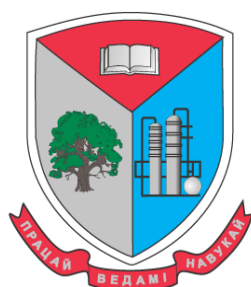


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

*Посвящается
95-летнему юбилею Белорусского государственного
технологического университета,
90-летию силикатного образования Беларуси,
Дню белорусской науки*



ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Материалы докладов 89-й научно-технической конференции
с международным участием**

3–18 февраля 2025 года

Минск 2025

УДК 661.7:005.745(06)(0.034)

Технология органических веществ : материалы 89-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 3–18 февраля 2025 г. [Электронный ресурс] / Белорус. гос. технол. ун-т ; отв. за изд. И. В. Войтов. – Минск : БГТУ, 2025. – 510 с.

ISBN 978-985-897-285-1.

Сборник составлен по материалам докладов научно-технической конференции сотрудников Белорусского государственного технологического университета, которые являются отражением новейших достижений в области синтеза и использования новых соединений с биологической активностью и оригинальными свойствами для использования в пищевой, косметической, лакокрасочной, лекарственной промышленности, регулирования свойств пластических масс путем введения модификаторов, в области химической переработки древесины, а именно совершенствования технологий производства бумаги, картона и композиционных материалов на основе растительной биомассы, в области безопасности технологических процессов и производств, а также рассмотрены актуальные вопросы в биотехнологии и биоэкологии, сертификации продуктов, разработки и применения новых методов анализа веществ и материалов.

Сборник предназначен для работников отраслей народного хозяйства, научных сотрудников, специализирующихся в соответствующих отраслях знаний, аспирантов и студентов ВУЗов.

Рецензенты:

Прокопчук Н. Р., член-кор. НАН Беларуси,
д-р хим. наук, профессор
Леонтьев В. Н., к-т хим. наук, доцент
Черная Н. В., д-р техн. наук, профессор

Главный редактор

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

ISBN 978-985-897-285-1

© Белорусский государственный
технологический университет, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

<i>А.Л. Егорова, А.Н. Потапчик, А.И. Юсевич, Е.М. Осипёнок, Я.С. Воронец.</i> Замедление коррозионных процессов под лакокрасочными покрытиями с помощью ингибиторов коррозии.....	18
<i>Н.Р. Прокопчук, И.О. Лаптик.</i> Роль заряда поверхности наночастиц в формировании структуры и свойств композитов.....	22
<i>О.М. Касперович, В.О. Говоровский, А.Г. Любимов.</i> Создание САД-моделей ауксетических структур.....	26
<i>Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, С.Н. Каюшников, С.А. Перфильева, Ю.В. Грабко.</i> Некоторые особенности технических свойств эластомерных композиций на основе галогенированных каучуков.....	30
<i>Л.А. Ленартович, Н.Р. Прокопчук, Е.А. Чепелевич, А.М. Тригубович.</i> Влияние нанодисперсных оксидов металлов на способность к окрашиванию ПЭТ.....	34
<i>Д.В. Прищепенко, Э.Т. Крутько, Л.Б. Якимцова.</i> О разработке полимерных композиций для микроэлектроники.....	37
<i>В.С. Безбородов, Н.М. Кузьменок, С.Г. Михалёнок, А.И. Савельев.</i> Синтез и бромирование стирилзамещенных солей и оснований Манниха.....	40
<i>Н.М. Кузьменок, В.С. Безбородов, С.Г. Михалёнок, А.И. Савельев, Д.И. Макуцня.</i> Реакция 3-арил-6-ацилзамещенных циклогекс-2-енонов с гидроксиламином.....	43
<i>Е.С. Широкова, Р.М. Садуртинова, А.В. Касперович, В.В. Боброва.</i> Влияние соотношения полипропилена и бутилового компаунда регенерированного в составе модификатора на свойства битума.....	47
<i>Н.П. Мидуков, М.А. Зильберглейт, Р.М. Долинская, И.В. Николайчик.</i> Идентификация кожи методами распознавания образов.....	50

