

УДК 620.22:678.027.3:541.1

МАКАРЕВИЧ Анна Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ АКТИВНЫХ
ПЛЕНОЧНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ**

**05.17.06 – Технология и переработка пластических масс,
эластомеров и композитов**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Минск – 2000

Работа выполнена в Государственном научном учреждении
Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого
Национальной академии наук Беларуси

Научный консультант – доктор технических наук,
профессор **Пинчук Л. С.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, чл.-корр. НАНУ,
профессор **Лебедев Е. В.**

доктор химических наук,
профессор **Круль Л. П.**

доктор технических наук,
профессор **Неверов А. С.**

Оппонирующая организация – Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)

Защита состоится "20" декабря 2000 г. в 14 часов на заседании
Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при Белорусском государственном
технологическом университете, 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13 а,
телефон ученого секретаря (017) 227-73-50, факс (017) 227-62-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
государственного технологического университета.

Автореферат разослан "10" ноября 2000 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций



В. Б. Снопков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Прогрессивной тенденцией развития технологии и физико-химии полимеров является создание нового поколения полимерных материалов с дополнительными функциональными свойствами. Такие материалы могут реагировать и оказывать активное воздействие (физической, химической, биологической природы) на сопряженные с ними среды и объекты. Активные полимерные материалы (АПМ) постепенно вытесняют из различных сфер производства и потребления традиционные пластики, которые, как правило, выполняют только механические и барьерные функции. Лучшие образцы современной техники ориентированы на многофункциональные материалы. АПМ в наибольшей степени отвечают требованиям эффективности и экономичности в связи с обострившимися глобальными проблемами – ограниченностью сырьевых ресурсов, нарастанием энергетического кризиса, загрязнением окружающей среды. Активные полимеры, способные реагировать на небольшие изменения во внешней среде заранее запрограммированным образом, являются основой так называемых "умных" материалов – перспективных элементов систем искусственного интеллекта. Сегодня АПМ составляют неотъемлемую часть множества коммерческих продуктов.

Непрерывно возрастающий поток научно-технической информации об АПМ обосновывает своевременность работ по ее анализу и классификации. Далеко не исчерпаны технологические возможности получения АПМ. Диссертация посвящена преимущественно пленочным и волокнистым активным композиционным материалам (АКМ) на основе термопластов, характеризующимся большой удельной поверхностью. Экструзионные технологии переработки термопластов усовершенствованы таким образом, что позволяют использовать способность последних к пленко- и волокнообразованию, а развитую активную поверхность пленочных и волокнистых структур – для формирования АКМ, модифицированных функциональными компонентами (ФК) разного типа. Актуальным является обоснование системного подхода к конструированию подобных АКМ. Исследования в указанном направлении призваны способствовать дальнейшему развитию представлений о физико-химической природе межфазных и поверхностных явлений, сопровождающих формирование АКМ, и разработке на этой основе новых технологических методов их получения, а также углубленному пониманию механизмов функционирования и отысканию путей направленного изменения структуры и свойств АКМ с целью повышения их работоспособности и расширения пределов практического приложения.

Многие из исследуемых ФК, в частности, полиазотистые гетероциклические соединения (ПГС), пироны, пиретроиды и др., представляют собой малоизученные объекты теоретической и прикладной химии. В диссертации приведены новые сведения о реакционной способности, физико-химических свойствах, технологических методах переработки совместно с полимерами, нетрадиционных областях применения этих соединений.

192ap

Актуальность работы обусловлена ее ориентацией на динамично развивающиеся отрасли науки – технологию полимеров, физическую химию, биотехнологию, а также направленностью на социальную экологию и решение народно-хозяйственных задач (защита от коррозии, очистка технических сред и выбросов, повышение продуктивности животноводства, обеспечение сохранности пищевых продуктов и т. д.).

Связь с крупными научными программами, темами. Работа выполнена в соответствии с заданиями ГПФИ: Материал 2.22 и 2.23 (гос. рег. № 19941924 и 19941937, 1991-1995), Материал 76 и 77 (гос. рег. № 1996972 и 1996968, 1996-2000), Поверхность 47 (гос. рег. № 1996977, 1996-2000), Диагностика 17 (гос. рег. № 1996976, 1996-2000), Биотехнология 39 и 40 (гос. рег. № 19963328 и 19963329, 1996-2000), заданием РНТП Номатех 6.09 (гос. рег. № 19971509, 1995-1997) и ОНТП (гос. рег. № 9983052, 1998-2000).

Цель и задачи исследования. Цель исследования заключается в разработке физико-химических и технологических принципов создания пленочных и волокнистых АКМ на основе термопластов.

Для достижения цели определены следующие основные задачи:

- обосновать критерии выбора, изучить механизм и оценить параметры активности функциональных компонентов АКМ, установить связь указанных параметров с молекулярным строением ФК;
- разработать технологические методы совмещения термопластов и ФК, изготовить новые АКМ различного назначения;
- исследовать структуру, взаимодействие компонентов, свойства и механизм функционального действия АКМ;
- выявить взаимосвязь структуры, свойств, параметров активности АКМ и их зависимость от рецептуры и технологии изготовления АКМ;
- оптимизировать рецептурно-технологические факторы по критерию получения АКМ с заданными эксплуатационными характеристиками;
- испытать в опытно-промышленном производстве и дать рекомендации к практическому применению разрабатываемых АКМ;
- рассмотреть вопросы регенерации и утилизации АКМ.

Объект и предмет исследования. Объектами исследования являются термопластичные полимеры – ПЭ, ПП, ПА и др., ФК – ингибиторы коррозии (Инк), консерванты пищевых продуктов, инсектициды, магнитные и электропроводящие вещества, адсорбенты, микробициды, культуры микроорганизмов и АКМ на их основе. Предмет исследования – рецептура и технологические методы получения пленочных и волокнистых АКМ, структура, свойства, реакционная способность и механизмы функционального действия ФК и АКМ.

Методология и методы проведенного исследования. Базой для технологических исследований служили следующие методы переработки термопластов: рукоавно-пленочная экструзия, экструзия волокон с пневматическим распылением и последующим отверждением расплава на формообразующей подложке (метод *melt-blowing*), "горячее" прессование и литье под давлением.

Структуру, свойства ФК и АКМ, взаимодействие компонентов АКМ изучали методами инфракрасной и рентгеноэлектронной спектроскопии; оптической, электронной растровой и атомно-силовой микроскопии; рентгеноспектрального микроанализа; ДСК; элементного, рентгеноструктурного, дериватографического анализов. Применяли стандартные методы измерения магнитных, электрических, физико-механических, барьерных, санитарно-гигиенических характеристик АКМ.

Параметры и механизмы функциональной активности ФК и АКМ исследовали путем имитационных (коррозионных, фильтрационных и др.) испытаний с привлечением выше упомянутых методов спектрального и структурного анализа, а также гравиметрии, потенциометрии, адсорбционного и магнитооптического анализов, спектрофотометрии, микробиологического тестирования, паразитологии, комплексометрического титрования, хроматографии, ЭПР, рефлектометрии.

При обработке результатов экспериментов использовали методы математической статистики и корреляционного анализа.

Научная новизна и значимость полученных результатов. Разработаны технологические принципы создания пленочных и волокнистых АКМ на основе термопластов. Они базируются на оригинальных физико-химических методах совмещения ФК с полимерным связующим, приведенным в состояние расплава с развитой активной поверхностью, и на результатах комплексного исследования структуры, свойств и механизма функционального действия ФК и АКМ. Их суть состоит в установлении корреляционных зависимостей "молекулярная структура – свойство" (для ФК), "рецептура – технология – структура – свойство" (для АКМ) и оптимизации на основе этих зависимостей рецептурно-технологических факторов с целью получения АКМ с заданными эксплуатационными характеристиками.

Впервые в качестве эффективных ингибиторов электрохимической и микробиологической коррозии черных и цветных металлов (в атмосфере и водных средах) систематически исследованы ПГС из ряда 5-R-тетразолов, 3-R-5-R'-1,2,4-триазолов. Установлена связь между противокоррозионными характеристиками и параметрами молекулярного строения ПГС, что позволяет на этапе выбора ИнК прогнозировать их защитную способность. Обнаружено и объяснено пассивирующее действие нитро-1,2,4-триазолов на сталь при анодной поляризации в водных растворах электролитов. Доказан активационно-блокировочный механизм защиты стали тетразолами (на примере незамещенного тетразола), обусловленный формированием на поверхности металла фазового адсорбционного слоя, состоящего из кластеров координационных соединений (КС) депротонированного тетразола с адсорбционными центрами Fe(II).

Разработан алгоритм конструирования ингибированных противокоррозионных полимерных пленок (Π^3), определяющий последовательность действий при их рецептурно-технологической оптимизации для достижения заданных защитных характеристик в конкретной электрохимической системе ИнК (Π^3) –

металл (Me) – агрессивная среда. Алгоритм предусматривает изучение механизма функционирования P^3 в подобной системе и выработку требований к служебным функциям P^3 как источника ИнК, диффузионного и механического барьера с целью обеспечения надежности противокоррозионной защиты.

Выявлена способность биохимически активных полимерных пленок (БПП), содержащих в качестве ФК пищевые консерванты и антиоксиданты в жидкой фазе, ингибировать процессы роста микроорганизмов, которые вызывают порчу пищевых продуктов. Определена роль в механизме защитного действия БПП структурно-релаксационных процессов в полимерной матрице и синергизма, обеспечивающих доставку консерванта из объема пленки к продукту.

Установлены закономерности смачивания и растекания вязких органических жидкостей по поверхности полимерных электретов, позволяющие учитывать влияние поляризационного заряда на кинетику этих процессов.

Обнаружено, что формирование методом *melt-blowing* магнитных полимерных волокнистых фильтроматериалов (ПВФ) сопровождается взаимодействием полимерного связующего (ПЭ) и ферритового наполнителя ($SrO \cdot 6Fe_2O_3$) путем растворения оксидов Sr и Fe окисленным расплавом и их химической реакции с образованием в граничных слоях полимер – феррит металлосодержащих (предположительно карбоксилатных) соединений. Наряду с этим, происходит электрическая поляризация ПВФ, что обусловлено спецификой процесса *melt-blowing*. Пространственная локализация, величина и стабильность электретного заряда зависят от структурных и магнитных характеристик ПВФ.

Исследовано влияние пространственно-неоднородных магнитных полей (МП) на агрегативную и кинетическую устойчивость дисперсных систем, содержащих ферро-, пара- и диамагнитные твердые или жидкие частицы, диспергированные в вязкой органической либо водной средах. Описаны кинетическая модель и механизмы коагуляции, инициируемой движением частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде под действием градиентного МП. Обнаружен магнетозлектрический эффект, выражающийся в ускорении дрейфа в градиентном МП парамагнитных частиц, подвергнутых электризации.

Определены структурные особенности композитных ПВФ, которые содержат адгезионно закрепленные на поверхности полимерных волокон частицы микропористых адсорбентов. Найдены зависимости, связывающие структурно-рецептурные и сорбционные параметры ПВФ, что позволяет прогнозировать и технологически регулировать их эксплуатационные характеристики.

Установлен механизм улавливания ионов тяжелых металлов Fe(II), Cu(II) из водных растворов при их фильтровании через ПВФ, модифицированные комплексообразователями из ряда тетразолов. На поверхности раздела фаз вода – модифицированное волокно образуются устойчивые нерастворимые тетразолатные КС металлов. Впервые детально исследованы элементный состав, молекулярное строение и морфология этих адсорбционных образований.

Изучен механизм функционального действия ПВФ, модифицированных микрободидными ФК. Под влиянием последних значительно удлиняется фаза

развития-приспособления и практически полностью тормозится фаза логарифмического роста тестовых бактерий в фильтруемой среде.

Установлены принципы функционирования элементов на основе *melt-blown* ПВФ как носителей ассоциаций микроорганизмов в биофильтрах при биологической очистке химически загрязненных и "замасленных" промышленных сточных вод. Выявлены преимущества ПВФ перед типовыми бионосителями.

Исследованы закономерности влияния МП, генерируемых ферритонаполненными термопластами, на процессы роста микроорганизмов. Доказано стимулирующее воздействие слабых МП магнитопластов на биохимические процессы, определяющие рост и метаболическую активность микробных клеток.

Практическая значимость (экономическая, социальная) полученных результатов. Разработаны рецептуры и оригинальные технологические методы получения новых АКМ различного назначения. В их числе:

- П³, липкие ленты, покрытия, жидкие составы для консервации и межоперационной защиты металлоизделий от атмосферной и микробиологической коррозии;

- БПП для упаковывания и защиты от порчи пищевых продуктов;

- бирки с инсектицидным элементом (ИЭ) для мечения крупного рогатого скота (КРС) и его защиты от насекомых – эктопаразитов;

- антисептические медицинские пластыри;

- радиопоглощающие материалы как средства обеспечения электромагнитной совместимости и безопасности радиотехнических систем;

- многофункциональные ПВФ – магнитные, электретные, адсорбционные, микробицидные, носители микроорганизмов в биофильтрах – для систем очистки технических сред и промышленных стоков.

Опытно-промышленная проверка разработанных АКМ, проведенная на ряде предприятий Республики Беларусь и стран СНГ, обосновывает возможность их использования в качестве коммерческого продукта.

Опытные П³ по результатам испытаний в ОАО "Харьковский подшипниковый завод" показали себя как высокоэффективные средства противокоррозионной защиты металлоизделий (14 наименований), не хуже зарубежных пленок Cortec и Zerust (США). ИнК 5-фенилтетразол и его калиевая соль рекомендованы к применению на предприятиях электронной промышленности в составе консервационных покрытий печатных плат (ТУ РБ 14734987.043-99). Получено разрешение Минздрава РБ на производство и применение БПП (ТУ 88 БССР 3535276-020-91, ТУ РБ 03535279-001-94) в качестве упаковочных материалов для мясопродуктов (испытания успешно прошли на Гомельском мясокомбинате). По результатам проверки в животноводческих хозяйствах РБ бирки с ИЭ для мечения КРС (ТУ РБ 03535279.086-2000) рекомендованы к промышленному внедрению, их производство организовано на Республиканском унитарном предприятии СКТБ "Металлополимер". Технология и оборудование для получения магнитных ПВФ проданы по контракту в Ю. Корее, где с участием Ко-

рейского института науки и технологии (KIST) фирмой Shin Yang Ind. Co., Ltd. построен завод по производству фильтров очистки воды и технических масел. Разработанные ПВФ выдержали опытно-промышленную апробацию в системах очистки питьевой воды (Республиканский центр гигиены и эпидемиологии), смазочных и рабочих сред машин и механизмов (ПО "Гидроавтоматика", Станкостроительное ПО им. С. М. Кирова и др.), биологической очистки промышленных сточных вод (ГНЦ прикладной микробиологии, г. Оболенск, РФ), как адсорбенты нефтепродуктов (ПО "Белоруснефть") и др.

