и центральной нервной системы. Возбудителем является бактерия *Legionella*. Легионеллы передаются воздушно-капельным путем. Возбудитель легионеллёза, может перемещаться по воздуху в виде аэрозоля до 6 км от источника заражения. Для легионеллёза не существует вакцин. Бактерии легионеллы могут присутствовать в любой не стерильной питьевой воде. Они могут выжить при температуре воды ниже 20°C, но не могут размножаться. Инфекция в организме человека начинается, когда капли воды, содержащие бактерии легионеллы, случайно попадает в трахею.

Самые распространённые источники заражения *Legionella* – это градирни (промышленные охладительные системы), системы, использующие тёплую воду, большие централизованные кондиционеры, используемые на предприятиях и в других зонах массового скопления людей, фонтаны, домашние системы холодной воды, бассейны т. п. Природными источниками могут выступать пруды и ручьи.

Цель работы – применить методологию риска при разработке плана обеспечения безопасности воды от *Legionella*.

Анализ наблюдений за очагами вспышек легиониллеза показал, что типичными местами обитания бактерии являются: водные системы охлаждения воздуха, включая охлаждающие башни и испарительные конденсоры; системы горячего и холодного водоснабжения гостиниц, больниц, промышленных предприятий и ряда других объектов; кондиционеры увлажнители; бассейны; SPA салоны (ванны джакузи), вихревые ванны; другие водные системы с температурой воды более 20°C, в процессе эксплуатации которых могут генерироваться мелко-дисперсные аэрозоли.

Одним из способов гарантии безопасности потенциально опасных объектов является разработка плана управления рисками, этапами которого являются: оценка системы, мониторинг, менеджмент и коммуникация.

Оценка системы включает этапы, позволяющие разрабатывать и внедрять эффективные стратегии контроля факторов риска: сбор команды, документирование и описание системы, оценка риска, оценка системы. Предварительным этапом разработки является формирование команды экспертов с глубоким пониманием конкретной системы и эксплуатационных характеристик. При документировании и описании системы важным шагом является определение компоновки и конструкции системы. При оценке рисков необходимо оценить потенциальные опасности, которые могут возникнуть и как они могут создавать риски, а также процессы и методы, влияющие на качество воды. Оценка системы включает описание системы и подготовку диаграммы потока. Диаграмма даст систематическое представление последовательности используемых этапов или операций и может быть использована для показа: путей передачи легионеллы потребителям, точки, в которых установлены элементы управления, связи.

Шаги, связанные с мониторингом, включают определение мер контроля, мониторинг мер контроля, валидация эффективности плана управления рисками. Меры контроля – это действия или процессы, применяемые к системе для предотвращения возникновения опасности. Такие меры применяются в контрольных точках, которые являются этапами, на которых контроль может быть применен для предотвращения или устранения угрозы безопасности воды или снижения ее до приемлемого уровня. В плане определяют ключевые контрольные точки, т. е. точки, в которых контроль необходим для предотвращения или устранения опасности. Меры борьбы с микроорганизмами вклю-

чают: исключение микроорганизмов, манипулирование средой, для предотвращения колонизации и ограничение роста микроорганизмов, манипулирование средой для ограничения роста микроорганизма.

Мониторинг мер контроля должен в первую очередь основываться на простых и быстрых тестах, использоваться в качестве руководства при разработке метода. Оборудование для мониторинга должно быть автоматическим, чтобы обеспечить предпринятие корректирующих действий, как только будут обнаружены сбои в контрольных мерах. Результаты системного мониторинга должны использоваться при оценке технического обслуживания и совершенствовании системы. Все записи мониторинга должны быть актуальными и доступными для оценки.

Необходимо также разработать процедуру для проверки эффективности системы и соответствия цели. Процессом получения точных и надежных доказательств эффективности плана управления является – валидация. Если контроль над *Legionella* неадекватен, оперативные процедуры и контрольные меры должны быть пересмотрены в срочном порядке. При этом испытания на наличие легионелл не может считаться контролем из-за неопределенности в отношении надежности культуры, временных задержек, различия между требованиями к культуре различных видов *Legionella*.