<i>А.И. Глоба, А.Ю. Балаш.</i> Перспективные пленкообразующие материалы на основе водных дисперсий функционализированных стирол-акриловых сополимеров.....	54
<i>Бу Мань Хунг, А.Н. Гайдадин, В.Ф. Каблов, Фам Ким Дао, Лыонг Тхань Тыу.</i> Регулирование свойств огнезащитных полимерных покрытий на основе этиленпропилендиенового каучука с использованием функциональных наполнителей.....	57
<i>А.Л. Егорова, А.Н. Потапчик, Я.С. Воронец, Ю.Н. Бушева.</i> Влияние способа подготовки окрашиваемой поверхности на свойства эпоксидных покрытий.....	61
<i>Н.Р. Прокопчук, А.Т. Рудковский.</i> Долговечность полиэтиленовых газотрубопроводов подземного залегания.....	65
<i>А.И. Юсевич, К.И. Трусов, Е.М. Осипёнок, Д.В. Кузёмкин.</i> Гидрирование жидких продуктов пиролиза полиэтилена.....	69
<i>Л.К. Мейлиева, С.Х. Инагамходжаева, Г.Р. Каипбергенова, Х.И. Кадиров.</i> Применение органофосфонатных ингибиторов и композиций на их основе для добычи нефти и газа.....	73
<i>С.Дж. Холикова, С.М. Туробжонов, Х.И. Кадиров.</i> Синтез хинолинов из анилина и альдегидов.....	77
<i>В.С. Безбородов, Н.М. Кузьменок, С.Г. Михалёнок, А.И. Савельев, В.И. Лапаник.</i> Синтез и исследование свойств продуктов ароматизации мезоморфных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов.....	80
<i>В.С. Безбородов, Н.М. Кузьменок, С.Г. Михалёнок, А.И. Савельев, В.И. Лапаник.</i> Синтез и исследование свойств хиральных мезоморфных эфиров 4'-алкил-3'-метил-[1,1'-бифенил]-4-карбоновых кислот.....	84
<i>А.Л. Наркевич, А.В. Максимцова.</i> Оценка эффективности применения «сэндвич»-конструкций в изгибаемых панелях.....	87

<i>К.Б. Вернигоров, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, А.В. Касперович, В.В. Боброва, В.В. Бушков, С.В. Тутов, С.Н. Русанова, Ю.М. Казаков, О.В. Стоянов.</i> Адгезионные композиции на основе полиолефинов и комплексных наполнителей, полученных из природного сырья.....	91
<i>Ж.С. Шашок, К.В. Вишневский, Shun Wang, Huile Jin, Jun Li.</i> Применение измельченного вулканизата на основе силоксанового каучука в качестве наполнителя.....	94
<i>Е.В. Асташкевич, Л.А. Ленартович.</i> Исследование влияния антифогов на запотевание многослойных пленок.....	97
<i>А.В. Искрицкая, О.М. Касперович, А.Ф. Петрушеня.</i> Модифицирование полиолефинов алюмосиликатами.....	100
<i>И.А. Шарафиев, А.А. Никифоров, Д.Р. Хисамиева, С.И. Вольфсон, Р.Ю. Галимзянова, Ю.Н. Хакимуллин, Ю.М. Казаков, А.В. Касперович.</i> Биоразлагаемые композиции медицинского назначения на основе полибутиленадипат терефталата/полибутиленсукцината.....	103
<i>Н.Г. Валько, Н.А. Павлова.</i> Влияние ультрафиолетового излучения на блеск стиролакриловых покрытий.....	106
<i>Д.В. Ежов, В.В. Климов, А.Н. Гайдадин.</i> Новый подход в исследовании совместимости полимерных пар с использованием квантовохимических методов анализа.....	109
<i>О.В. Карманова, А.С. Казакова, А.А. Солодова, А.В. Касперович, В.В. Боброва.</i> Исследование эксплуатационных характеристик шинных резин при сочетании радиационной и термохимической вулканизации.....	113
<i>М.В. Дуброва, А.О. Шрубок.</i> Возможность применения биомодификаторов в производстве битумных вяжущих.....	116
<i>В.И. Жолнеркевич, А.О. Шрубок.</i> Перспективные направления переработки отработанных масел.....	119