Налаживание производства этого перечня АКМ в Беларуси позволит решить ряд экологических задач, отказаться от закупок дорогостоящих материалов аналогичного назначения за рубежом, коммерческие продукты на основе разработанных АКМ могут быть предметом экспорта в страны СНГ и Восточной Европы.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- концепции и методология создания пленочных и волокнистых АКМ на основе термопластов;
- механизм противокоррозионного действия и закономерности влияния молекулярного строения ПГС на их реакционную способность как ингибиторов электрохимической и микробиологической коррозии, структура адсорбционных пленок тетразола, формирующихся на поверхности защищаемого металла;
- алгоритм конструирования, рецептура и технология изготовления, механизм противокоррозионного действия ПГС-содержащих П³;
- рецептура и технология получения БПП, закономерности физико-химических и микробиологических процессов, определяющих механизм защиты от порчи упакованных в БПП продуктов;
- рецептура и оригинальные способы изготовления на базе технологии *melt-blowing* активных ПВФ, модифицированных ФК различного типа, закономерности влияния состава и структуры ПВФ на их эксплуатационные характеристики;
- феномены электрической поляризации магнитных *melt-blown* ПВФ и химического взаимодействия расплава полимерного связующего с ферритовым наполнителем;
- кинетическая модель и механизмы коагуляции под действием пространственно-неоднородного МП дисперсных систем, моделирующих промышленные сточные воды и технические масла, загрязненные дисперсиями или эмульсиями ферро-, пара- и диамагнитных веществ;
- механизм улавливания из жидких сред ионов металлов тетразолсодержащими ПВФ, молекулярное строение адсорбционных комплексов Cu(II) и Fe(II) с моно- и полиядерными тетразолами;
- результаты пилотных испытаний элементов из ПВФ как носителей микроорганизмов в биофильтрах в процессах аэробной биологической очистки химически загрязненных и "замазанных" промышленных сточных вод;

– закономерности влияния МП, генерируемых магнитными АКМ, на процессы роста микробных клеток.

Личный вклад соискателя. Соискатель сформулировал главные направления исследований [9, 10, 12, 21, 27, 46], планировал наиболее ответственные экспериментальные работы и непосредственно участвовал в них [2-6, 10-67], занимался обобщением полученных результатов и написанием основных научных публикаций [1-8, 10-26, 34, 35, 38-46, 48, 51, 54, 56, 57, 60-63, 67], принимал участие в составлении патентных заявок [68-89], выпуске и испытаниях опытно-промышленных партий разрабатываемых материалов, оформлении научно-технической документации.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на XV и XVI Менделеевских съездах по общей и прикладной химии (Минск, 1993; Санкт-Петербург, 1998); международных конференциях "Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды" (Минск, 1994), "Полимерные композиты" (Солигорск, 1995; Гомель, 1998), "Surface forces" (Moscow, 1996), "Polymer-Solid Interfaces: From Model to Real Systems" (Namur, Belgium, 1996), "Mechanics of Composite Materials" (Riga, 1995; 1998), "Relaxation in Complex Systems" (Vigo, Spain, 1997); The Polymer Processing Society Meetings (Stuttgart, Germany, 1995; Sorrento, Italy, 1996; Gothenburg, Sweden, 1997); международных конгрессах "Вода: экология и технология" (Москва, 1996), "Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине" (Санкт-Петербург, 1997; 2000), "Защита-98" (Москва, 1998); европейских конгрессе по биотехнологии (Budapest, 1997) и конференциях "Application of Surface and Interface Analysis" (Montreux, Switzerland, 1995), "Thin Organized Films" (Potsdam, Germany, 1998); Всепольских научно-технических конференциях "Полимерные композиты" и "Успехи в области переработки термопластов" (Щецин, 1994; 1997 и Ченстохова, 1995); конференции "Проблемы медицинской и экологической биотехнологии", посвященной 25-летию ГНЦ прикладной микробиологии (Оболенск, 1999); семинаре перспективных исследований "Оценка спонсируемых биохимических исследований в России для нового тысячелетия" (Новосибирск, 1999); республиканских научно-технических конференциях по композиционным материалам, новым материалам и технологиям (Солигорск, 1992; Гомель, 1993; Минск, 1994).

Опубликованность результатов. Основные результаты диссертации опубликованы в 89 работах, в том числе 2 монографиях, 21 статье в научных журналах, 13 статьях в сборниках, 31 тезисах докладов, 22 описаниях изобретений к патентам. Общий объем опубликованных материалов составляет 690 стр.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 7 глав, списка использованных источников и приложений. Объем диссертации составляет 366 стр., включая 100 рис. на 72 стр., 56 табл. на 31 стр., 20 приложений на 58 стр. и ссылок использованных источников из 685 наименований на 45 стр.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В первой главе дан анализ современных тенденций прикладной физико-химии и технологии пластмасс, обусловивших появление в последние десятилетия и расширение областей применения нетрадиционных материалов с дополнительными функциональными свойствами. Вводится понятие активных материалов, способных посредством электромагнитных и других физических, а также химических или биологических воздействий, источником которых они являются, реагировать и направленно влиять на состав, структуру и свойства взаимодействующих с ними сред и объектов.

Обоснована целесообразность создания активных материалов на базе полимеров по критериям технологичности, материалоемкости и экономической эффективности. Обсуждается актуальность этого направления материаловедения, нацеленного на наиболее полную реализацию потенциальных возможностей полимерных материалов в условиях обострившихся сырьевых, энергетических и экологических проблем в сферах общественного производства и потребления.

Дана классификация АПМ по наиболее общим структурно-технологическим признакам и механизму воздействия на сопряженные с ними среды и материалы. Определена целесообразность рассмотрения номенклатуры и назначения АПМ в пределах каждой из классификационных групп.

Концептуально обсуждена методология и приведена классификация технологических методов получения АКМ. В качестве классификационных критериев выбрана природа технологических воздействий, обуславливающих физическую, химическую или биологическую активацию полимерного материала. Оценены границы применимости, достоинства и недостатки различных технологических методов получения АКМ. Особое внимание уделено технологиям формирования термопластичных пленочных и волокнистых АКМ. Подчеркнуто, что последние представляют собой специфический в технологическом плане объект, обладающий развитой высокорекреакционной способной поверхностью, что обеспечивает дополнительные возможности для эффективного модифицирования структуры и свойств материала.

АПМ рассматриваются как ступень к "умным" материалам, функциональная активность которых саморегулируется в ответ на изменяющиеся условия эксплуатации.

На основании проведенного анализа и систематизации данных об АПМ сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты, средства и методы исследований. Объектами служили пленочные и волокнистые АКМ на основе термопластов – ПЭВД, ПЭНД, ПП, ПА, пентапласта и др. и соответствующие ФК: ИнК – 5-R-тетразолы и 3-R-5-R'-1,2,4-триазолы (гл. 3 – табл. 1, рис. 1), имидазол, бензо-1,2,3-триазол (БТА) и др.; консерванты пищевых продуктов – кориандровое и нерафинированное горчичное масла, D-глюкоза, аскорбиновая кислота, карбо-

новые кислоты, их соли и эфиры, производные α -пирона и т.п.; инсектицид перметрин; микробицидные препараты – бензойная кислота, фурацилин, миконазол-нитрат, винилин, органические экстракты листа березы и хвои сосны; магнитные и электропроводящие вещества – магнитнотвердые ферриты бария и стронция, магнитномягкий марганец-цинковый феррит, технический углерод, углеродные волокна, порошки металлов – железа, меди, никеля, алюминия, их оксиды и др.; пористые адсорбенты – древесный активный уголь (ДАУ); комплексообразователи с ионами металлов – тетразол (Тет), 5-фенилтетразол (ФТет), бис-(β -тетразол-5-илэтил)овый эфир (БТетЭ), трис-(β -тетразол-5-илэтил)нитрометан (ТТетН); сложные ассоциации микроорганизмов на основе паспортизованных штаммов ГНЦ прикладной микробиологии (Оболенск, РФ).

В качестве носителей ФК использовали: пластификаторы термопластов – спирты, эфиры дикарбоновых кислот, нефтяные и растительные масла и др.; лаки; компоненты клеевых слоев – битум, каучуки, смолы, воски и т.д.

Листовые и пленочные АКМ изготавливали методами "горячего" прессования, рукавной экструзии (агрегат ЛРП 45-700М) и полива из раствора, волокнистые АКМ в виде нетканых полотен и элементов устойчивой конфигурации – методом экструзии с пневматическим распылением полимерного расплава на формообразующую подложку, формо-изделия – литьем под давлением на термопласт-автоматах (ДА-3130) и вертикальных литьевых машинах (ПЛ-71). ФК вводили непосредственно в перерабатываемую полимерную композицию, либо на разных стадиях формирования АКМ с помощью специально разработанных технологических приемов. Магнитонаполненные АКМ намагничивали в мощных импульсных МП (конденсаторная установка УИН-2000). Термоэлектретные материалы получали, воздействуя на них внешним электрическим полем при повышенной температуре (источники питания Б5-50, АФ-3), поле снимали после охлаждения образцов.

Структуру, физико-химические и функциональные свойства ФК и АКМ, физико-химические взаимодействия компонентов АКМ изучали методами ИК (абсорбционной и МНПВО) спектроскопии (спектрометры UR-20, Specord M-80, Perkin Elmer-1720) и рентгеноэлектронной спектроскопии (спектрометр ЭС-2401); оптической (микроскоп МПСУ-1, автоматический анализатор изображений Min-Magescan), электронной растровой (микроскопы TSM-50A, Nanolab-7) и атомно-силовой (микроскоп Nanotop-203) микроскопии; элементного (СНН-анализатор Hewlett-Packard 185 В), рентгеноструктурного (дифрактометр ДРОН-3М), дериватографического (дериватограф Q-1000, термоанализатор Setram-TG-92) анализ; ДСК (прибор ДСМ-3А); рентгеноспектрального микроанализа (микрозонд Comeca MS-46). Остаточную магнитную индукцию на поверхности (B_s) АКМ оценивали с помощью измерителя Ш 1-8. Электретное состояние материалов (эффективную поверхностную плотность заряда – ЭППЗ и спектры токов термостимулированной деполяризации – ТСД) исследовали компенсационным и электретно-термическим методами. Физико-механические

и барьерные характеристики АКМ определяли по стандартным методикам, кислородопроницаемость пленочных АКМ – с помощью³ электрохимического датчика, кинетику выделения ФК из АКМ – гравиметрическим методом.

Электрохимическую активность ПГС и П³ изучали по их влиянию на скорость коррозии металлов гравиметрически и потенциодинамически (потенциостат ПИ 50-1.1). Противокоррозионные характеристики П³ устанавливали стандартным имитационным методом по площади коррозионных разрушений на поверхности упакованных в П³ металлических образцов после ускоренных испытаний в условиях циклического нагревания-охлаждения при высокой относительной влажности воздуха.

Защитные характеристики БПП определяли путем контроля показателей качества упакованных в пленки пищевых продуктов при заданных условиях хранения с помощью стандартных органолептических, химических и микробиологических методов. При санитарно-гигиенических исследованиях БПП руководствовались соответствующей инструкцией, относящейся к полимерным материалам, предназначенным для контакта с пищевыми продуктами.

Микрообидные свойства ФК и АКМ оценивали по показателям торможения ими роста тест-микробов на твердых и в жидких питательных средах. Кинетику роста бактерий в жидких средах исследовали фотоколориметрически (ФЭК КФК-2).

Эффективность и безвредность бирок для мечения КРС, снабженных инсектицидным элементом, изучали путем ускоренного энтомологического анализа, а также методами паразитологии и токсикологии, применяемыми в ветеринарии и животноводстве.

Кинетику растекания жидкостей по поверхности полимерных электретов исследовали с помощью микроскопа ММИ-2 с гониометрическим окуляром.

Параметры радиопоглощения АКМ оценивали по коэффициенту отражения СВЧ-излучения в диапазоне частот 2,7-4,0; 5,5-8,5; 8,2-12,0 ГГц при нормальном падении волны – в волноводных трактах (измерители КСВ_н панорамные Р2-56, Р2-60 и Р2-61).

Магнито-коагуляционные процессы в дисперсных системах исследовали с помощью магнито-оптического анализатора, содержащего в качестве источника пространственно-неоднородного МП короткий соленоид. Адсорбционные параметры ПВФ определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Micrometric 2100) и паров бензола (вакуум-адсорбционная установка с весами Мак-Бена), а также адсорбции метиленового голубого из водно-спиртовых растворов фотоколориметрически (ФЭК 56-МП). Нефте- и маслосмкость ПВФ в статических и динамических условиях регистрировали гравиметрическим и экстракционно-гравиметрическим методами, сорбционную емкость комплексообразователей и модифицированных ими ПВФ по ионам Cu(II) – трилонометрически.

Работоспособность ПВФ – носителей микроорганизмов оценивали на плотных биофильтрах по показателям эффективности биоочистки химически за-

грязненных и "замасленных" промышленных сточных вод. Общую загрязненность стоков на входе и выходе биофильтров определяли по индексу химического потребления кислорода (ХПК), а по отдельным веществам – газохроматографически (хроматограф Хром-2), содержание масел – экстракционно-гравиметрически. Влияние магнитных полей АКМ на процессы роста микроорганизмов изучали методами микробиологического тестирования с привлечением фотоколориметрии и ЭПР-спектроскопии (радиоспектрометр РЭ-1306).

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики с использованием компьютерной техники и специальных программ.

В третьей главе дана общая характеристика ингибированных АКМ, изложены технологические принципы их получения и физико-химические основы противокоррозионного действия. Рассмотрены структурные особенности и служебные свойства широкой номенклатуры ингибированных материалов, приведены примеры их высокоэффективного применения в технике.

Подчеркнуто, что особую актуальность в условиях экологического кризиса и ужесточающихся требований к средствам противокоррозионной защиты приобрели исследования, связанные с поиском новых малотоксичных, высокоэффективных и универсальных ИнК, которые способны предотвращать электрохимическую и микробиологическую коррозию черных и цветных металлов. Не менее важными являются работы по созданию пленочных АКМ на базе таких ИнК. В связи с этим систематически исследованы новые в противокоррозионной технике ИнК – полиазотистые гетероциклические соединения ряда 5-R-тетразолов, 3-R-5-R'-1,2,4-триазолов, оценена их способность тормозить электрохимическую и микробиологическую коррозию металлов.

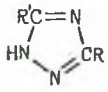
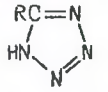
Все исследуемые ПГС активно влияют на коррозию стали и меди в водных растворах сульфата натрия, моделирующих агрессивную среду при атмосферной коррозии (табл. 1). Большинство ПГС являются ИнК смешанного действия с преимущественным подавлением анодного процесса. Многие ПГС не уступают промышленному ИнК – БТА, либо превосходят его по защитным характеристикам. Обнаружена связь последних с параметрами молекулярного строения азолов.

Наблюдаются линейные корреляционные зависимости между коэффициентами торможения коррозии и параметрами основности ($pK_{\text{в}}$, $pK_{\text{вн}}$) ПГС, а также электронными константами заместителей в цикле ($\sigma_{\text{п}}^0$). Характер зависимостей указывает на хемосорбционный механизм ингибирования коррозии стали и меди этими соединениями. В реакционных сериях 5-R-тетразолов и 3-R-5-R'-1,2,4-триазолов коэффициенты торможения коррозии изменяются симбатно величинам основности ПГС. Электронодонорные заместители, повышая электронную плотность на реакционном центре молекулы, ответственном за хемосорбцию, способствуют упрочнению связи "азол-металл" и увеличивают ингибирующую способность ПГС. Электроноакцепторные заместители, действуя

обратно, понижают ее. Обсуждаются причины отклонения некоторых исследуемых ПГС от корреляционных зависимостей.