Этапы, связанные с управлением и связью – разработка вспомогательных программ, подготовка процедур управления, создание документации и процедур. В плане должны быть четко определены и интерпретированы цели оценки риска: способы связи, которые будут использоваться, справочная информация о риске, цели в отношении риска, связанного с *Legionella*, целевая аудитория для коммуникации, источники дополнительной информации о водной системе и загрязнении легионеллы. Коммуникационные стратегии должны включать процедуры для оперативного консультирования заинтересованных сторон о любом инциденте в системе: уведомление органов здравоохранения, предоставление краткой информации, создание механизмов для принятия и реагирования на проблему.

Таким образом, основным преимуществом разработки и реализации плана управления рисками *Legionella* являются систематическая, подробная оценка и определение приоритетности опасностей, которые могут вызвать неблагоприятные последствия для здоровья, а также оперативный мониторинг барьеров и мер контроля.

УДК 579.22:612

Студ. А. В. Талюк

Науч. рук. ст. преп. А. Н. Никитенко

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ОПАСНОСТЬ *LEGIONELLA* ДЛЯ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА**

Легионеллы (*legionella*) – бактерии видов *Legionella pneumophila*, вызывающий «болезнь легионеров», и *Legionella longbeachae*, вызывающий понтиакскую лихорадку. *Legionella* встречается во многих средах, включая почву и водные системы.

Опасность *legionella* состоит в том, что при попадании в организм человека может вызывать тяжелое заболевание (легионеллез), трудно поддающееся лечению обычными антибактериальными препаратами. Легионеллез – острая инфекционная болезнь, характеризующаяся лихорадкой, выраженной общей интоксикацией, тяжелым течением, поражением легких, ЦНС, органов пищеварения.

Вспышки легионеллезной инфекции зарегистрированы в большинстве стран мира (Европа, Южная и Северная Америка, Африка, Азия, Австралия). Только в Германии количество заболеваний легионеллезом оценивается в 6000–12 000 случаев в год.

Основными формами легионеллеза являются:

а) «болезнь легионеров» – тяжелая, острая пневмония. Описаны также внутрибольничны случаи и вспышки заболевания. При этиотропном лечении летальность достигает 10–12%, при внутрибольничных вспышках – до 30–40%;

б) респираторная лихорадка (лихорадка Понтиак) – более редкая форма с различной тяжестью проявления, без летальных исходов, наносит значительный социально-экономический ущерб, так как все известные вспышки имели место на промышленных предприятиях или в учреждениях;

в) лихорадка Форт-Брагг – характеризуется лихорадкой, кожным зудом, сменяющимся полиморфной сыпью (на животе, бедрах, предплечьях). Заболевание обычно через 3–7 дней завершается выздоровлением.

Легионеллы представляют собой грамотрицательную палочку диаметром 0,5–0,7 мкм и длиной 2–5 мкм. В ряде случаев встречаются нитевидные формы длиной до 20–25 мкм. Они не образуют эндоспор, микроцист и капсул, растут в аэробных условиях. Микроорганизм подвижен за счет одного, двух или большего числа жгутиков. Легионеллы не ферментируют углеводы, разжижают желатин, не образуют уреазы.

зу, не восстанавливают нитраты. Результаты теста на каталазу положительны, на оксидазу – переменны. Легионеллы не растут на обычных питательных средах (кровяном агаре, и др.), что связано с потребностью возбудителя в L-цистеине и в растворимом пирофосфате железа ( $Fe^{++}$ ). Для выделения используют модификации буферного угольно-дрожжевого агара, содержащего L-цистеин, растворимый пирофосфат железа и кетоглутаровую кислоту. Все виды легионелл растут во влажной атмосфере при температуре 35°C. Рост некоторых видов стимулирует присутствие 2,5–3%  $CO_2$ . Колонии легионелл вырастают при первичном выделении в течение 3–5 сут. Молодые колонии обычно имеют вросший центр, гранулярную или блестящую поверхность

Легионеллы – факультативные внутриклеточные паразиты. В организме человека они размножаются преимущественно в альвеолярных макрофагах, полиморфно-ядерных нейтрофилах и моноцитах крови. Вследствие ингаляции микробного аэрозоля или аспирации легионеллы попадают в легкие, где и происходит их контакт с альвеолярными макрофагами, что приводит к разрушению последних и выходу большого количества бактерий в легочную ткань. Многократно повторяемый цикл взаимодействия легионелл с макрофагами легких обуславливает накопление возбудителя в высокой концентрации и развитие острого воспалительного процесса, характерного для классической болезни легионеров.