<i>Р.М. Долинская.</i> Разработка рецептуры композиционного материала на основе регенерата и измельченного вулканизата для резинотехнических изделий.....	123
<i>С.В. Чернышов, Л.Р. Люсова.</i> Эластомерные композиции на основе синтетического полиизопрена и полиэтилена как замена натурального каучука.....	126
<i>Д.А. Кусаковский, А.К. Шилин, В.В. Климов, Е.В. Брюзгин, А.В. Навроцкий.</i> Получение супергидрофобных композиционных покрытий на основе водных дисперсий сополимеров алкилметакрилатов.....	130
<i>С.В. Котова.</i> Способы регулирования адгезионных свойств эластомерных материалов и современные подходы к их исследованию и разработке.....	133
<i>О.В. Карманова, А.А. Голякевич, А.В. Лешкевич, А.Ю. Люштык, С.Н. Каюшников.</i> Влияние комплексного активатора вулканизации на динамические и упруго-гистерезисные свойства шинных резин.....	137
<i>С.Г. Тихомиров, М.А. Кулигина, Ж.С. Шашок, А.Ю. Люштык, С.Н. Каюшников.</i> Прогнозирование свойств резин при введении в их рецептуру радиационного бутилрегенерата.....	140
<i>В.В. Николайчук, В.И. Куликовская, Д.В. Стрельченя.</i> Особенности формирования интерполиэлектrolитных комплексов нанокомпозита хитозан-серебро с пектином и его производными.....	143
<i>В.В. Бердников, О.В. Карманова, А.В. Фирсова.</i> Исследование свойств модифицированных бутадиен-стирольных каучуков для шинной промышленности.....	146
<i>А.С. Москалев, Ю.Ф. Шутилин.</i> Применение Бутилрегенерата в резинах водонабухающих уплотнителей.....	149
<i>О.В. Боголепова, В.А. Седых, Е.А. Гринфельд.</i> Исследование пленкообразования латексов на основе сополимеров, модифицированных звеньями винилиденхлорида.....	153

<i>Е.В. Чурилина, О.В. Карманова.</i> Получение и изучение сорбционных свойств акрилатных гидрогелей на основе различных полисахаридов.....	156
<i>В.М. Болотов, Е.В. Комарова, П.Н. Саввин.</i> Получение и некоторые свойства флавоноид- и каротиноидсодержащих медицинских мазей на основе неомыляемых липидов.....	159
<i>Е.Д. Хлабыстов, В.А. Седых, А.В. Фирсова, В.Н. Папков, Е.И. Антман.</i> Оценка новых антиагломераторов для процесса водной дегазации термоэластопластов растворной полимеризации.....	163
<i>С.С. Никулин, Л.С. Власова, Н.Ю. Санникова, А.И. Семеняченко, Н.С. Никулина.</i> Модификация бутадиен-стирольного каучука на стадии его производства.....	167
<i>Е.В. Комарова, В.М. Болотов.</i> Исследование органических биологически активных соединений.....	171
<i>И.Н. Воронцов, В.М. Болотов.</i> Влияние сахарных колеров на физико-химические свойства гидрогелей.....	173
<i>В.А. Седых, Е.В. Королева.</i> Оценка адгезионных показателей бутылкаучукового мастичного покрытия.....	176
<i>Е.А. Моргачева, И.Н. Пугачева, С.С. Никулин, Н.Ю. Санникова.</i> Анализ механизмов коагуляции каучукового латекса: зависимость от продолжительности гомогенизации и типа коагулянта.....	179
<i>И.Д. Иванов, Т.В. Плякин, Т.Б. Чентемиров, В.В. Климов, А.Н. Гайдадин, А.Н. Бушуев, И.В. Толстобров.</i> Исследование влияния природы растворителя на свойства / характеристики смесевых полимерных электролитов.....	181
<i>Б.Н. Юсупов, С.Н. Русанова, Ю.М. Казаков, О.В. Стоянов, К.Б. Вернигоров, Н.Ю. Будылин, Р.Р. Хасбиуллин, У.В. Никулова, А.В. Шапагин.</i> Структура смесей полиолефинов с сополимерами этилена и винилового спирта.....	185