Таблица 1

Влияние ПГС на коррозию металлов в водных растворах Na_2SO_4 по данным потенциометрии: [ПГС] 0,06 моль/л, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 0,05 моль/л¹

Структурная формула ПГС		Защищаемый металл							
				сталь 10 кп			медь М-3		
R	R'	R	$\Delta U_{\text{кор}}$, мВ	$\lg \gamma_{i_{\text{кор}}}$	$\lg \gamma_{i_{\text{max}}}$	$\lg \gamma_{i_{\text{пас}}}$	$\Delta U_{\text{кор}}$, мВ	$\lg \gamma_{i_{\text{кор}}}$	$\lg \gamma_{i_{\text{max}}}$
H	H	—	90	0,40	0,12	0,20	8	0,91	—
H	SH	—	101	0,70	0,40	0	2	1,00	—
H	NH_2	—	164	0,90	0,51	0,10	3	1,40	—
NH_2	NH_2	—	185	1,00	0,88	0,24	6	1,45	—
NO_2	H	—	260	-1,00	0,63	2,67	36	0,35	—
NO_2	Br	—	282	-1,30	0,45	2,54	—	—	—
—	—	H	65	0,10	0,60	—	34	1,00	0,32
—	—	CH_3	51	0,40	0,86	—	10	1,20	0,50
—	—	NH_2	78	0,55	1,14	—	10	1,50	0,58
—	—	CCl_3	157	-0,85	-0,35	—	62	0,15	0,20
—	—	$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	58	-0,42	-0,06	—	123	0,40	0,33
—	—	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-12	—	-0,84	—	-350	-0,80	-0,36
—	—	C_6H_5^2	160	0,80	1,82	—	40	1,70	0,60
—	—	C_6H_5^3	160	1,00	1,80	—	35	1,71	—
БТА		—	140	0,40	0,70	2,49	17	1,20	0,48

Примечания: 1. $\Delta U_{\text{кор}}$ – изменение потенциала коррозии при введении ингибитора; $\lg \gamma_{i_{\text{кор}}}$, $\lg \gamma_{i_{\text{max}}}$ и $\lg \gamma_{i_{\text{пас}}}$ – коэффициенты снижения токов коррозии, токов при предельной анодной поляризации и потенциалах устойчивой пассивации металла; 2. и 3. – Натриевая и калиевая соли ФТет, соответственно.

Выявлено специфическое влияние нитро-1,2,4-триазолов на процессы электродной поляризации стали (рис. 1). Электрохимическое восстановление нитрогруппы при близких к положительным значениям потенциалов обуславливает ускорение катодного процесса, что приводит к облагораживанию потенциала свободной коррозии. Одновременно зарегистрировано увеличение скорости анодной реакции, катализируемой продуктами восстановления нитрогруппы. Вместе с тем, при незначительной анодной поляризации стали в присутствии нитротриазолов имеет место пассивация металла, что предопределяет пер-

спективность применения этих соединений в качестве ИнК стали в системах с дополнительной внешней поляризацией.

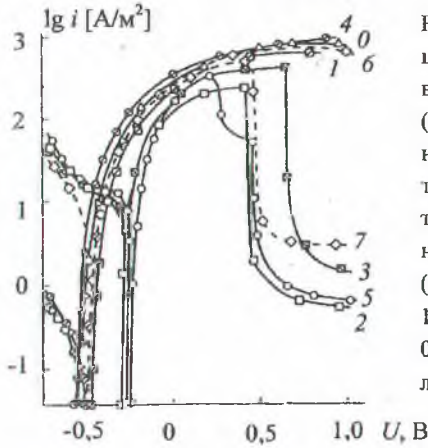


Рис. 1. Катодные и анодные поляризационные кривые стали 10 кп в 0,05 М водном растворе Na_2SO_4 в отсутствие (0) и при наличии в растворе соединений: 1,2,4-триазола (1); 3-нитро-1,2,4-триазола (2); 5-бром-3-нитро-1,2,4-триазола (3); 1,2,4-триазол-5-она (4); 3-нитро-1,2,4-триазол-5-она (5); бис-(1,2,4-триазол-5-ил)а (6); бис-(3-нитро-1,2,4-триазол-5-ил)а (7); концентрации 0,02 и 0,06 М (пунктирные и сплошные линии соответственно).

Установлены и количественно оценены фунги- и бактериотоксичность ПТС по отношению к грибам родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma* и тест-бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*, метаболиты которых стимулируют коррозию металлов.

Сделано заключение о высокой противокоррозионной активности ПТС и перспективности их применения как эффективных ингибиторов электрохимической и микробиологической коррозии черных и цветных металлов (Пат. 1813 ВУ).

Исследован механизм противокоррозионной защиты стали тетразолами (на примере незамещенного тетразола). Торможение коррозии обусловлено взаимодействием Tet с активными реакционными центрами Fe(II) на поверхности стали и образованием хемосорбционного защитного слоя (ЗС) толщиной ~ 8 нм, состоящего из КС депротонированного Tet с Fe(II). Анион тетразола выступает в качестве бидентатно-мостикового лиганда и координируется к иону металла по атомам азота N_1 и N_4 цикла. Вероятнее всего образуется октаэдрический координационный узел вследствие вхождения молекул воды во внутреннюю координационную сферу. КС соответствует структурная формула $[\text{Fe}(\text{CN}_4\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_m$. В результате образования водородных связей между молекулами воды и некоординированными к металлу атомами азота тетразольного лиганда формируется многослойная сетчатая структура КС. Молекулы КС агрегируют в кластеры средних размеров $250 \times 300 \times 8$ нм, которые являются основными морфологическими элементами ЗС. Обнаружена структурная анизотропия по толщине ЗС, обусловленная включениями Fe_2O_3 (концентрация последних увеличивается по мере приближения к поверхности металла). Полученные результаты указывают на активационно-блокировочный механизм торможения коррозии стали тетразолами с преобладанием эффекта экранирования

металла фазовым хемосорбционным ЗС. Идентичные по структуре ЗС образуются на поверхности стальных образцов после их экспонирования как непосредственно в Tet-содержащих водных растворах электролита, так и упакованными в модифицированную тетразолом Π^3 в термовлажностных камерах.

Разработан научный подход и предложен алгоритм конструирования ингибированных Π^3 с заданной защитной способностью (рис. 2).

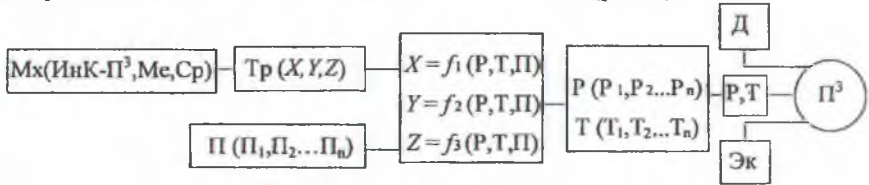


Рис. 2. Алгоритм конструирования ингибированных Π^3 .

Для рецептурной и технологической оптимизации выделены три основные функции Π^3 : X – источник ИнК, Y – диффузионный барьер, Z – механический барьер. Требования к свойствам Π^3 по каждой из функций (X – кинетике выделения ИнК из полимерной матрицы; Y – паро-, газо-, ионопроницаемости; Z – деформационно-прочностным характеристикам) описываются матрицей требований $Tr(X, Y, Z)$. Последняя определяется из кинетических и других данных о процессе коррозии и механизме (Mx) его ингибирования в конкретной электрохимической системе ИнК (Π^3) – металл (Me) – агрессивная среда (Cr). Характеристики X, Y, Z зависят, в свою очередь, от структуры Π^3 . Последняя обусловлена параметрами свойств компонентов, которые описываются матрицей $\Pi(\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3, \dots, \Pi_n)$, их соотношением, то есть рецептурой (P), а также технологией (T) изготовления материала. Зная требуемые значения X, Y, Z и функции $X = f_1(P, T, \Pi)$, $Y = f_2(P, T, \Pi)$, $Z = f_3(P, T, \Pi)$, можно выбрать подходящие P и T для совокупностей компонентов материала, обладающих комплексом свойств Π . На заключительном этапе проектирования материал оптимизируют по критериям экономичности ($Эк$) и долговечности ($Д$).

Алгоритм может служить основой для формирования банка данных с целью реализации математического моделирования Π^3 . В настоящей работе алгоритм опробован с привлечением необходимых эмпирических данных на примере конструирования ПГС-содержащих Π^3 . Основопологающей для оптимизации рецептуры Π^3 является функция X , определяющая требуемую кинетику выделения ПГС из полимерной матрицы ($\PiЭ$), чтобы обеспечить образование за короткое время (до начала развития интенсивного коррозионного процесса) формирование сплошного адсорбционного ЗС ингибитора на поверхности металла с учетом характера распределения ИнК в упаковочном пространстве и других его миграционных потоков. Требования к функциям Y, Z – технически приемлемые барьерные и деформационно-прочностные характеристики Π^3 . Для прогнозирования X изучена летучесть ПГС. Установлена ее связь с электронным

строением соединений. Большинство исследуемых ПГС по показателю летучести находятся на уровне традиционных летучих ингибиторов атмосферной коррозии. Исследована термодинамическая и технологическая совместимость, термическая стойкость компонентов П³. Из ряда пластификаторов (Пл) полиолефинов по критериям совместимости и относительно низкой токсичности выбраны подходящие носители ПГС: бензиловый спирт, эфиры алифатических декарбоновых кислот, в частности бис-(2-этилгексил)себацинат, и их смеси. Исследованы кинетика выделения ПГС, Пл, смесей ПГС + Пл из полимерной матрицы, диффузионные и деформационно-прочностные свойства пленок при разных концентрациях ПГС и Пл в П³. Наилучшим образом требованиям Тр (X, Y, Z) отвечают П³, содержащие 3-5 % масс ИнК (ПГС) и 9-15 % выбранных Пл. Результаты ускоренных противокоррозионных испытаний свидетельствуют о высокой защитной способности П³ оптимизированного состава и подтверждают работоспособность алгоритма.

Обсуждается механизм противокоррозионного действия ПГС-содержащих П³.

Описаны технологические варианты введения ПГС в полимерную основу при формировании П³ методом рукавной экструзии. Широкий диапазон физико-химических характеристик в ряду ПГС позволяет реализовать их совмещение с полимером разными методами: 1) введением ИнК в экструдированную полимерную композицию; 2) термодиффузионным насыщением полимерной основы, находящейся в вязкотекучем состоянии, на стадии выхода полимерного рукава из дорна экструзионной головки ингибитором из газовой (пары ИнК) или жидкой (ИнК + Пл) фаз; 3) комбинированием методов 1 и 2. Обоснован выбор тех или иных технологических вариантов в зависимости от характеристик ПГС – летучести, термостойкости, растворимости в Пл и т.д.

Предложен универсальный способ совмещения ИнК с полимерной основой, приемлемый для всех соединений исследуемого класса. По внутренней поверхности полиэтиленового рукава, формируемого методом экструзии с раздувом, сливают раствор ПГС в лаке на основе сополимера этилена с винилацетатом или поливинилбутирала. Сформированная таким образом пленка представляет собой двухслойную структуру – полиолефиновая подложка с лаковым покрытием, регулирующим кинетику выделения ИнК из П³. Проблемы, возникающие при адгезионном закреплении слоев, решаются с помощью оригинальных технологических приемов (Пат. 1943 ВУ).

Приведены данные о структуре и технологии изготовления липких полимерных лент, ингибированных ПГС. Их особенностью является выполнение ПГС не только противокоррозионной функции, но и стабилизатора адгезии клейкого слоя к металлической подложке (Пат. 2668 ВУ).

Разработаны рецептуры жидких ПГС-содержащих составов для межоперационной защиты металлов от атмосферной коррозии.

В четвертой главе охарактеризованы основные группы биохимически активных пластмасс, обладающих способностью диагностировать и регулиро-

вать посредством инициируемых ими химических воздействий процессы жизнедеятельности микро- и макроорганизмов. Рассмотрены номенклатура, области применения таких АПМ и принципы их влияния на метаболизм.

Разработаны материаловедческие и технологические основы создания БПП, предназначенных для упаковывания и защиты от порчи пищевых продуктов.

Проанализированы современное состояние и тенденции развития средств упаковки пищевых продуктов. Сделан вывод, что наиболее перспективными являются активные упаковочные материалы, направленно изменяющие химический и микробиологический состав среды внутри упаковочного пространства, что позволяет существенно увеличить сроки хранения продукции.

По данным патентного и научно-информационного поиска и с учетом ряда технико-экономических требований определен перечень веществ, подлежащих рецептурно-технологическим исследованиям в качестве компонентов БПП: полимерная основа – ПЭ, ФК – природные и синтетические консерванты и антиоксиданты пищевых продуктов из разных классов органических соединений, носители ФК – нетоксичные Пл полиолефинов (высокоочищенные нефтяные и растительные масла).

Разработана оригинальная технология изготовления БПП, основанная на рукавной экструзии ПЭ и термодиффузионном насыщении внутреннего слоя полимерного рукава при раздуве (ниже линии его кристаллизации) концентрированными растворами ФК в Пл (рис. 3).

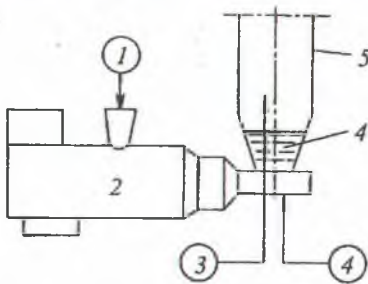


Рис. 3. Схема технологического процесса получения БПП: 1 – полимер, 2 – рукавно-пленочный агрегат, 3 – воздух, 4 – раствор ФК в Пл, 5 – рукав.

Способ позволяет вводить ФК в полимерную основу при относительно мягких температурных режимах, что допускает использование в качестве ФК веществ с низкой термической стойкостью. По данным структурных исследований полученные таким способом пленочные материалы содержат пористый полимерный слой, наполненный жидкой функциональной композицией. Он имеет структуру, типичную для студней полимеров, и постепенно переходит в сплошной полимерный слой, выполняющий барьерные функции.

С целью оптимизации рецептур БПП исследованы: эффективность консервантов (в имитационных опытах с пищевыми продуктами), термодинамическая и технологическая совместимость компонентов БПП. Оценена растворимость твердых и жидких консервантов в Пл. Установлены технологически при-

емлемые концентрационные пределы совместимости растворов ФК в Пл с ПЭ (5-20 % масс), обеспечивающие одновременно удовлетворительные физико-механические характеристики пленок и условия стабильного синерезиса (выделения жидкой фазы). Последний связан с термодинамической неравновесностью исследуемых систем и протеканием релаксационных процессов в полимерной матрице. Синерезис играет положительную роль, обеспечивая транспортировку консерванта из объема пленки к защищаемому продукту. Изучены диаграммы состояния смесей ПЭ-Пл, кинетика релаксационных и синеретических процессов. Показано, что температуры начала интенсивной термической деструкции выбранных ФК, Пл и их смесей с ПЭ превышают значения контрольных технологических температур.

Предельные сроки хранения (ПСХ) образцов упакованного в БПП охлажденного и дефростированного мяса свинины и говядины при температурах 278-280 К (без изменения органолептических свойств и при соответствии химического и микробиологического состава установленным требованиям) в среднем в 2-3 раза выше ПСХ мясопродуктов в традиционной упаковке из инертной ПЭ пленки (табл. 2). Для сыров увеличение ПСХ достигает 3-4-кратного значения (21-32 сут в БПП против 8 – в контрольных упаковках).