Цель работы – оценить источники потенциальной опасности попадания *legionella* в организм человека.

11 марта 2017 г. в Вильнюсе два человека умерли после заражения легионеллезной пневмонией. Еще один человек находился на лечении в больнице. В Вильнюсе из-за нескольких случаев в многоквартирных домах была объявлена чрезвычайная ситуация, при которой горожан призвали при появлении признаков недомогания обращаться к врачу.

В 2015 г. в Беларуси впервые зарегистрировали случай заражения смертельной пневмонией от воды из-под крана. В одном из областных городов 69-летняя женщина заразилась легионеллезной пневмонией, пользуясь горячей водой в своей квартире. Женщину вылечили, однако, для лиц целого ряда групп риска – людей с ослабленным иммунитетом, пожилых людей, курильщиков, детей – исход может быть летальным. Другим важным негативным фактором является незаметность заражения – в инкубационный период заболевание себя ничем не выдает, а к моменту диагностирования первого заболевшего (и к моменту начала принятия срочных мер) зараженными оказываются

ся очень много людей. При этом следует помнить, что поскольку легионелла не передается от человека к человеку, то случаи индивидуального заражения одной семьи от своего домашнего душа или оросителя в саду не учитываются.

Известно, что *legionella* активно размножается в теплой (30–35 °С) воде душей, градирен, бассейнов, фонтанов, увлажнителей воздуха, в конденсате систем центрального кондиционирования. Основной путь инфицирования человеческого организма, помимо раневых инфекций, – аэрозоли (капельки воды диаметром 5 мкм), попадающие в бронхи, трахеи и легкие. Самый распространенный способ – через вдыхание воздуха, но опасность может представлять и любая локальная система водоснабжения. К области повышенной опасности относятся жилые дома, спортивные залы, детские учреждения и промышленные установки. При проверке европейских гостиниц установлено, что 50 % отелей потенциально опасны с точки зрения легионеллеза. И даже простое мытье под душем может привести к заражению опасной инфекцией.

Таким образом, на предмет выявления палочек легионеллы обследуют: здания общественного пользования, места нахождения пожилых и больных людей, гостиницы и общежития; сооружения, в которых вода в сетях не достигает рекомендуемых параметров (температура теплой воды – ниже 60<sup>0</sup>С) либо (в случае хлорирования воды) концентрация свободного хлора ниже 0,3 мг Cl<sub>2</sub>/л.

При обнаружении легионелл в объектах внешней среды проводится дезинфекция термическим или химическим способом водных систем и объектов с последующим бактериологическим исследованием проб воды. Критерием эффективности дезинфекции водных систем является отсутствие случаев заболеваний легионеллезом, а также полное или частичное удаление легионелл из системы, характеризующееся снижением уровня колонизации системы и концентрации возбудителя (не более 10<sup>3</sup> КОЕ/л).

УДК 547.261:543.062

Студ. П. А. Вишневецкая

Науч. рук. доц. Н. И. Заяц

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ВАЛИДАЦИЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭТАНОЛА В МЕТАНОЛЕ**

Метанол является сырьевым материалом для многих производств органического синтеза. Единственным предприятием, которое занимается выпуском метанола в Республике Беларусь является ОАО «Гродно Азот». В метаноле определяется массовая доля следующих примесей: хлора, серы, воды, свободных кислот в пересчете на ацетон, летучих соединений железа, аммиака и аминосоединений, а также массовая доля этилового спирта, которая не должна превышать 0,01 %. Содержание этилового спирта устанавливают газохроматографическим методом.

Согласно требованиям СТБ ИСО/МЭК 17025 к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий, они должны валидировать используемые методы, чтобы подтвердить их пригодность для применения по назначению. Валидация методов в общем случае включает в себя: разработку плана проведения валидации, проведение экспериментальных исследований в соответствии с планом валидации, статистическую обработку полученных результатов, оформление отчета по валидации.