<i>В.А. Седых, С.Г. Тихомиров, А.В. Карманов, М.Н. Холобаев.</i> Исследование деструкции насыщенных полимеров и разработка программного обеспечения процесса с применением языка программирования PYTHON.....	188
<i>А.С. Зимина, Ю.Н. Хакимуллин.</i> Разработка антипиремирующих составов с повышенной огнестойкостью в резинах на основе силоксанового каучука.....	190
<i>Д.Р. Хисамиева, И.А. Шарафиев, Р.Ю. Галимзянова, А.А. Никифоров, Ю.Н. Хакимуллин, С.И. Вольфсон, Ю.М. Казаков, А.В. Касперович.</i> Биорезорбируемые композиции медицинского назначения на основе полимолочной кислоты и полибутиленсукцината.....	193
<i>Ю.К. Луканина, С.М. Ломакин, А.В. Хватов, В.Д. Колногузенко, В.О. Попова.</i> Перспективы использования биоантипиренов в эластомерных материалах.....	195
<i>Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, О.А. Кротова, А.В. Лешкевич, А.Ю. Люштык, Е.В. Федулова.</i> Влияние каплинг-агентов на стойкость резин к воздействию многократных циклических деформаций.....	199
<i>Ж.С. Шашок, Е.П. Усс, О.А. Кротова, А.В. Лешкевич, С.Н. Каюшников, А.Ю. Люштык.</i> Влияние антиреверсионных добавок на свойства протекторных резин с комбинацией наполнителей.....	202
<i>Е.П. Усс, Н.Р. Прокопчук, Ж.С. Шашок, О.А. Кротова, А.В. Лешкевич, А.Ю. Ключев.</i> Влияние лесохимических и наноразмерных добавок на структуру вулканизатов.....	205
<i>О.В. Завидов.</i> Применение квантовохимических методов при исследовании полимерных электролитов.....	209
<i>Н.А. Сергин, Л.Ю. Закирова, Ю.Н. Хакимуллин, А.В. Касперович.</i> Влияние золы рисовой шелухи на физико-механические свойства резин на основе бутадиен-метилстирольного каучука СКМС-30АРКМ-15.....	212

<i>Н.Г. Валько, Е.В. Виноградов.</i> Влияние жёсткого рентгеновского излучения на механические свойства фторопласта.....	215
<i>Ю.Д. Григорьева, В.В. Климов, О.В. Климова, Е.В. Брюзгин, А.В. Навроцкий.</i> Изучение свободной энергии поверхности полимерных покрытий на основе сополимеров алкилметакрилатов.....	218
<i>В.В. Архипов, О.В. Климова, В.В. Климов.</i> Водоотталкивающие пропитки для древесины на основе эпоксидного лака.....	221
<i>О.И. Карпович, Г.А. Величко, Д.Ю. Вешторт.</i> Влияние технологии изготовления на механические характеристики материала на основе углеткани CW200 и эпоксидной смолы LR285.....	224
<i>О.И. Карпович, Г.А. Величко.</i> Влияние режимов печати изделий из стекло- и угленаполненных термопластов на механические характеристики.....	227
<i>И.П. Петрюк, А.Е. Курбатов, А.Н. Гайдадин.</i> Новые подходы в оценке структуры полимерных смесей с помощью ультразвука.....	231
<i>В.А. Кулёв, Н.Л. Печникова, В.Д. Коробова, Т.А. Агеева.</i> Получение гетерокомплексов на основе карбоксифталоцианинатов и пиридил-замещенных порфиринов d-металлов.....	234
<i>Р.Н. Будагова.</i> Синтез макроциклических соединений на основе алициклических диоксидов.....	238
<i>И.А. Холов, А.О. Султонов, С.Б. Аманов.</i> Получение композиции трансмиссионного смазочного масла для редуктора на основе местных промышленных отходов.....	241
<i>Б.Ф. Мухиддинов, О.И. Исроилов, Г.А. Исроилова, Ш.Д. Ширинов.</i> Полифункциональные гидрогели на основе карбоксиметилцеллюлозы.....	245