Таблица 2

Защитные характеристики БПП для упаковывания мясопродуктов

Состав пленки	Кислородо-проницаемость, см ² /атм·с	ПСХ парной говядины при 278-280 К, сут	Физико-химические показатели мяса при ПСХ	
			pH	C _{жк} , мг /25г продукта
ПЭ	3,72	4 ³	8,0-9,0	11,3
ПЭ+ГМ ¹	5,91	9	5,0-6,0	4,3-5,0
ПЭ + ВМ ² + кориандровое масло	3,85	9	5,5-6,5	4,2-5,3
ПЭ + ВМ+глюкоза	3,15	7	6,0-6,5	5,1-6,0
ПЭ+ВМ+ аскорбиновая кислота	3,17	7	6,0-6,5	5,7-6,1

Примечания: 1. ГМ – горчиное масло; 2. ВМ – вазелиновое масло; 3. Есть признаки микробной порчи мяса, ПСХ согласно действующей нормативно-технической документации – 2 сут.

Интенсивное развитие процессов микробной порчи сопровождается резким скачком pH мясопродуктов в щелочную область и увеличением содержания в них летучих жирных кислот (C_{жк}). Доказано, что использование в качестве консервантов БПП буферных систем типа соль – сопряженная карбоновая кислота позволяет стабилизировать pH на первоначальном уровне в течение длительного срока хранения продуктов и благоприятно влияет на их качество.

Наиболее важным свойством, определяющим защитные характеристики БПП, является их способность тормозить процессы роста микроорганизмов, обладающих протеолитической активностью. Бактерицидное и фунгицидное действие БПП выявлено и количественно оценено на тест-культурах бактерий и микроскопических грибов *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus albus*, *Sarcina flavus*, *Trichoderma viride*, *Aspeigillus niger*. Обнаружены антиоксидантные свойства БПП, содержащих аскорбиновую кислоту, глюкозу, обуславливающие относительно низкую кислородопроницаемость пленок такого состава (табл. 2).

Санитарно-гигиенические исследования БПП доказали отсутствие либо допустимые уровни миграции вредных веществ из пленок в модельные среды. БелНИИ санитарии и гигиены разрешено использование БПП в контакте с пищевыми продуктами. По результатам опытно-промышленной проверки на Гомельском мясокомбинате БПП рекомендованы в качестве средства для упаковки мяса и мясных полуфабрикатов, обеспечивающего увеличение ПСХ.

Разработаны рецептуры и технология получения медицинских липких лент для кожных аппликаций на основе ПЭ с иммобилизованными в клеящем слое антисептиками. Составы, технологические принципы и режимы формирования липких слоев откорректированы, чтобы исключить высокие температурные нагрузки и другие факторы, которые могли бы отрицательно повлиять на активность ФК. Критерием рецептурно-технологической оптимизации являлись также физико-механические показатели материала, наиболее важным из которых является адгезия к коже человека. Прочность при отслаивании от кожи опытных аппликаций составила 0,11-0,19 кН/м. Липкие ленты проявляют микробоцидные свойства в контакте с микробиологически загрязненными водно-солевыми средами, имитирующими физиологические жидкости.

Спроектирована оригинальная конструкция полимерных бирок для меченых КРС со съемным инсектицидным элементом. Он крепится на бирке на время пастбищного периода с целью защиты животных от насекомых – эктопаразитов и после выработки ресурса (3-4 месяца) может быть заменен на новый ИЭ. Отработаны рецептура и технологические режимы производства ИЭ и других составляющих деталей бирки методом литья под давлением. ИЭ изготавливается из полимерной композиции на основе ПЭ, которая содержит высокоэффективный термостойкий инсектицид из класса пиретроидов (перметрин) и его носитель – диоктилфталат. Рецептура инсектицидной композиции оптимизирована по результатам исследования технологической совместимости компонентов и кинетики выделения жидкой фазы из ИЭ. Скорость синерезиса должна обеспечивать эффективную защитную концентрацию инсектицида на теле животного. Установлена высокая эффективность бирок с ИЭ в предотвращении нападения гнуса и профилактике инвазионных заболеваний КРС: телязиоза, гиподерматоза, чесотки. По результатам изучения острой и хронической токсичности перметрина доказана его полная безвредность для теплокровных в дозах, поставляемых ИЭ. Ношение КРС бирок с ИЭ не оказывает вредного влияния на

качество мяса и молока. Разработанное изделие прошло проверку в животноводческих хозяйствах РБ, организовано его промышленное производство.

В пятой главе рассмотрены АПМ – носители электрических и магнитных полей. Изложены концепции создания и технического приложения электроактивных (электретных и электропроводящих) полимерных материалов. Сравнительно слабое электрическое поле электретов может оказывать заметное влияние на процессы, существенным звеном которых являются поверхностные явления. Высказано мнение о перспективности электретных пластиков в связи с тенденцией превращения электрической поляризации полимеров в массовую технологическую операцию. Выделены прогрессивные направления развития технологий электропроводящих полимеров и композитов, отмечено расширение сфер их практического применения. Обоснованы целесообразность и эффективность использования электроактивных материалов в биотехнологии и медицине в связи с электрической природой многих биологических процессов.

Исследована кинетика смачивания и растекания вязких органических жидкостей (глицерина, диэтиленгликоля) по положительно заряженной поверхности полимерных электретных пленок. Скорость растекания снижается (табл. 3), а динамические и равновесные (θ) краевые углы смачивания увеличиваются (уравн. 1) при возрастании ЭППЗ (σ , Кл/м²) пентапластовых пленок:

$$\cos \theta = \cos \theta_0 - 1,4 \cdot 10^4 \sigma - 2 \cdot 10^9 \sigma^2, \quad (1)$$

где θ_0 – равновесный краевой угол смачивания глицерином неполяризованной пленки.

Таблица 3

Начальные скорости (v_n) растекания диэтиленгликоля по поверхности пленок из пентапласта в зависимости от ЭППЗ пленок

Образец	σ , Кл/м ²	v_n , 10 ⁻⁴ мм/с
Неполяризованный	0	2,8
Термоэлектрет	4,96·10 ⁻⁶	1,4
	2,78·10 ⁻³	0,6

Электризация полимерной подложки, вероятно, приводит, к поляризации молекул контактирующей с ней жидкости и увеличению сил когезии, действующих внутри капли, что вносит отрицательный вклад в движущую силу растекания.

Знание закономерностей влияния поляризационного заряда на смачивание и растекание жидкостей по поверхности полимерных электретов важно для прогнозирования работоспособности последних в технических системах. Используя электретные элементы, можно, в частности, удерживать смазочный материал в узлах трения машин, уменьшить капиллярное проникновение жидко-

стей в зазоры контактных уплотнений, повысить эффективность аэрозольных фильтров и т.п.

Рассмотрены номенклатура, технологии получения и области применения магнитных АКМ.

Отражены результаты начального этапа исследований по созданию радиопоглощающих АКМ, в частности, на основе термопластичных диэлектриков, наполненных дисперсными магнитными и электропроводящими ФК. Для ряда АКМ измерены коэффициенты отражения СВЧ-излучения в диапазоне частот 2,6-12,0 ГГц (при нормальном падении волны). Установлена связь между размерно-рецептурными и радиофизическими параметрами АКМ и определены пути совершенствования материалов с целью улучшения характеристик радиопоглощения.

В шестой главе обсуждены проблемы применения АКМ в технике фильтрации. Системы фильтрации на основе многофункциональных АКМ совмещают в одном технологическом цикле механические, физико-химические, биологические методы улавливания и инактивации загрязнителей фильтруемых сред. Описаны известные методы переработки полимеров в фильтрующие материалы и общие принципы их функционализации.

Разработаны оригинальные способы получения многофункциональных композитных ПВФ путем экструзии с пневматическим распылением расплавов термопластичных полимеров (ПЭ, ПП, ПА) и их осаждения на формообразующую подложку (метод *melt-blowing*) (рис. 4).

По доминирующему фактору в механизме очистки сред композитные ПВФ подразделены на: источники физических полей (электретные, электропроводящие, магнитные), химически активные (адсорбционные, иониты, дезодорирующие, микробицидные), биологически активные (носители микроорганизмов).

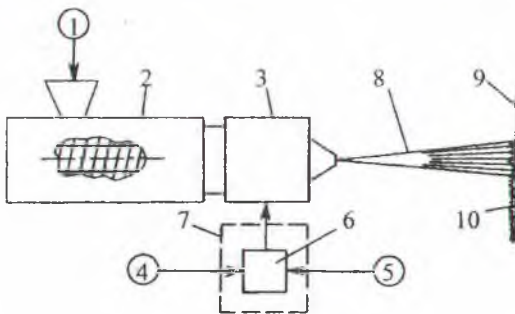


Рис. 4. Схема технологического процесса получения композитных ПВФ методом *melt-blowing*: 1 – полимер или композиция, 2 – червячный экструдер, 3 – распылительная головка, 4 – ФК, 5 – сжатый газ, 6 – смеситель-генератор аэрозоля, 7 – термостат, 8 – газ-полимерный поток, 9 – формообразующая подложка, 10 – композитный ПВФ.

При формировании фильтроматериалов ФК инжируют в свободном состоянии или на носителе в поток газа, распыляющий полимерный расплав, в виде сублимационного пара, твердого или жидкого аэрозоля (Пат. 1481, 1484,

1592, 1810, 2341, 2996 ВУ). Методы иммобилизации ФК на уже сформированных фильтроэлементах предназначены для работы с веществами, обладающими низкой термической стойкостью (Пат. 2753 ВУ). Возможен вариант введения ФК в экструдированную полимерную композицию (Пат. 2803 ВУ). Таким образом изготавливают фильтроматериалы – источники электрического и (или) магнитных полей. Электрическую поляризацию материалов осуществляют на разных этапах процесса их изготовления. Разработаны комбинированные способы модифицирования ПВФ компонентами различного функционального назначения (Пат. 3514 ВУ).

Эти технологические приемы позволяют получать ПВФ в виде подвижной волокнистой массы или обеспечивать когезионное связывание волокон в местах их контакта, что придает фильтроэлементам формоустойчивость без добавочных операций по скреплению волокон.

Эксплуатационные характеристики ПВФ во многом определяются структурными параметрами волокнистой матрицы: средним диаметром (d_{cp}) волокон, удельной поверхностью (S), плотностью (ρ), общей пористостью материала, средними размерами фильтрационных каналов – по длине (d_k) и ширине (d'_k), площадью их поперечного сечения (S_k).

Усовершенствована оптико-микроскопическая методика определения d_{cp} и других параметров функции распределения волокон ПВФ по размерам. Для ряда различных по структуре ПВФ измерены выше перечисленные структурные параметры и установлена их взаимосвязь, в частности, выявлены корреляционные зависимости (d_k, d'_k, S_k) – (d_{cp}, ρ), а также S (m^2/kg) – d_{cp} (mkm) – уравн. 2 (в интервале d_{cp} 20-200 mkm):

$$S = (101 \pm 6) - (0,38 \pm 0,05) \cdot d_{cp} \quad (2)$$

Полученные результаты использованы при структурной оптимизации ПВФ по технико-эксплуатационным критериям.

Рассмотрено состояние техники магнитной фильтрации, обоснованы перспективы применения магнитных ПВФ в системах очистки технологических сред и промышленных выбросов. Магнитные фильтроматериалы изготавливают на основе композиций термопластов, наполненных дисперсными магнитнотвердыми ферритами. Приведен краткий анализ работ, в которых изучено влияние рецептурно-технологических факторов на основные структурные, магнитные и фильтрационные характеристики ферритонаполненных ПВФ.

Получены новые экспериментальные данные о структуре и взаимодействии компонентов магнитных ПВФ: частицы магнитного наполнителя средних размеров 1-2 mkm образуют агрегаты из трех-пяти частиц, которые дискретно распределены внутри и не выходят на поверхность полимерных волокон. Построены рентгеноспектральные концентрационные кривые распределения частиц ферритов по диаметру сечения волокон.

Показано, что магнитную текстуру подобных материалов можно регулировать, воздействуя на композицию в расплаве ультразвуковым полем или одновременно постоянным и переменным МП с взаимно перпендикулярными векторами напряженности. Такая обработка обеспечивает разрушение агрегатов и повышает равномерность распределения частиц магнитного наполнителя в связующем, что позволяет увеличить магнитную анизотропию и предельные значения магнитных характеристик материалов (Пат. 2571 ВУ).

Поставлены модельные физико-химические эксперименты, свидетельствующие о растворении поверхностного слоя частиц ферритового наполнителя (сложного оксида железа и стронция $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) окисленным расплавом связующего (ПЭ) в ходе *melt-blowing*. При охлаждении расплава растворенные оксиды выкристаллизовываются в полимерной матрице в виде коллоидной фазы. Наряду с этим, наполнитель вступает в химическую реакцию с продуктами термоокислительных превращений ПЭ, что приводит к образованию в граничных слоях полимер – феррит металлсодержащих соединений карбоксилатного типа, регистрируемых спектроскопически.

Установлено также, что формирование магнитных *melt-blown* ПВФ сопровождается их электрической поляризацией без применения внешних электрических полей. Определены характеристики зарядового состояния фильтроматериалов, описан механизм формирования электретенного заряда.

На спектрах токов ТСД образцов ПВФ из ферритонаполненного ПЭ (рис. 5) имеются три пика с максимумами при 348-350 К, 377-378 и 388-393 К.

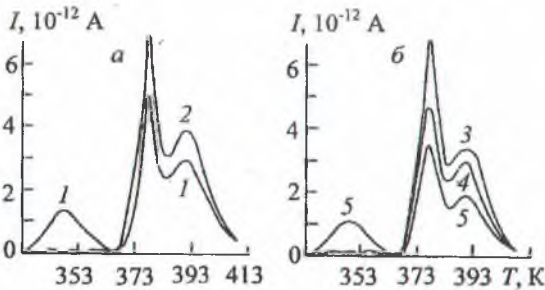


Рис. 5. Спектры токов ТСД *melt-blown* ПВФ на основе ПЭВД и феррита стронция (15 % масс) сразу после формирования (а): 1 – до, 2 – после намагничивания и при экспонировании на воздухе намагниченного образца (б) в теченис: 3 – 60 сут; 4 – 630; 5 – 1460 сут.

Первый, низкотемпературный, пик обусловлен поляризацией Максвелла-Вагнера, возникающей вследствие накопления носителей заряда на межфазной границе связующее – наполнитель из-за разницы в их проводимостях. Второй – отвечает поляризации собственно связующего (ПЭ) в результате характерных для *melt-blowing* интенсивных теплового и механического воздействий на расплав. Третий пик (388-393 К) связан с появлением в структуре ПВФ металлсодержащих соединений, образующихся при взаимодействии частиц феррита с расплавом ПЭ.

Намагничивание ПВФ инициирует переход носителей заряда с низко- на высокотемпературные ловушки, размагничивание приводит к обратному эф-

фекту. Наблюдаемые явления, очевидно, обусловлены особенностями взаимодействия электрических и магнитных полей.

Наличие у *melt-blown* ПВФ спонтанного электретенного заряда существенно расширяет возможности фильтрования.

В фильтрационных каналах магнитных ПВФ формируются пространственно-неоднородные МП с высокими локальными градиентами напряженности. При протекании газов или жидкостей через такие ПВФ обычным механизмам глубинной фильтрации сопутствуют явления захвата и коагуляции не только магнитных, но и немагнитных частиц загрязнителей под действием собственно МП фильтроматериалов. В результате существенно возрастает эффективность очистки фильтруемых сред.

В модельных экспериментах установлено, что воздействие пространственно-неоднородного МП на дисперсные системы, имитирующие загрязненные технические жидкости, приводит к нарушению их кинетической и агрегативной устойчивости. Предложена кинетическая модель магнито-коагуляционного процесса. Он инициируется движением частиц, диспергированных в жидкости, под влиянием магнитной силы

$$F = \chi w H \text{grad} H, \quad (3)$$

где H – напряженность магнитного поля в месте нахождения частицы, χ и w – магнитная восприимчивость и объем частицы, определяющие ее магнитный момент $p = \chi w H$.