Цель данной работы – подтвердить данными по валидации, что газохроматографическая методика определения массовой доли этилового спирта соответствует требованиям для конкретного применения по назначению в испытательной лаборатории ОАО «Гродно Азот».

Хроматографический анализ выполняли на хроматографе «Кристалл 2000М», снабжённым пламенно-ионизационным детектором, с использованием колонки из высоколегированной стали длиной 6 м и внутренним диаметром 3 мм с нанесённой фазой – 33 % сорбит. В качестве газа-носителя применялся азот. Обработку результатов осуществляли с помощью специальной программы «UniChrom».

Массовая доля этилового спирта в метаноле определяли двумя методами: внутреннего эталона и внутренней нормализации. В методе внутреннего эталона при абсолютной градуировке экспериментально определяли зависимость площади пика от концентрации вещества и строили градуировочный график, по которому находили концентрацию анализируемого вещества. При проведении испытаний этим методом были приготовлены экспериментальные образцы с массовой долей этилового спирта в метаноле: 0,0012 %, 0,0022 %, 0,0054 %.

В методе внутренней нормализации принимали сумму площадей пиков за 100%. Отношение площади одного пика к сумме площадей при умножении на 100 характеризует массовую долю (%) компонента в смеси. При проведении испытаний этим методом были приготовлены экспериментальные образцы с массовой долей этилового спирта в метаноле: 0,00051, 0,00104 и 0,00153%.

В качестве валидационных характеристик были выбраны: линейность, повторяемость, внутрилабораторная воспроизводимость и правильность (смещение).

Для определения линейности был проведен анализ 4 модельных растворов с концентрациями этанола 0,001, 0,002, 0,004 и 0,01 %. По полученным данным был построен график зависимости концентрации от площади хроматографических пиков и методом наименьших квадратов рассчитано уравнение линейной зависимости  $Y_i = bX_i + a$ . Критерий приемлемости – коэффициент корреляции не менее 0,99.

Для оценки повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости использовали рабочую пробу, которую измеряли разные операторы и в разные дни (условия внутрилабораторной воспроизводимости) по пять параллельных измерений (условия повторяемости). Для проверки однородности полученных результатов использовали критерии Граббса и Кохрена .

По полученным результатам были рассчитаны: стандартное отклонение повторяемости (СКО) ( $s_r$ ) и предел повторяемости  $r$ , а также стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости ( $S_R$ ) и предел внутрилабораторной воспроизводимости  $R$ .

Критерий приемлемости результатов в условиях повторяемости – разница  $|y_{max}-y_{min}|$  параллельных результатов измерений не должна превышать рассчитанного значения критического размаха  $CD_{0,95}(n)$ .

Критерий приемлемости результатов в условиях внутрилабораторной воспроизводимости – абсолютное значение разности среднего арифметического значения по подгруппе и среднего значения, полученного в лаборатории должно быть меньше предела внутрилабораторной воспроизводимости при 95%-ом уровне доверительной вероятности.

Для определения правильности проводили измерения шести модельных растворов с известным количеством этилового спирта и рассчитывали смещение как разность между измеренным значением и известным.

Критерий приемлемости – смещение результата измерения, отнесенное к абсолютному СКО среднего значения, не должно превы-

шать значения критерия Стьюдента для доверительной вероятности 0,95.

Также для контроля стабильности результатов, полученных в ходе валидации, были использованы контрольные карты Шухарта, а именно контрольные карты скользящего размаха для стандартного отклонения повторяемости и внутрилабораторной воспроизводимости.

Результаты валидации газохроматографической методики определения концентрации этилового спирта в метаноле (концентрация 0,0012 %, метод внутреннего стандарта) приведены в таблице.