Механизм коагуляции суспензий в маслах ферромагнитных частиц состоит в миграции последних в области наибольших значений напряженности МП и образовании цепочечных агломератов частиц за счет сил притяжения магнитных диполей.

Диспергированные в полярных маслах электризованные частицы диамагнитных веществ, содержащие примеси магнетиков, мигрируют в направлении $\text{grad} H$ и коагулируют при движении под действием неравновесных электроповерхностных сил, обусловленных деформацией адсорбционных двойных электрических слоев (ДЭС). Обнаружен магнетозлектрический эффект примесей $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , выражающийся в ускорении дрейфа в МП феррооксидсодержащих частиц песка, подвергнутых электризации, вследствие увеличения их магнитного момента (рис. 6).

Стабилизированные ионно-электростатически водные дисперсии диамагнитных веществ теряют агрегативную устойчивость из-за дрейфа частиц против $\text{grad} H$. Это вызывает деформацию и взаимодействие поляризованных ДЭС частиц, а также разрушение ДЭС под действием локальных магнитогидродинамических давлений, возникающих в граничных слоях частиц при их движении. Суспензии коагулируют необратимо. В эмульсиях крупные капли, возникаю-

щие в результате коалесценции, деформируются при движении и снова разрушаются.

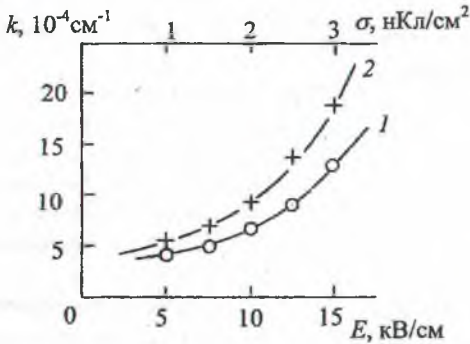


Рис. 6. Константы (k), характеризующие скорость снижения оптической плотности суспензий частиц песка (0,08 % масс) в диоктилфталате из-за магнитного дрейфа частиц из зоны оптического детектирования, в зависимости от ЭППЗ (σ) частиц, напряженностей поля электризации (E) и градиентного МП: 1—12 кА/м и 2—24 кА/м (в центре соленоида).

Потеря агрегативной устойчивости дисперсных систем под влиянием пространственно-неоднородного МП приводит к полному разделению фаз.

Более тонкие эффекты МП, генерируемого магнитными ПВФ, связаны с омагничиванием фильтруемых жидкостей, что изменяет физико-химические характеристики последних, в частности влияет на кинетику их капиллярного проникновения.

Дан обзор работ по электретным ПВФ. Обсуждены механизмы возникновения электретного заряда при формировании ПВФ и роль электрических явлений в процессах фильтрации. Рассмотрены области применения и основные технико-экономические показатели электретных ПВФ.

Разработана экструзионная головка с комбинированной фильерой, образованной короткозамкнутыми полуцилиндрическими элементами из разнородных металлов, которые в плоскости контакта изолированы друг от друга тонкой прокладкой (Пат. 3229 ВУ). Оснащение пневмоэкструзионного оборудования такой головкой позволяет получать электретные ПВФ с повышенной плотностью поляризационного заряда. Электрическая поляризация волокон происходит при продавливании полимерного расплава через фильеру вследствие протекания термостимулированного тока в короткозамкнутой системе металл 1 — полимер — металл 2.

Предложена концепция создания адсорбционных и адсорбционно-микрообидных ПВФ. Такие ПВФ содержат адгезионно закрепленные на полимерных волокнах частицы адсорбционно-активных веществ (микропористых адсорбентов, ионитов, комплексообразователей). Пористые адсорбенты могут быть импрегнированы дезодорирующими, ароматизирующими, микрообидными составами. Установлены закономерности влияния структурно-рецептурных факторов на эксплуатационные характеристики ПВФ.

Структурные исследования показали: частицы адсорбента практически не инкапсулированы связующим, при концентрации адсорбента в ПВФ 15-20 %

массе они занимают 40-50 % площади поверхности волокон (при соизмеримых $d_{\text{фр}}$ и размерах частиц) (рис. 7).

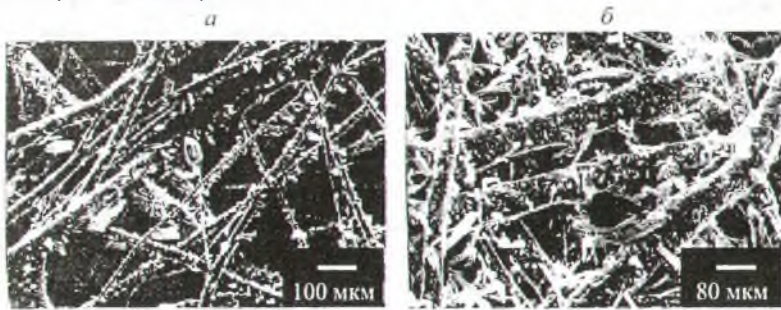


Рис. 7. Электронномикроскопические снимки *melt-blown* ППФ на основе ПЭ, модифицированного: а – ДАУ (13,8 % массе) и б – ФТет (19,2 % массе).

Фильтрация сред через адсорбционные ППФ сопровождается механическим захватом диспергированных твердых и жидких загрязнителей, а также адсорбционным концентрированием растворенных органических и неорганических примесей. Если адсорбент работает по механизму физической сорбции, основное значение имеют параметры его пористой структуры – объемы сорбционных (V_s), микро- ($V_{\text{мн}}$) и мезопор ($V_{\text{ме}}$), средний эффективный диаметр пор ($d_{\text{фр}}$), удельная поверхность сорбции (S). Оказывается, в ППФ, модифицированных ДАУ, сорбционно-активными являются не только микро- и мезопоры угля, но и мезопоры, образующиеся в устьях узлов внедрения частиц модификатора в полимерные волокна (табл. 4). Адсорбция метиленового голубого из водных растворов ($a_{\text{м}}$) возрастает на два порядка при введении в ППФ 13 % масс ДАУ.

Таблица 4

Сорбционные параметры ДАУ и модифицированных им ППФ

Состав образца	$a_{\text{м}}$, мг/г	S , м ² /г		Объемы пор, см ³ /г			$d_{\text{фр}}$, нм
		БЭТ	Г-метод	V_s	$V_{\text{мн}}$	$V_{\text{ме}}$	
ДАУ	167	400,4	341,0	0,415	0,309	0,156	10,1
ПЭ+ДАУ(10,7 %)	6,5	64,4	153,7	0,154	0,043	0,155	11,3
ПЭ+ДАУ(12,6 %)	11,8	57,5	138,9	0,133	0,043	0,129	10,4
ПЭ+ДАУ(13,8 %)	–	63,3	150,1	0,139	0,048	0,132	9,9
ПЭ	0,1-0,2	0,02-0,10					

Видно, что вклад в удельную поверхность сорбции собственно полимерных волокон незначителен, он зависит от диаметра волокон (уравн. 2). Однако в некоторых случаях параметры фильтро-адсорбционной очистки определяются именно природой и структурными параметрами волокнистой матрицы. Доказано, что ППФ, состоящие из тонких гидрофобных полиолефиновых волокон, являются отличными адсорбентами нефти. Их статическая нефтеемкость достига-

ет 10 г/г и более. Перспективной областью применения таких материалов является устранение последствий нефтяных аварий. Высокая степень извлечения (60-90 %) из воды эмульгированного (200 мг/л) нефтяного масла наблюдается и при динамических режимах фильтрации. Эффективность фильтрации при прочих равных условиях изменяется обратно пропорционально d_{cp} и ρ ПВФ, что указывает на важную роль в исследуемом процессе не только адсорбционных, но и капиллярных явлений.

Изучен механизм улавливания из водных растворов ионов $Cu(II)$ и $Fe(II)$ фильтроматериалами, которые модифицированы органическими комплексообразователями – моно- и полиядерными ПГС: Tet, ФТet, БТetЭ, ТТetН. Хемосорбционное извлечение из растворов ионов металлов обусловлено тем, что последние образуют устойчивые, не растворимые в воде и органических растворителях координационные соединения с тетразолами. Детально изучены молекулярное строение этих КС и морфология адсорбционных образований. Статическая сорбционная емкость ФТet, БТetЭ и ТТetН по $Cu(II)$ составляет 6,4; 10,5; 5,7 мг-экв/г, соответственно, и изменяется в пределах 0,5-2 мг-экв/г для ПВФ, содержащих 15-20 % масс этих комплексообразователей.

Обнаружено, что ПВФ, модифицированные тетразолами или ДАУ, который импрегнирован биоцидными растительными экстрактами, обладают ярко выраженным антибактериальным действием по отношению к представителям кокковой микрофлоры, грамотрицательных бесспорных и грамположительных спорных бактерий.

Влияние микробицидных ПВФ на кинетику размножения тест-микробов в водных питательных средах состоит в значительном удлинении фазы развития-приспособления и практически полном подавлении фазы логарифмического роста (рис. 8).

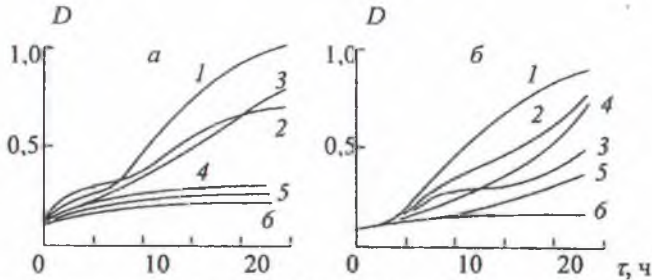


Рис. 8. Кинетика изменения оптической плотности (D) суспензий тест-микробов *Sarcina flavus* (а) и *Pseudomonas fluorescens* (б) в водной питательной среде: 1 – контрольный опыт, 2 – б – при внесении в суспензии ПВФ состава: 2 – чистый ПЭ, 3 – ПЭ+ДАУ, 4 и 5 – ПЭ и ПЭ+ДАУ, пропитанные экстрактом хвои сосны, б – ПЭ+ФТet.

Даны рекомендации по применению адсорбционных и адсорбционно-микробицидных ПВФ в практике очистки технических сред и выбросов.

В седьмой главе приведены сведения о биологически активных полимерных материалах – носителях макро- и микроорганизмов. Особое внимание уделено проблемам использования последних в системах биоочистки. Обсуждены достоинства биологических методов очистки промышленных стоков, в том числе на аэробных биофильтрах. Эффективность и надежность их работы в значительной мере определяются характеристиками носителя биомассы. Обобщен опыт применения в качестве носителей различных конструкционных материалов. Обоснованы преимущества полимерных носителей.

Впервые предложено использовать в биофильтрах волокнистые полимерные носители (ВПН) в виде элементов устойчивой конфигурации, изготавливаемые по технологии *melt-blowing* на основе термопластов (ПП, ПЭНД, ПА).

Установлено, что ВПН превосходят типовые носители по показателям сорбции сложных культур микроорганизмов (табл. 5). Состав, структура и форма ВПН оптимизированы с учетом ряда специальных требований к грузкам биофильтров.

Таблица 5

Показатели удельной сорбции ассоциации микроорганизмов *Bacillus cereus*, *Aeromonas* sp. и *Pseudomonas* sp., приходящейся на единицу массы (a_m), геометрической поверхности (a_s) и объема (a_v) носителя

Носитель	a_m , мг/г	a_s , мг/см ²	a_v , мг/см ³
Мелкопористая керамика	0,6±0,2	0,06±0,02	0,9±0,3
Крупнопористая керамика	1,6±0,5	0,14±0,03	1,1±0,2
Пенополиуретан	2,6±1,3	0,14±0,05	1,1±0,4
Керамзит	4,4±0,6	0,28±0,04	1,3±0,2
ВПН ₁ (ПП, $d_{cp} = 10$ мкм, $\rho = 0,15$ г/см ³)	8,5±1,4	0,32±0,07	1,6±0,4
ВПН ₂ (ПП, $d_{cp} = 50$ мкм, $\rho = 0,25$ г/см ³)	7,6±0,4	0,51±0,03	2,1±0,1
ВПН ₃ (ПА, $d_{cp} = 25$ мкм, $\rho = 0,25$ г/см ³)	19,2±4,0	1,06±0,19	4,2±0,6

ВПН на основе ПП оптимальной формы (цилиндрические кольца диаметром 40, высотой 30 и толщиной стенки 5-6 мм) и структуры ($d_{cp} = 40-50$ мкм, $\rho = 0,20-0,25$ г/см³) испытаны на пилотных биофильтрах в процессах биологической очистки: высоконагруженных стоков химического предприятия (ХПК 14,1 г/л), содержащих "букет" органических и неорганических примесей; токсичных стоков производства антибиотиков (ХПК 7,2-10,0 г/л); рециркуляционных вод атомной электростанции, загрязненных маслопродуктами (30-270 мг/л). В аналогичных условиях исследован лучший из традиционных носителей керамзит (сферические зерна фракции 20-40 мм).

Установлено, что применение ВПН взамен керамзита обеспечивает более высокую эффективность очистки химических стоков на стадии запуска биофильтра. При очистке "замасленных" вод время выхода биофильтров на стационарный режим снижается с 30 до 14 сут, ВПН работают эффективнее при

больших удельных расходах стоков (Q), значительных концентрациях масел в воде ($C_{\text{вх}}$) и наличии примесей токсичных веществ. Биофильтр с исследуемыми ВПН имеет более высокие показатели биоочистки в жестких режимах перехода из состояния "поддержания биопленки" (при временном отключении подачи загрязненных вод) к высоким рабочим нагрузкам (рис. 9).

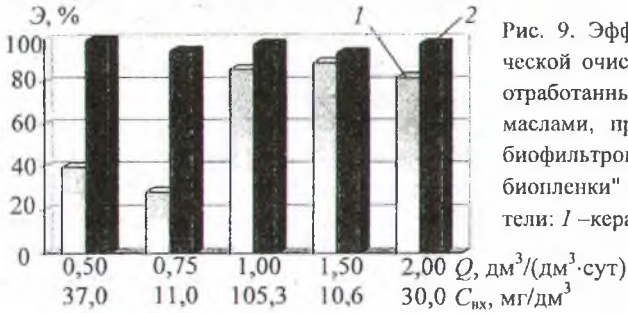


Рис. 9. Эффективность (\mathcal{E}) биологической очистки стоков, загрязненных отработанными трансмиссионными маслами, при резком прекращении биофильтров с режима "поддержания биопленки" на рабочий режим. Носители: 1 – керамзит, 2 – ВПН₂.

Опытные ВПН не проявили признаков разрушения после испытаний в биофильтрах в течение более 4-х лет, включая их повторную разгрузку-загрузку и регенерацию водяным паром.

Описаны перспективы улучшения эксплуатационных свойств предложенных ВПН. Они связаны с возможностью сочетания технологии *melt-blowing* и физико-химических методов модифицирования полимерных материалов: электрической поляризации, наполнения волокон магнитными и электропроводящими веществами, адгезионного закрепления на поверхности волокон дисперсных селективных адсорбентов, введения в поверхностный слой волокон питательных сред для микроорганизмов.

Дан анализ литературных сведений об ориентирующем и биостимулирующем влиянии магнитных полей на микробные клетки. Исследованы закономерности влияния МП, генерируемых ферритонаполненными (1-90 % масс) непористыми и волокнистыми магнитопластами ($B_r = 0,1 \div 28$ мТл), на процессы роста микроорганизмов. Оказывается, слабые МП магнитопластов ($B_r = 0,1 \div 0,5$ мТл) способствуют ускоренному размножению клеток тест-микробов и пролонгируют их метаболическую активность.

В частности, при культивировании бактерий *Pseudomonas* sp. на твердых (агаризованных) питательных средах вокруг цилиндрических образцов магнитопластов, намагниченных диаметрально, формируются кольцевые зоны интенсивного роста клеток. При $B_r = 0,1 \div 0,5$ мТл зоны располагаются по периметру образцов, а с возрастанием B_r удаляются в область более слабого поля. В жидких питательных средах под влиянием МП магнитопластов ускоряется фаза логарифмического роста микроорганизмов и наблюдается в 1,5-2 раза более высокий прирост биомассы, чем в опытах с аналогичными немагнитными материалами. Интерпретирован механизм биологического эффекта слабых МП магнитопластов. Он состоит во взаимодействии МП с парамагнитными молекулярными мишенями, содержащимися в клеточных структурах. К ним относятся

некоторые ферменты, участвующие в жизнеобеспечивающих биохимических реакциях, протекающих с переносом электрона.

Обнаружено пространственно-ориентирующее влияние МП магнитоластов на рост некоторых микробных штаммов, обладающих парамагнитными свойствами. Сделан вывод, что использование магнитных ВПН могло бы привести к повышению эффективности биоочистки за счет регулируемого распределения микроорганизмов на носителе и увеличения их деструктивной способности. Изготовлена опытная партия магнитных ВПН, которые поставлены для испытаний на пилотных биофильтрах в сравнении с немагнитными аналогами.

Качественно новые возможности композитных ВПН дают основание отнести их к новому поколению бионосителей и биосорбентов, определяющему перспективы развития рассматриваемой области инженерной экологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе решена актуальная научно-техническая проблема – разработаны концепции, физико-химические и технологические принципы создания полимерных материалов нового поколения – пленочных и волоконистых АКМ на основе термопластов, которые могут оказывать направленные воздействия химической, физической или биологической природы на сопряженные с ними среды и объекты. Содержащиеся в диссертации новые теоретические и экспериментальные результаты в совокупности составляют научные основы прогнозирования и управления функциональной активностью исследуемых композитов. Их научное обоснование базируется на установленных в работе закономерностях влияния молекулярного строения на реакционную способность ФК, а также рецептурно-технологических факторов на структуру, свойства и механизм функционального действия АКМ исследуемого класса.

1. 5-R-тетразолы, 3-R-5-R'-1,2,4-триазолы впервые систематически исследованы как ингибиторы электрохимической и микробиологической коррозии стали и меди (в атмосфере и водных средах). Количественно охарактеризована их способность тормозить анодные и катодные электродные процессы, подавлять жизнедеятельность плесневых грибов и бактерий, метаболиты которых стимулируют коррозию металлов. Обнаружено специфическое, связанное с электровосстановлением нитрогруппы, влияние нитро-1,2,4-триазолов на процессы электродной поляризации стали. Установлены линейные корреляционные зависимости между коэффициентами торможения коррозии и параметрами молекулярного строения ПТС, указывающие на усиление ингибирующего эффекта при введении в молекулу электронодонорных заместителей и увеличении основности цикла, что свидетельствует о хемосорбционном механизме противокоррозионной защиты металлов этими соединениями. Показано, что торможение коррозии стали тетразолом обусловлено его взаимодействием с активными реакционными центрами Fe(II) на корродирующей поверхности и образованием КС состава $[Fe(CN_4H)_2(H_2O)_2]_m$, где депротонированный тетразол

выступает в качестве бидентатно-мостикового лиганда и координируется к иону металла по атомам N_1 и N_4 цикла, составляя с участием молекул воды координационный узел FeN_4O_2 искаженной октаэдрической конфигурации. Цепи КС сшиты водородными связями и агломерируют на поверхности металла в кластеры, включающие Fe_2O_3 , в результате чего формируется адсорбционный фазовый защитный слой толщиной 8-9 нм. Строение защитного слоя предполагает смешанный активационно-блокировочный механизм торможения коррозии стали тетразолами [6, 13, 14, 16, 17, 28, 29, 31, 47, 48, 51, 52, 74].

2. Разработан системный подход к конструированию ингибированных АКМ, в частности противокоррозионных полимерных пленок, с высокими защитными характеристиками. Рецептуру и технологию изготовления P^3 оптимизируют, исходя из требований к функциям пленок как источника ИнК, диффузионного и механического барьеров для коррозионных сред. Требования вырабатывают по критерию работоспособности P^3 в конкретной электрохимической системе ИнК (P^3) – металл – агрессивная среда с учетом экспериментальных данных о механизме ингибирования коррозии в этой системе. При оптимизации используют эмпирические зависимости выше упомянутых функций P^3 от рецептурно-технологических факторов. Этот алгоритм реализован при разработке рецептов высокоэффективных P^3 на основе композиций ПЭ – ПГС (ИнК) – Пл (носитель ИнК). Механизм противокоррозионного действия таких P^3 включает выделение ПГС из полимерной матрицы (вследствие синерезиса и летучести), диффузию ПГС к поверхности металла, растворение его в слоях конденсационной влаги, адсорбцию на металле из водного раствора с образованием ЗС, который блокирует активные центры коррозии, а также (наряду с P^3) подвод реагентов и отвод продуктов электрохимической реакции. Обосновано применение известных методов и разработаны оригинальные технологические приемы, позволяющие решить проблемы совмещения компонентов при формировании P^3 методом рукавной экструзии в зависимости от физико-химических характеристик ПГС [5, 9, 10, 16, 24, 26, 27, 30, 38, 44, 46, 48, 59, 62, 65, 72, 75, 81].

3. Разработаны рецептуры и технологии получения, исследованы свойства биохимически активных композиционных материалов на основе термопластов: БПП для упаковывания пищевых продуктов, антисептических пластырей, бирок с инсектицидным элементом для мечения крупного рогатого скота и защиты от насекомых-эктопаразитов. Способность БПП пролонгировать сроки хранения пищевых продуктов определяется структурно-релаксационными процессами в полимерной матрице, обеспечивающими доставку ФК-консерванта из объема пленки к защищаемому продукту посредством синерезиса, а также активным участием ФК в регулировании химического и микробиологического состава продукта путем подавления роста микроорганизмов, вызывающих порчу, стабилизации pH и снижения скорости окислительных процессов [3, 4, 7-10, 25, 27, 30, 32, 40, 41, 43, 46, 49, 55, 68, 80, 88, 89].

4. Дано физико-химическое обоснование и разработаны оригинальные технологические приемы, позволяющие модифицировать ПВФ функциональ-

ными компонентами в процессе их формирования методом *melt-blowing*. Усовершенствованы методики определения структурных параметров ПВФ, установлены взаимосвязь последних и их влияние на эксплуатационные характеристики фильтрующих материалов. Определены сорбционные параметры, изучены механизмы функционального действия ПВФ, модифицированных микропористыми адсорбентами, комплексообразователями из ряда тетразолов, микробицидами. Первые работают по механизму физической сорбции. Вторые улавливают ионы металлов Cu(II), Fe(II) из водных растворов путем образования устойчивых хемосорбционных КС с моно- и полиядерными тетразолами, выступающими в качестве бидентатно-мостиковых или хелатных лигандов в анионной форме. Микробицидные ПВФ подавляют жизнедеятельность микробиологических загрязнителей, удлиняя фазу их развития-приспособления и практически полностью ингибируя фазу логарифмического роста [2, 11, 19, 27, 34, 35, 39, 42, 45, 50, 54, 58, 60, 69-71, 73, 76-78, 83-86].

5. Изучены физические и физико-химические аспекты функционирования АКМ, в частности, композитных ПВФ, являющихся источниками электрического или магнитного полей. Выявлены закономерности влияния поляризованного заряда на кинетику смачивания и растекания вязких органических жидкостей по поверхности полимерных электретов. Снижение скорости растекания и увеличение краевых углов смачивания при возрастании ЭИПЗ электретов обусловлено контактной поляризацией жидкости и усилением когезионных сил, действующих внутри капли и препятствующих растеканию. Даны рекомендации к применению обнаруженных закономерностей в практике фильтрации, герметизации, триботехники и в других областях техники, где используются полимерные материалы и существенную роль играют указанные поверхностные явления. Изучены явления электризации магнитных *melt-blown* ПВФ. Величина и пространственная локализация носителей поляризованного заряда обусловлены химическими и электрофизическими процессами, протекающими вследствие интенсивных тепловых, механических и окислительных воздействий на расплав при переработке термопластичных композиций методом *melt-blowing*, в том числе, имеющими место на границе раздела фаз связующее – наполнитель. Обнаружено, что в граничных слоях полимер-феррит образуются металлосодержащие соединения, которые содержат высокоэнергетические центры захвата носителей заряда. Электретное состояние ферритонаполненных ПВФ в значительной степени определяется взаимодействием собственных магнитных и электрических полей фильтроматериала [1, 2, 9, 10, 21, 23, 27, 33, 35, 37, 63, 64, 67, 79].

6. Исследовано влияние пространственно-неоднородного магнитного поля на кинетическую и агрегативную устойчивость дисперсных систем, которые моделируют загрязненные технические жидкости и содержат частицы ферро-, пара- и диамагнитных веществ, диспергированные в вязких органических или водных средах. Коагуляция частиц инициируется их движением под действием градиентного МП и определяется его параметрами, а также магнитными, маг-

нетоэлектрическими, электрокинетическими характеристиками частиц, условиями их стабилизации в дисперсионной среде, вязкостью и электропроводностью жидкости. Обнаружен магнетоэлектрический эффект, выражающийся в ускорении дрейфа в градиентном магнитном поле парамагнитных частиц, подвергнутых электризации, вследствие увеличения их магнитного момента. Существенный вклад в коагуляцию вносят неравновесные электроповерхностные силы, вызванные деформацией двойных электрических слоев частиц при магнитном дрейфе, а также магнитогидродинамические явления. Нарушение устойчивости дисперсных систем под влиянием пространственно-неоднородного магнитного поля приводит к полному разделению фаз. Подобные коагуляционные процессы, сопровождающие фильтрацию жидкостей, во многом определяют фильтрационные характеристики магнитных ПВФ [2, 15, 19, 54, 60].

7. Конструкционные элементы на основе волокнистых ПП, ПЭНД, ПА, изготовленные по технологии *melt-blowing*, впервые испытаны как носители микроорганизмов в аэробных биофильтрах в процессах биологической очистки химически загрязненных и "замасленных" промышленных сточных вод. Новые носители, оптимизированные по химическому составу, форме и параметрам волокнистой структуры, обеспечивают по сравнению с типовыми ускоренный выход биофильтров на стационарный режим работы, более высокие и стабильные показатели биоочистки, особенно на стадиях запуска биофильтров и "пиковых" рабочих нагрузок, в том числе при повышенных концентрациях загрязнителей и токсикологических воздействиях на биомассу. Это обусловлено высокой сорбционной способностью носителей по отношению к сложным ассоциациям микроорганизмов, биосовместимостью, хорошей проницаемостью для потоков воздуха и воды и рядом других достоинств. Предложены пути улучшения эксплуатационных свойств носителей путем их модифицирования различными ФК, в частности, магнетиками. Обнаружено пространственно-ориентирующее и биостимулирующее влияние слабых МП, генерируемых магнитопластами, на процессы роста микроорганизмов, что указывает на перспективность применения магнитных АКМ в качестве носителей биомассы в биофильтрах [2, 10, 12, 18-20, 22, 35, 36, 53, 56-58, 60, 61, 66, 82, 87].

8. Разработанные АКМ прошли опытно-промышленную проверку и рекомендованы к применению на предприятиях Министерств промышленности, жилищно-коммунального хозяйства, сельского хозяйства и продовольствия РФ, концерна "Белнефтехим"; химических, пищевых, машиностроительных и энергетических предприятиях России и Украины. Технология и оборудование для производства *melt-blown* ПВФ, в частности магнитных, проданы по контракту в Южную Корею, где с участием Корейского института науки и технологии (KIST) фирмой Shin Yang Ind. Co., Ltd построен завод по производству фильтров очистки воды и смазочных масел. Промышленное производство бирок для мечения КРС организовано на Республиканском унитарном предприятии СКТБ "Металлополимер". Оригинальность новых АКМ и технологий их получения защищена 22 патентами РФ [68-89].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Макаревич А. В., Пинчук Л. С., Гольдаде В. А. Электрические поля и электроактивные материалы в биотехнологии и медицине – Гомель: ИММС НАНБ, 1998. – 106 с.
2. Полимерные melt-blown материалы / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде, А. В. Макаревич, А. В. Сиканевич, А. И. Чернорубашкин. – Гомель: ИММС НАНБ, 2000. – 256 с.
3. Антисептические свойства активных полимерных упаковочных пленок / И. Ю. Ухарцева, А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1994. – № 5. – С. 46 – 48.
4. Активные полимерные пленки для упаковывания мясopодуктов / А. В. Макаревич, И. Ю. Ухарцева, В. А. Гольдаде, Е. И. Паркалова // Пластические массы. – 1995. – № 4. – С. 51 – 53.
5. Макаревич А. В., Стрижнева И. В. Химические составы для удаления эмалевой изоляции обмоточных проводов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1995. – № 6. – С. 21 – 25.
6. Ингибирование коррозии пятичленными полиазотистыми гетероциклами. I. 5-Замещенные тетразолы / И. В. Царенко, А. В. Макаревич, В. С. Поплавский, В. А. Островский // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 356 – 359.
7. Ухарцева И. Ю., Макаревич А. В., Гольдаде В. А. Применение полимерных упаковочных материалов в мясopерабатывающей промышленности // Пищевая промышленность. – 1995. – № 7. – С. 21 – 22.
8. Саморазлагающиеся полимерные упаковочные материалы / А. В. Макаревич, И. Ю. Ухарцева, В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук // Пластические массы. – 1996. – № 1. – С. 34 – 36.
9. Пинчук Л. С., Макаревич А. В. Активные полимерные материалы // Механика композитных материалов. – 1995. – Т. 31, № 3. – С. 298 – 304.
10. Makarevich A., Pinchuk L., Kestelman V. Active polymer materials // Int. J. Polymeric Mater. – 1996. – Vol. 34. – P. 121 – 131.
11. Структурные и адсорбционные характеристики нетканых волокнистых полимерных фильтрующих материалов, полученных методом пневмоэкструзии / В. Г. Плевачук, А. В. Макаревич, Е. И. Паркалова, В. А. Гольдаде, Л. С. Пинчук // Химические волокна. – 1997. – № 1. – С. 31 – 34.
12. Макаревич А. В., Пинчук Л. С., Дунайцев И. А. Новые полимерные носители микроорганизмов в фильтрах биологической очистки сточных вод // Доклады АН Беларуси. – 1997. – Т. 41, № 1. – С. 114 – 118.
13. Царенко И. В., Макаревич А. В., Кофман Т. П. Ингибирование коррозии пятичленными полиазотистыми гетероциклами. II. 3-R-5-R'-1,2,4-триазолы // Защита металлов. – 1997. – Т. 33, № 4. – С. 415 – 417.
14. Царенко И. В., Макаревич А. В., Кофман Т. П. Влияние нитропроизводных 1,2,4-триазола на коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в водных растворах сульфата натрия // Электрохимия. – 1997.