Таблица – Результаты валидации

Валидационный критерий	Полученное значение	Критическое значение
<b>Линейность:</b> Коэффициент корреляции R	0,999 соответст.	0,99
<b>Повторяемость</b> Среднее квадратическое отклонение повторяемости $s_r$ Предел повторяемости $r$ $ y_{max}-y_{min} $	$1,0 \cdot 10^{-5} \%$ $3,0 \cdot 10^{-5} \%$ $3,0 \cdot 10^{-5} \%$ соответст.	$CD_{0,95}(5)=4,45$
<b>Внутрилабораторная воспроизводимость</b> Среднее квадратическое отклонение повторяемости $S_R$ Предел повторяемости $R$ $ y-y_{cp} $	$1,4 \cdot 10^{-5} \%$ $5,9 \cdot 10^{-5} \%$ $2,3 \cdot 10^{-5} \%$ соответст.	$R=5,9 \cdot 10^{-5} \%$
<b>Правильность</b> Смещение $\Delta$ Критерий Стьюдента	$2,2 \cdot 10^{-5} \%$ $t_0=1,7$ соответст.	$t_{(0,95,4)}=2,776$

Таким образом, результатами валидации подтверждена пригодность применения газохроматографической методики для количественного определения этилового спирта в метаноле.

УДК 665.637.8

Студ. М. В. Дикуть

Научн. рук. ассист. О. В. Куис, доц. А. И. Юсевич  
(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНОГО ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ**

Вопрос качества дорожных и строительных материалов на основе нефтяного битума является очень актуальным для Республики Беларусь.

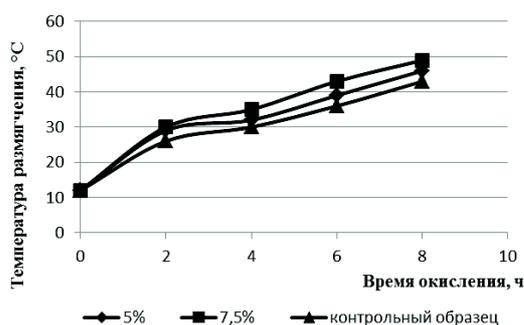
Одним из основных направлений повышения качества битумных материалов является их модификация полимерными добавками. Их введение позволяет улучшить весь комплекс физико-механических свойств битумных материалов (интервал пластичности, устойчивость к старению, рабочий интервал температур, адгезию к минеральным материалам).

Целью данной работы стало исследование возможности использования сополимера стирола с дициклопентадиеном, как модификатора структуры нефтяных битумов.

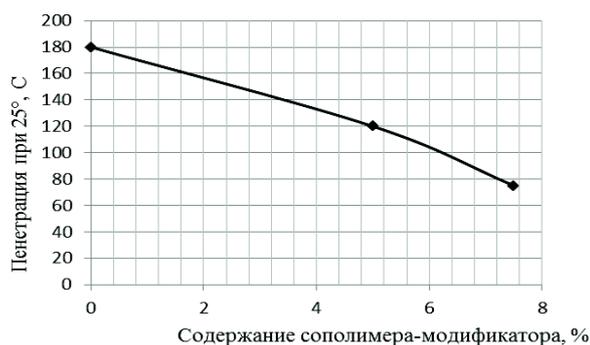
В процессе выполнения работы был исследован процесс окисления нефтяного гудрона в присутствии сополимера-модификатора. В качестве сырья использовали нефтяной гудрон модифицированный сополимером стирола с дициклопентадиеном в количестве 5 и 7,5 % масс. Окисление модифицированного гудрона проводили при температуре 245°C, в течение 8 часов. В качестве контрольного образца использовали нефтяной битум без введения добавки сополимера-модификатора, окисленный в тех же условиях. Для контроля протекания процесса окисления отбирали пробы, которые анализировали по методу КиШ. На рис.1 приведены зависимости температуры размягчения модифицированного битума от времени окисления и содержания добавки.

Из данных рисунка 1 видно, что с увеличением содержания добавки и времени окисления гудрона происходит увеличение температуры размягчения приготовленных образцов.

Для образцов полученных битумов были определены значения показателя пенетрации при 25°C, который характеризует вязкость битума. На рисунке 2 представлена зависимость пенетрации от содержания сополимера-модификатора.



**Рисунок 1 – Зависимость температуры размягчения от времени окисления и содержания сополимера-модификатора**



**Рисунок 2 – Зависимость пенетрации окисленного битума от содержания сополимера-модификатора**

Как видно, с увеличением содержания добавки происходит снижение значения пенетрации. При введении 5% сополимера наблюдается снижение пенетрации на 34%, а при введении 7,5% - в 2 раза.

По видимому, увеличение вязкости модифицированного битума в присутствии сополимера-модификатора обусловлено образованием в структуре битума пространственной полимерной сетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Печеный Б.Г. Битумы и битумные композиции. – М.: Химия, 1990. – 256 с.
2. Соломенцев А.Б., Куликова А.В., Бухтияров С.В. Сравнительная оценка некоторых свойств дорожного битума с различными полимерными добавками и асфальтовяжущего на его основе / А.Б. Соломенцев, А.В. Куликова, С.В. Бухтияров // Строительство и реконструкция. – 2014. - №3(53). – С. 54-61.
3. Гайнанова Р.Н. Модификация дорожных битумов ОАО «Газпром нефтехим Салават» полимерными добавками, полученными на основе отходов полиэтилена высокого давления / Р.Н. Гайнанова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. -№8. – С. 19-24.
4. Кемалов Р.А. Научно-практические аспекты получения композиционных битумных материалов / Р.А. Кемалов[и др.] // Технология нефти и газа. – 2008. - №2. – С. 49-55.

УДК 543.63:001.891.53

Магистрант Т. И. Марченкова

Науч. рук. доц. Т. М. Шачек

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПИГМЕНТООБРАЗУЮЩИХ И ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В МОРКОВИ**

Морковь принадлежит к основным овощным культурам и имеет важное значение в питании благодаря богатому химическому составу, включающему углеводы, минеральные вещества и витамины. Пищевую ценность представляют также пигментообразующие – каротиноиды, и фенольные соединения – оксикоричные кислоты, моркови, содержащиеся в корнеплодах – от 50 до 75 мг/100 г СВ и от 60 до 150 мг/100 г СВ, соответственно. Данные соединения обладают антиканцерогенным и антиоксидантным действием, что имеет существенное значение в профилактике широкого спектра заболеваний.

Изучению динамики указанных веществ в процессе хранения корнеплодов моркови посвящена выполняемая на кафедре физико-химических методов сертификации продукции магистерская диссертация на тему «Устойчивость пигментообразующих и фенольных соединений в процессе хранения моркови, районированной в Республики Беларусь». Однако проведенный анализ литературы указал на отсутствие стандартных и ограниченное число оригинальных методик по определению каротиноидов и оксикоричных кислот в овощном сырье и моркови, в частности. Учитывая вышесказанное, целью данной работы является модификация имеющихся методик по определению каротина в продуктах переработки моркови и оксикоричных кислот в лекарственном растительном сырье для возможности их применения для анализа рассматриваемого вида корнеплодов.

В ходе выполнения теоретических и экспериментальных исследований были решены следующие задачи:

- определены этапы выполнения анализа по измерению концентраций каротиноидов и оксикоричных кислот в моркови;
- разработаны проекты методик выполнения измерений содержания каротиноидов и оксикоричных кислот в моркови методом фотометрии;
- подготовлен и реализован эксперимент по валидации разработанных МВИ.

Блок-схема определения каротиноидов и оксикоричных кислот в моркови методом фотометрии приведена на рис. 1.



**Рисунок 1 – Блок-схема этапов определения каротиноидов и оксикоричных кислот в моркови методом фотометрии**

На основании данной блок-схемы были разработаны проекты МВИ в соответствии с СТБ ИСО/МЭК 17025–2007 и ГОСТ 8.010–2013. Исходными данными являлись следующие источники:

1) ГОСТ 8756.22–80 «Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения каротина»;

2) Абрамова, Я.И. «Валидация методики количественного определения гидроксикоричных кислот в желчегонном сборе № 2» / Я.И. Абрамова, В.С. Чучалин, Г.И. Калинин, Н.Э. Коломиец // Журнал «Химия растительного сырья». 2012. № 3. – С. 157–161.

На следующем этапе был организован и проведен валидационный эксперимент для МВИ по определению оксикоричных кислот в соответствии с ниже приведенной блок-схемой (рис. 2).



Рисунок 2 – Блок-схема процедуры валидации МВИ

После обработки, полученных в ходе эксперимента данных, будет разработан окончательный проект МВИ.