– Т. 33, № 10. – С. 1177 – 1182.

15. Макаревич А. В., Кравцов А. Г., Пинчук Л. С. Влияние неоднородных магнитных полей на коагуляционные процессы в дисперсных системах // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 71, № 5. – С. 817 – 823.

16. Tsarenko I. V., Makarevich A. V., Orekhov D. A. Microbicidal properties of polymer films modified by five-membered polynitrogen heterocycles // Bioprocess Engineering. – 1998. – Vol. 19, N 6. – P. 469 – 473.

17. Царенко И. В., Чижик С. А., Макаревич А. В. Морфология защитной пленки, формирующейся на стали в ингибированных тетразолом водных средах // Защита металлов. – 1999. – Т. 35, № 1. – С. 88 – 91.

18. Макаревич А. В. Влияние магнитных полей магнитопластов на процессы роста микроорганизмов // Биофизика. – 1998. – Т. 44., № 1. – С. 70– 74.

19. Макаревич А. В. Многофункциональные фильтроматериалы на основе пневмоэкструзионных полимерных волокнистых композитов // Материалы, технологии, инструменты. – 1999. – Т. 4, № 1. – С. 42-47.

20. Makarevich A.V. Effect of magnetic field of magnetoplastics on the growth of microorganisms // Biophysics. – 1999. – Vol. 44, N 1. – P. 65 – 69.

21. Макаревич А. В., Банный В. А. Радиопоглощающие полимерные композиционные материалы в технике СВЧ (Обзор) // Материалы, технологии, инструменты. – 1999. – Т. 4, № 3. – С. 24 – 32.

22. Makarevich A. V., Dunaitsev I. A., Pinchuk L. S. Aerobic treatment of industrial wastewaters by biofilters with fibrous polymeric biomass carrier // Bioprocess Engineering. – 2000. – Vol. 22, N 2. – P. 121 – 126.

23. Банный В. А., Макаревич А. В., Пинчук Л. С. Влияние размерных и рецептурных параметров полимерных композитов на их радиофизические характеристики // Доклады АН Беларуси. – 2000. – Т. 44, № 4. – С. 109 – 111.

24. Makarewicz A. W., Pinchuk L. S., Goldade W. A. Polymeryne kompozity modifitsirovannye zidkostjami // Kompozyty i Kompozycje Polimerowe: Zbiór prac z Ogołnopolskie Sympozjum / Politechnika Szczecińska. Instytut Polimerów. – Szczecin, Polska. – 1994. – S. 281 – 284.

25. Ucharcewa I. J., Makarewicz A. W., Goldade W. A. Materiały opakowaniowe na osnowie tworzyw termoplastycznych, charakteryzujące się aktywnością biochemiczną // Postępy w Przetworstwie Tworzyw Termoplastycznych: Zbiór Prac z Konferencji Naukowo-Technicznej. – Częstochowa, Polska. 1995. – S. 61 – 68.

26. Carenko I. W., Makarewicz A. W., Pinchuk L. S. Materiały zabezpieczające na osnowie termoplastów, zawierające inhibitory korozji z klasy pięcioczłonowych poliazotowych związków heterocyklicznych // Postępy w Przetworstwie Tworzyw Termoplastycznych: Zbiór Prac z Konferencji Naukowo-Technicznej. – Częstochowa, Polska, 1995. – S. 69 – 77.

27. Pinchuk L. S., Makarevich A. V., Goldade V. A. Active plastics: classification and application // Advances Materials and Processing Technologies (AMPT'95): Proc. of the Int. Conf. – Dublin, Ireland, 1995. – 6 pp.

28. Tsarenko I. V., Makarevich A. V. Anticorrosive metal protection by adsorption films containing tetrazole // Application of Surface and Interface Analysis: Proc. of 6th European Conf. – Montreux, Switzerland, 1995. – P. 224 – 227.

29. Tsarenko I. V., Makarevich A. V. A structural model of polymer complex with protective property formed on corrosive liquid/steel interface // Polymer-Solid Interfaces: From Model to Real Systems: Proc. of the Second Int. Conf. – Namur, Belgium, 1996. – P. 467 – 482.

30. Pinchuk L. S., Goldade V. A., Makarevich A. V. Structure, properties and application of active polymer films // Speciality Plastics' 96: Proc. of 12th Annual World Congr. – Zurich, Switzerland, 1996. – IV/4.

31. Царенко И. В., Макаревич А. В. Защита от коррозии стали и меди азолами // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Труды второй науч.-техн. конф. – Гродно. – 1997. – Ч. 1. – С. 280 – 287.

32. New polymeric packaging film for food products / V. A. Goldade, L. S. Pinchuk, A. V. Makarevich, I. Yu. Ukhartseva, V. N. Kestelman // Modern food packaging: Book; Compiled by M. C. Dordi. – Mumbai: Indian Institute of Packaging, 1998. – P. 234 – 242.

33. Электрическая поляризация волокон при распылении расплава ферритонаполненного полиэтилена / А. Г. Кравцов, А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде, Б. Г. Ан // Полимерные композиты' 98: Сб. трудов междунар. науч.-техн. конф. – Гомель, 1998. – С. 99 – 102.

34. Макаревич А. В., Островский В. А. Исследование комплексного соединения тетразола с ионом железа (II) методом ИК и рентгеноэлектронной спектроскопии // Синтез, строение и химические превращения органических соединений азота: нитросоединений, аминов и аминокислот: Межвузовский сб. науч. тр. – СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 1999. – С. 71 – 77.

35. Makarevich A. V., Pinchuk L. S. Fibrous polymer composite filtering materials // Proc. of World Filtration Congr. 8. – Brighton, UK, 2000. – 4 pp.

36. Дунайцев И. А., Макаревич А. В., Пинчук Л. С. Разработка и подбор носителей иммобилизованных микроорганизмов в инженерных системах интенсивного биологического окисления углеводородных загрязнений // Оценка спонсируемых биохимических исследований в России для нового тысячелетия: Матер. семинара перспективных исследований: В 2 т. – Новосибирск, 1999. – Т. 1. – С. I-60 – I-74.

37. Исследование причин дефектообразования рабочего слоя магнитных дисков / А. А. Петров, Э. Е. Сакварс, А. А. Нигмадянов, А. В. Макаревич, А. Б. Комиссаров // Проблемы технологии магнитных элементов дисковых накопителей информации: Тез. докл. научно-техн. конф. Астрахань, 1989. – 2 с.

38. Макаревич А. В. Принципы подбора рецептур химических составов для удаления полимерных покрытий, клеев и технологических загрязнений // Применение композиционных материалов в народном хозяйстве: Тез. докл. науч.-техн. конф. – Солигорск, 1992. – С. 14 – 15.

39. Очистка газовых выбросов и стоков промышленных производств с помощью волокнистых полимерных материалов / А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде, И. М. Вертячих, Ю. В. Громыко, Е. М. Марков, Л. С. Пинчук, В. Г. Плевачук // Химические проблемы экологии: Тез. докл. XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: В 4 т. – Минск, 1993. – Т. 1. – С. 262 – 263.

40. Ухарцева И. Ю., Макаревич А. В., Вертячих И. М. Полимерные упаковочные материалы для защиты мясопродуктов от микробной порчи и плесневения // Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров: Тез. докл. XXI научно-техн. конф. – Гомель, 1993. – С. 46.

41. Активные полимерные пленки – новые упаковочные материалы для мясоперерабатывающей промышленности / А. В. Макаревич, И. Ю. Ухарцева, В. А. Гольдаде, И. М. Вертячих // Новые материалы и технологии: Тез. докл. республ. науч.-техн. конф. – Минск, 1994. – С. 102 – 103.

42. Адсорбционное концентрирование загрязнителей окружающей среды волокнистыми полимерными фильтрами с активным наполнителем / А. В. Макаревич, Л. С. Пинчук, В. Г. Плевачук, Ю. В. Громыко, Е. И. Паркалова // Коллоидная химия в решении проблем охраны окружающей среды: Тез. докл. междунар. конф. – Минск, 1994. – С. 37 – 38.

43. Биохимически активные полимерные пленки для упаковки пищевых продуктов / И. Ю. Ухарцева, А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде, Е. И. Паркалова // Полимерные композиты'95: Тез. докл. междунар. конф. – Солигорск, 1995. – С. 32.

44. Царенко И. В., Макаревич А. В. Защитные полимерные материалы, модифицированные полиазотистыми гексроциклическими ингибиторами коррозии // Полимерные композиты'95: Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. – Солигорск, 1995. – С. 16 – 17.

45. Makarevich A. V., Pinchuk L. S. Adsorptional polymeric fibrous filter materials // The Polymer Processing Society: Abstr. of European Meeting. – Stuttgart, Germany, 1995. – P. 6.8/1 – 6.8/2.

46. Pinchuk L. S., Makarevich A. V. Active Polymer Materials // Mechanics of Composite Materials: Abstr. of Ninth Int. Conf. – Riga, Latvia, 1995. – P. 39.

47. Tsarenko I. V., Makarevich A. V. Anticorrosive metal protection by adsorption films containing tetrazole // Application of Surface and Interface Analysis: Abstr. of 6th European Conf. – Montreux, Switzerland, 1995. – CO – 35.

48. Makarevich A. V., Tsarenko I. V., Pinchuk L. S. Anticorrosive polymer films modified by volatile corrosion inhibitors belonging to polynitrogenous heterocycles // The Polymer Processing Society: Extended Abstr. of The Twelfth Annual Meeting. – Sorrento, Italy, 1996. – P. 287 – 288.

49. Biochemical active polymer films for food products packaging / V. Goldade, A. Makarevich, L. Pinchuk, I. Ukhartseva, E. Parkalova // The Polymer Processing Society: Extended Abstr. of The Twelfth Annual Meeting. – Sorrento, Italy, 1996. – P. 305 – 306.

50. Research of structure and adsorption characteristics of polymeric fibrous

filtering materials / V. A. Goldade, L. S. Pinchuk, A. V. Makarevich, A. G. Plevachuk // The Polymer Processing Society: Extended Abstr. of The Twelfth Annual Meeting. – Sorrento, Italy, 1996. – P. 307-308.

51. Makarevich A. V., Tsarenko I. V. Adsorption of tetrazole on steel surface // Surface Forces: Abstr. of II-th Int. Conf. – Moscow, Russia, 1996. – P. 74.

52. Tsarenko I. V., Makarevich A. V. A structural model of polymer complex with protective property formed on corrosive liquid/steel interface // Polymer-Solid Interfaces: From Model to Real Systems: Abstr. of the Second Int. Conf. – Namur, Belgium, 1996. – P. 321 – 323.

53. Дунайцев И. А., Макаревич А. В., Пинчук Л.С. Применение в биоочистке материалов – носителей биомассы // Вода: экология и технология: Тез. докл. междунар. конгр. – Москва, 1996. – С. 330 – 331.

54. Adsorptional biocidal polymeric filtering materials for water purification / A. V. Makarevich, I. Yu. Ukhartseva, V. G. Plevachuk, A. G. Kravtsov & L. S. Pinchuk // The Polymer Processing Society: Extended Abstr. of European/Africa Region Meeting. – Gothenburg, Sweden, 1997. – P. 1:p:8/1 – 1:p:8/2.

55. Ukhartseva I. Yu., Makarevich A. V. Polymer composite materials for medical application // Kompozyty i Kompozycje Polimerowe: Zbior prac z III Ogolnopolska Konferencja. – Szczecin-Swinoujscie, Polska, 1997. – S. 333.

56. Influence of magnetoplastics weak magnetic fields on microorganism growth processes / A. V. Makarevich, I. Yu. Ukhartseva, D. A. Orekhov., V. A. Bannyi, A. G. Kravtsov, L. S. Pinchuk // Weak and Hyperweak Fields and Radiations in Medicine and Biology: Abstr. of Int. Congr. – Sankt-Petersburg, Russia, 1997. – P. 238 -239.

57. Makarevich A., Pinchuk L., Dunaitsev I. Perfection of polymeric microorganism carriers for water purification systems // Abstr. of 8th European Congr. on Biotechnology. – Budapest, Hungary, 1997. – P. 306.

58. Применение волокнистых полимерных материалов для ликвидации разливов нефтепродуктов, вызванных последствиями стихийных бедствий / И. М. Вертячих, В. А. Гольдаде, А. В. Макаревич, Л. С. Пинчук // Стихия, строительство, безопасность: Тез. докл. междунар. конф. – Владивосток, 1997. – С. 358-359.

59. Tsarenko I. V., Makarevich A. V., Pinchuk L. S. Polymer anticorrosion films modified by azoles: effect of relaxation on protection function // Relaxation in Complex Systems: Abstr. of 3th Int. Discussion Meeting. – Vigo, Spain, 1997. – #V-49.

60. Makarevich A. V. Multifunctional filtering materials based on melt-blown fibrous polymeric composites // Mechanics of Composite Materials: Abstr. of Tenth Int. Conf. – Riga, Latvia, 1998. – P. 252.

61. Дунайцев И. А., Макаревич А. В., Пинчук Л. С. Очистка химических стоков на биофильтрах с волокнистой полимерной загрузкой // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Рефераты докл. и сообщ. – Москва, 1998. – № 3. – С. 171.

62. Царенко И. В., Макаревич А. В., Пинчук Л. С. Защита от коррозии полимерными материалами, модифицированными пятичленными полиазотистыми гетероциклами // Защита-98: Тез. докл. III междунар. конгр. – Москва, 1998. – С. 75 – 76.

63. Электрическая поляризация волокон при распылении расплава ферритонаполненного полиэтилена / А. Г. Кравцов, А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде, Б. Г. Ан // Полимерные композиты'98: Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. – Гомель, 1998. – С. 35 – 36.

64. Spontaneous polarization of polymer fibrous materials filled by ferrites / V. A. Goldade, L. S. Pinchuk, A. V. Makarevich, A. G. Kravtsov // Thin organised films: Proc. of European Conf. – Potsdam, Germany, 1998. – P. 317 – 318.

65. Полимерные липкие ленты для наружной изоляции и противокоррозионной защиты магистральных трубопроводов / И. В. Царенко, А. В. Макаревич, А. М. Бордовский, Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде, Е. И. Паркалова // Проблемы безопасности и надежности трубопроводного транспорта Тез. докл. II науч.-техн. конф. – Новополоцк, 1999. – С. 114 – 116.

66. Разработка технологии и установок биологической очистки сильнозагрязненных стоков, воздуха с использованием селективных носителей биомассы / И. А. Дунайцев, А. В. Макаревич, Л. С. Пинчук, В. М. Кондрашенко // Проблемы медицинской и экологической биотехнологии: Тез. докл. юбил. науч. конф., посвящ. 25-летию ГНЦ прикладной микробиологии. – Оболенск, 1999. – С. 170.

67. Банный В. А., Макаревич А. В., Орехов Д. А. Взаимодействие СВЧ-излучения нетепловой интенсивности с культурой дрожжевых клеток // Слабые и сверхслабые поля и излучения в медицине и биологии: Тез. докл. междунар. конгр. – СПб., 2000. – С. 66-67.

68. Патент 1236 ВУ, МПК С 08L 23/06, С 08J 5/18, А 22С 13/00. Активная полимерная упаковочная пленка / А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде, И. Ю. Ухарцева, И. М. Вертячих, Л. С. Пинчук. – № 1846 А; Заявл. 30.03.1994; Оpubл. 14.06.1996 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1996. – № 2. – С. 99-100.

69. Патент 1481 ВУ, МПК В 29С 41/08, В 01D 39/16. Способ получения фильтрующих материалов / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, Е. И. Паркалова, Ю. В. Громыко, И. Ю. Ухарцева, В. Г. Плевачук, И. М. Вертячих. – № 2420; Заявл. 29.08.1994; Оpubл. 16.12.1996 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1996. – № 4 (ч. 1). – С. 139-140.

70. Патент 1484 ВУ, МПК В 29С 41/08, В 01D 39/16. Способ изготовления фильтрующих материалов / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, Е. И. Паркалова, В. А. Гольдаде, Ю. В. Громыко, И. М. Вертячих. – № 2073; Заявл. 21.07.1994; Оpubл. 16.12.96 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1996. – № 4 (ч. 1). – С. 140.

71. Патент 1592 ВУ, МПК В 29С 41/08, D 04Н 1/56. Устройство для изготовления волокнистых нетканых материалов / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде. – № 2442; Заявл. 16.09.1994; Оpubл. 30.03.1997 // Афіцыйны

бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1997. – № 1. – С. 120.

72. Патент 1617 ВУ, МПК В 29С 47/20, В 29С 47/26. Экструзионная головка для получения рукавных полимерных материалов / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде, Ю. В. Громыко. – № 2616; Заявл. 16.12.1994; Оpubл. 30.03.97 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1997. – № 1. – С. 120 – 121.

73. Патент 1810 ВУ, МПК В 29С 41/08, D 04H 1/56. Способ получения волокнистых нетканых материалов / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, Ю. В. Громыко, В. А. Гольдаде, Е. И. Паркалова, И. М. Вертячих. – № 2063; Заявл. 18.07. 1994; Оpubл. 30.12.1997 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1997. – № 4 (ч. 1). – С. 121.

74. Патент 1813 ВУ, МПК С 23F 11/00. Способ защиты черных и цветных металлов от коррозии / А. В. Макаревич, И. В. Царенко, Л. С. Пинчук, В. С. Поплавский, В. А. Островский. – № 2490; Заявл. 21.10.1994; Оpubл. 30.12.1997 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1997. – № 4 (ч. 1). – С. 139 – 140.

75. Патент 1943 ВУ, МПК С 08J 5/18. Способ получения полимерной пленки / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, И. В. Царенко. – № 950280; Заявл. 06.06.1995; Оpubл. 30.12.1997 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1997. – № 4 (ч. 1). – С. 136.

76. Патент 2021 ВУ, МПК В 29С 47/30. Экструзионная головка / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде, А. В. Макаревич. – № 2551; Заявл. 21.11.1994; Оpubл. 30.03.1998 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1998. – № 1. – С. 104.

77. Патент 2341 ВУ, МПК В 29С 47/30. Экструзионная головка / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, Е. И. Паркалова. – № 950130; Заявл. 06.03.1995; Оpubл. 30.09.1998 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1998. – № 3. – С. 148.

78. Патент 2406 ВУ, МПК В 01D 39/16. Фильтрующий материал / А. В. Макаревич, Л. С. Пинчук, В. А. Островский, В. Ю. Зубарев, В. Г. Плевачук. – № 960490; Заявл. 04.10.1996; Оpubл. 30.09.1998 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1998. – № 3. – С. 138.

79. Патент 2571 ВУ, МПК В 22F 3/20, H 01F 1/113. Способ получения изделий из полимерного магнитного материала / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, А. Г. Кравцов. – № 960113; Заявл. 18.03.1996; Оpubл. 30.12.1998 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1998. – № 4. – С. 117.

80. Патент 2673 ВУ, МПК А 61F 2/30, А 61L 27/00. Эндопротез сустава / Л. С. Пинчук, Е. А. Цветкова, В. И. Николаев, А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде. – № 950846; Заявл. 11.09.1995 ; Оpubл. 30.03.1999 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1999. – № 1. – С. 92.

81. Патент 2668 ВУ, МПК СО9J 7/02. Липкая лента / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, И. В. Царенко, Е. И. Паркалова – № 950845; Заявл. 11.09.1995; Оpubл. 30.03.1999 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. –

1999. – № 1. – С. 127.

82. Патент 2753 ВУ, МПК С 02F 3/00, 3/10. Носитель биомассы фильтров для биологической очистки сточных вод // А. В. Макаревич, Л. С. Пинчук, И. А. Дунайцев. – № 960150; Заявл. 02.04.1996; Оpubл. 30.03.1999 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1999. – № 1. – С. 110.

83. Патент 2803 ВУ, МПК В 01D 39/16. Способ получения фильтрующего материала / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, А. Г. Кравцов. – № 960352; Заявл. 09.07.1996; Оpubл. 30.06.1999 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь – 1999. – № 2. – С. 104.

84. Патент 2996 ВУ, МПК В 29С 47/30. Экструзионная головка / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде, А. Г. Кравцов. – № 961190; Заявл. 31.12.1996; Оpubл. 30.09.1999 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1999. – № 3. – С. 108.

85. Патент 3229 ВУ, МПК В 29С 47/30. Экструзионная головка / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, В. А. Гольдаде, В. Г. Плевачук. – № 961191; Заявл. 31.12.1996; Оpubл. 30.03.2000 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2000. – № 1.

86. Патент 3514 ВУ, МПК В 01D 39/16, В 29С 47/30. Фильтрующий материал / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, А. Г. Кравцов. – № 970124; Заявл. 13.03.1997; Оpubл. 30.09.2000 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2000. – № 3.

87. Патентная заявка ВУ, МПК В 01D 39/16, С 02F 3/02, 3/08 // В 29С 49/04 (С 02F 3/02, 1:48). Носитель биомассы фильтров для биологической очистки сточных вод / А. В. Макаревич. – № 970497; Заявл. 19.09.1997; Оpubл. 30.03.1999 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1999. – № 1. – С. 29 (решение на выдачу патента 25.10.2000).

88. Патентная заявка ВУ, МПК А 01К 11/00. Бирка для мечения животных / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, Е. И. Паркалова, В. А. Гольдаде, Л. В. Магонов, Д. Е. Мостовой, К. А. Жижкевич. – № а19980205; Заявл. 03.03.1998; Оpubл. 30.09.1999 // Афіцыйны бюл. / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 1999. – № 3. – С. 8.

89. Патентная заявка ВУ, МПК А 01 К 11/00. Инсектицидная бирка и пластик для ее изготовления / Л. С. Пинчук, А. В. Макаревич, Л. С. Либерман, Е. И. Паркалова, И. Ю. Ухарцева. – № а19990110; Заявл. 10.02.1999; Оpubл. 30.09.2000 / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь. – 2000. – № 3.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

АКМ – активные композиционные материалы
АПМ – активные полимерные материалы
БПП – биохимически активные полимерные пленки
БТА – бензо-1,2,3-триазол
BTetЭ – бис-(β-тетразол-5-илэтил)овый эфир
ВПН – волокнистые полимерные носители
ДАУ – древесный активный уголь
ДЭС – двойной электрический слой
ЗС – защитный слой
ИнК – ингибитор коррозии
ИЭ – инсектицидный элемент
КС – координационное соединение
КРС – крупный рогатый скот
МП – магнитное поле
ПГС – полиазотистые гетероциклические соединения
ПВФ – полимерные волокнистые фильтроматериалы
Пл – пластификатор
П¹ – противокоррозионные полимерные пленки
ПСХ – предельный срок хранения
Tet –тетразол
ТСД – термостимулированная деполяризация
TTetH – трис-(β-тетразол-5-илэтил)нитрометан
ФК – функциональный компонент
ФTet – 5-фенилтетразол
ХПК – химическое потребление кислорода
ЭППЗ – эффективная поверхностная плотность заряда

Без дополнительного пояснения в тексте использованы стандартные сокращения полимеров, экспериментальных методов и физических понятий, рекомендуемые для научных публикаций редколлегией журнала "Высокомолекулярные соединения".

РЭЗЮМЭ

Макарэвіч Ганна Уладзіміраўна

**ФІЗІКА-ХІМІЧНЫЯ І ТЭХНАЛАГІЧНЫЯ ПРЫНЦЫПЫ СТВАРЭННЯ
АКТЫЎНЫХ ПЛЕНАЧНЫХ І ВАЛАКНІСТЫХ МАТЭРЫЯЛАЎ НА
АСНОВЕ ТЭРМАПЛАСТАЎ**

Ключавыя словы: актыўныя палімерныя матэрыялы (АПМ), палімерныя плёнкі і валокны, экструзійныя тэхналогіі, ахова ад карозіі, актыўная ўпакоўка, магнітапласты, функцыянальныя фільтраматэрыялы, біяносьбіты.

Аб'ект і прадмет даследавання: тэрмапласты, функцыянальныя кампаненты – інгібітары карозіі, харчовыя кансерванты, інсектыцыды, магнетыкі, адсарбенты, мікрабацыды, культуры мікраарганізмаў і АПМ на іх аснове; тэхналогіі атрымання, структура, уласцівасці, рэакцыйная здольнасць, механізмы функцыянальнага дзеяння АПМ.

Мэта даследавання: абгрунтаванне фізіка-хімічных канцэпцый і сістэмнага падыходу да канструявання актыўных плёначных і валакністых матэрыялаў на аснове тэрмапластаў, распрацоўка тэхналагічных метадаў іх атрымання і прыцыпаў рэгулявання функцыянальнай актыўнасці.

У рабоце выкарыстаны: базавыя тэхналогіі перапрацоўкі палімераў – рукаўна-плёначная экструзія, пнеўмаэкструзія валокан, тэрмапрасаванне, ліцце пад ціскам; метады даследавання структуры і механізмаў функцыянавання АПМ – інфрачырвоная і рэнтгенаэлектронная спектраскапія, аптычная, электронная, атамна-сілавая мікраскапія, рэнтгенаспектральны мікрааналіз; ДСК, элементны, рэнтгенаструктурны, дрыватаграфічны, адсарбцыйны, магніта-аптычны аналізы, граві-, патэнцыя-, рэфлекта-, спектрафотаметрыя, камплексаметрычнае цітраванне, храматаграфія, ЭПР, мікрабіялагічнае тэсціраванне, паразіталогія; метады вымярэння магнітных, электрычных, фізіка-механічных, бар'ерных, санітарна-гігіенічных характарыстык матэрыялаў і іх імітацыйных выпрабаванняў.

Распрацаваны сістэмны падыход да канструявання і арыгінальныя тэхналогіі атрымання, даследаваны структура і ўласцівасці новых класаў тэрмапластычных АПМ, што ўзаемадзейнічаюць са знешнім асяроддзем праз працэсы фізічнай, хімічнай, біялагічнай прыроды.

Вольгтна-прамысловую апрацацыю прайшлі: супрацькаразійныя інгібіраваныя плёнкі, інсектыцыдныя біркі для мечання сельскагаспадарчых жывел, плёнкі для кансервацыі харчовых прадуктаў, фільтруючыя валакністыя матэрыялы – магнітныя, электрэтныя, адсарбцыйныя, бактэрыцыдныя, носьбіты мікраарганізмаў у біяфільтрах. Арганізавана прамысловая вытворчасць бірак (РБ) і фільтраматэрыялаў (П. Карэя).

РЕЗЮМЕ

Макаревич Анна Владимировна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ
СОЗДАНИЯ АКТИВНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ И ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТОВ**

Ключевые слова: активные полимерные материалы (АПМ), полимерные пленки и волокна, экструзионные технологии, защита от коррозии, активная упаковка, магнитопласты, функциональные фильтроматериалы, бионосители.

Объект и предмет исследования: термопласты, функциональные компоненты – ингибиторы коррозии, пищевые консерванты, инсектициды, магнетики, адсорбенты, микробициды, культуры микроорганизмов и АПМ на их основе; технологии получения, структура, свойства, реакционная способность, механизмы функционального действия АПМ.

Цель исследования: обоснование физико-химических концепций и системного подхода к конструированию активных пленочных и волокнистых материалов на основе термопластов, разработка технологических методов их получения и принципов регулирования функциональной активности.

В работе использованы: базовые технологии переработки полимеров – рукавно-пленочная экструзия, пневмоэкструзия волокон, термопрессование, литье под давлением; методы исследования структуры и механизмов функционирования АПМ – инфракрасная и рентгеноэлектронная спектроскопия, оптическая, электронная, атомно-силовая микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, ДСК, элементный, рентгеноструктурный, дериватографический, адсорбционный, магнито-оптический анализы, грави-, потенцио-, рефлекто-, спектрофотометрия, комплексометрическое титрование, хроматография, ЭПР, микробиологическое тестирование, паразитология; методы измерения магнитных, электрических, физико-механических, барьерных, санитарно-гигиенических характеристик материалов и их имитационных испытаний.

Разработаны системный подход к конструированию и оригинальные технологии получения, исследованы структура и свойства новых классов термопластичных АПМ, взаимодействующих с окружающей средой посредством процессов физической, химической, биологической природы.

Опытно-промышленную апробацию прошли: противокоррозионные ингибированные пленки, инсектицидные бирки для мечения сельскохозяйственных животных, пленки для консервации пищевых продуктов, фильтрующие волокнистые материалы – магнитные, электретные, адсорбционные, бактерицидные, носители микроорганизмов в биофильтрах. Организовано промышленное производство бирок (РБ) и фильтроматериалов (Ю. Корея).

Summary

Makarevich Anna Vladimirovna

PHYSICO-CHEMICAL AND TECHNOLOGICAL PRINCIPLES OF DEVELOPING ACTIVE FILM AND FIBROUS MATERIALS BASED ON THERMOPLASTICS

Key words: active polymer materials (APM), polymer films and fibers, extrusion techniques, anticorrosion protection, active packaging, magnetoplastics, functional filtering materials, biocarriers.

Object and subject of investigation: thermoplasts, functional components – corrosion inhibitors, food preservatives, insecticides, magnetics, adsorbents, microbicides, microorganism cultures and APM on their base; APM compositions and production techniques, structure, properties, reactivity and function mechanisms.

Purpose of investigation: substantiation of physico-chemical concepts and systematic approach for designing active film and fibrous polymer materials based on thermoplastics, development of their production techniques and principles of functional activity control.

The following means were used in the work: basic techniques of polymer processing, namely, sleeve-film extrusion, fiber melt-blowing, thermopressing, pressure moulding; investigation methods of APM structure and function mechanisms – UR and X-ray-electron spectroscopy, optical, electron, atomic-force microscopy, X-ray spectral microanalysis, differential scanning calorimetry; elemental, X-ray structural, derivatographic, adsorptional, magneto-optical analyses; weight-, potentio-, reflecto-, spectrophotometry; complexometric titration, chromatography, electronic paramagnetic resonance, microbiological testing, parasitology; methods of estimation magnetic, electrical, physico-mechanical, barrier, sanitary-hygiene characteristics of the materials and their imitation tests.

A systematic design approach to new classes of thermoplastic APM and their original production techniques have been developed. Structure and properties of these materials interacting with the environment by means of physical, chemical, biological processes have been investigated.

Experimental-industrial tests were conducted of following materials: anticorrosion inhibiting films, insecticide labels for agricultural animals, food preserving films, fibrous filtering materials – magnetic, electret, adsorptional, biocidal, microorganism carriers in biofilters. Industrial production have been organized of tags (in Belarus) and filtering materials (in South Korea).

Подписано в печать 09.11.2000 г. Формат бумаги 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печ. л. 2,75. Зак. 2111. Тираж 120 экз.

Типография БелУТн, 246022, г. Гомель, ул. Кирова, 34.
ЛП № 360 от 26.07.99 г.