УДК 665.948.1

Магистрант А. А. Квеско

Науч. рук. доц. В. Л. Флейшер

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

**ПРОЦЕСС ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ  $\alpha$ -ПИНЕНА  
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

В настоящее время для Республики Беларусь производство соснового масла, представляющее собой смесь кислородсодержащих терпеновых производных, которые могут применяться, как в отечественной, так и зарубежной горнодобывающей промышленности, является актуальным и перспективным направлением. В связи с тем, что данный продукт является импортным, то ставятся задачи по налаживанию производства соснового масла в нашей стране, так как для этого имеется хорошая сырьевая база [1].

Основными способами получения терпеновых спиртов является кислотно-каталитическая гидратация живичного скипидара и жидкофазное окисление  $\alpha$ -пинена с использованием различного рода катализаторов. Одним из перспективных направлений переработки скипидара является окисление  $\alpha$ -пинена. Окисление может проходить как с сохранением углеродного скелета, так и с разрушением бициклической системы. Молекула  $\alpha$ -пинена содержит в своей структуре несколько реакционноспособных групп и может окисляться в различных направлениях в зависимости от условий проведения реакции, а также от используемых реагентов [2].

В качестве катализаторов процесса окисления терпеновых углеводородов, в частности  $\alpha$ -пинена, с целью получения терпеновых спиртов (вербенол, вербенон) применяются органические соли и соединения металлов переменной валентности – кобальта, никеля, железа, меди и т.п. Например, как указывают некоторые авторы [3], процесс окисления  $\alpha$ -пинена со стеаратами железа (III) и марганца (II) даже при их довольно высоком молярном содержании, сумма моно-кислородсодержащих веществ не превышает 10% по массе. Также низкая степень конверсии со стеаратами меди (II) и кобальта, также при их небольшом молярном содержании. Со всеми стеаратами, как и с ацетатами, при повышении степени окисления возрастает массовое содержание гидроперекисей в оксидате до 22,6–33,6%, селективность до 46%. Изучение влияния ацетилацетонатов, фталоцианиновых,

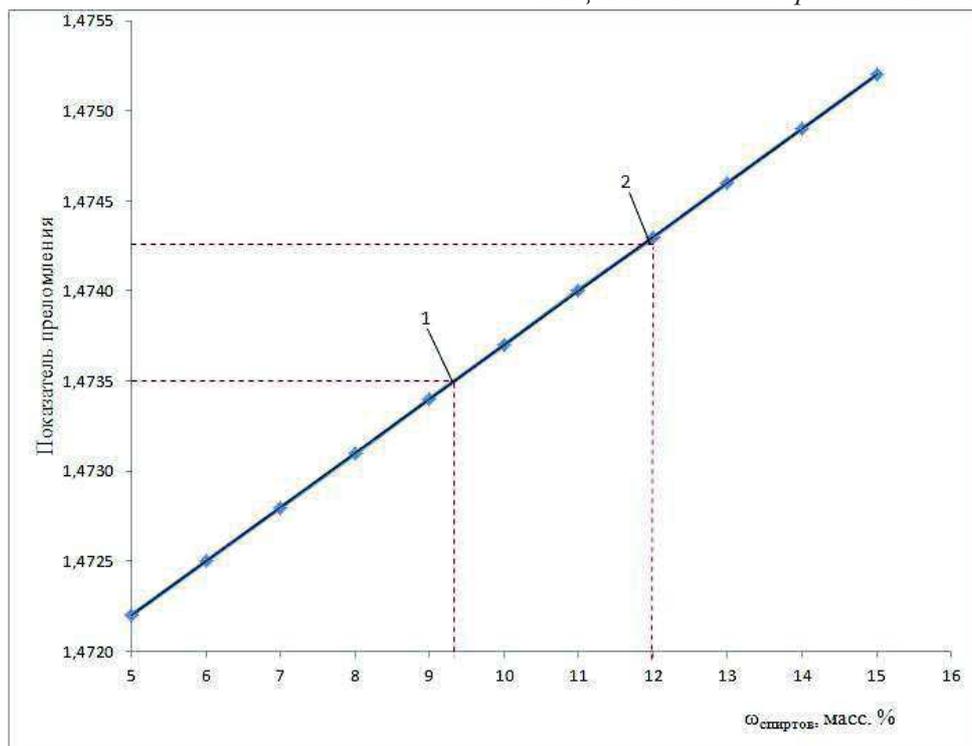
ЭДТА- и фенантролиновых комплексов с металлами на процесс окисления  $\alpha$ -пинена показало, что ацетилацетонаты по эффективности влияния на выход моноокислородсодержащих веществ располагаются в следующий ряд:  $Co > Cu > Ni$  [4]. Селективность составляет около 45%, а массовая доля гидроперекисей в оксидате во всех случаях составляет более 17%.

Целью данной работы являлось изучение процесса жидкофазного окисления  $\alpha$ -пинена с использованием стеарата  $Co$  (II) и ацетилацетоната  $Ni$  (II) в качестве катализаторов, определение выходов кислородсодержащих продуктов и анализ их физико-химических свойств. Окисление  $\alpha$ -пинена (масса 50 г, содержание основного вещества 98,2%) кислородом воздуха в присутствии стеарата  $Co$  (II) проводили при температуре  $80^{\circ}C$ , количеством катализатора 0,1 г, продолжительности процесса 6 ч при расходе воздуха  $307 \text{ мл/см}^3$ . Окисление  $\alpha$ -пинена кислородом воздуха в присутствии ацетилацетоната  $Ni$  (II) проводили в идентичных условиях. По окончании процесса в полученную смесь добавляли щелочь для разрушения гидроперекисей, образовавшиеся в процессе окисления. При добавлении щелочи происходит выпадения темно-коричневого осадка, и происходит расслоение смеси. Для отделения кислородсодержащих продуктов, а также терпеновых углеводородов от полимеров и гидроперекисей проводили перегонку с паром. Полученный продукт, состоящий из кислородсодержащих соединений и терпеновых углеводородов осушали над безводным  $Na_2SO_4$ , после этого измеряли показатель преломления для определения выхода спиртов по градуированному графику. Градуировочный график построен для различных смесей, состоящих из чистого вербенена и  $\alpha$ -пинена и показывает зависимость показателя преломления смеси от содержания в ней вербенена (таблица 1).

**Таблица 1 – Показатели преломления при соотношении  $\alpha$ -пинен : вербенон, масс.**

Соотношение $\alpha$ -пинен : вербенон, масс.				
1 : 0	0,8 : 0,2	0,5 : 0,5	0,3 : 0,7	0 : 1
Показатель преломления смеси, $n_D^{20}$				
1,4720	1,4752	1,4820	1,4910	1,4979

По градуировочному графику (рисунок 1) можно определить выход кислородсодержащих продуктов по их показателю преломления. Показатель преломления продуктов окисления с использованием стеарата  $Co$  (II) составляет 1,4743, а при применении ацетилацетоната  $Ni$  (II) составляет 1,4739, что соответствует выходу продуктов окисления 12,0 и 9,2% соответственно.



1 – ацетилацетонат Ni (II); 2 – стеарат Co (II)

**Рисунок 1 – Зависимость показателя преломления от содержания вербена в продуктах окисления α-пинена**

Таким образом, можно сделать вывод, что по селективности процесса, а также выходу кислородсодержащих продуктов, стеарат Co (II) является лучшим катализатором по сравнению с ацетилацетонатом Ni (II). Поэтому дальнейшее исследование в области жидкофазного окисления α-пинена будут проводиться с использованием данного катализатора, варьируя только основными параметрами процесса, для достижения максимального выхода кислородсодержащих соединений и уменьшения образования побочных продуктов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Журавлев, И.П. Канифоль и скипидар и продукты их переработки / И.П. Журавлев. – Москва: Лесная промышленность, 1988. – 71 с.
2. Сравнительное изучение аэробного окисления скипидара / С.Ю. Меньшиков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – №1. – С. 56–58.
3. Кислицин, А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления α-пинена кислородом воздуха. Сообщение 1 / А.Н. Кислицин, А.Н. Каблукова, А.Н. Трофимов // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С. 53–59.