<i>В.Е. Смян, Е.И. Кордикова, Г.Н. Дьякова.</i> Применение 3D-сканирования и реверс-инжиниринга для реконструкции лопастей БПЛА.....	247
<i>М.Д. Осипов, О.Н. Галактионов.</i> Проблема эффективного выбора древесных материалов при малоэтажном строительстве.....	251
<i>А.Н. Радюк, А.Н. Буркин.</i> Композиционные материалы на основе вторичных полиуретанов, модифицированных наполнителями различной структуры.....	254
<i>А.М. Сумароков, Е.П. Карпов, С.П. Трофимов.</i> Техника, технология и кадры лесопромышленного комплекса.....	257
<i>В.Д. Борозна, А.Н. Буркин.</i> Разработка технологии получения искусственной кожи на трикотажной основе для обуви.....	261
<i>Т.Г. Шутова, К.С. Ливонович, А.С. Мурашко.</i> Сравнительный анализ способов получения композитов на основе фумарата алюминия и синтетических полимеров.....	265
<i>Р.С. Сайфутдинов, У.Д. Мухитдинов.</i> Исследование повышения реакционной способности хлопковой целлюлозы, предназначенной для химической переработки.....	268
<i>О.Р. Ахмедов, А.С. Тураев.</i> Изменение молекулярно-массовых характеристик хитозана при периодатном окислении.....	274
<i>Б.Ф. Мухиддинов, О.И. Исроилов, Ш.Д. Ширинов, А.Т. Джалилов.</i> Композитный гидрогель на основе карбоксиметилцеллюлозы и ионов металлов.....	277
<i>Ш.А. Рашидов, Э.А. Эгамбердиев, С.М. Турабджанов.</i> Получение наноцеллюлозы комбинированным методом.....	280
<i>А. Икрамов, С.Дж. Холикова, К.Х. Нигматова, А.А. Хомиджонов.</i> Синтез пиридиновых оснований из кротонового альдегида и аммиака.....	283

<i>Г. Рахманбердиев., А.Ш. Хусенов, Ф.О. Абдухалидова, О.Х. Абдуллаев</i> Получение и исследование физико- химических характеристик карбоксиметилинулина с различной степенью замещения.....	287
<i>А.Ш. Хусенов, Г. Рахманбердиев, М.И. Киямова, О.Х. Абдуллаев</i> Гемостатический биоматериал в виде порошка на основе КМИ и фиброина.....	290
<i>А.Ю. Сидоренко, Т.В. Халимонюк, В.Е. Агабеков, И.В. Ильина, Н.С. Ли-Жуланов, К.П. Волчо, Н.Ф. Салахутдинов, Д.Ю. Мурзин</i> Каталитический синтез гетероциклических соединений с фрагментом 1,8-цинеола из α -пинена.....	293
<i>Е.П. Шишаков, С.А. Гордейко, И.В. Николайчик</i> Перспективные виды влагопрочных добавок в технологии бумаги.....	297
<i>П.И. Письменский, Н.А. Герман, Е.В. Дубоделова, В.Э. Расолько</i> Анализ новых видов продукции в области деревообработки, представляющих интерес для отечественных производителей.....	303
<i>В.И. Лукша, Л.Ф. Кабашиников, Л.В. Пашкевич, Я.Н. Артемчук, М.А. Даркович, С.С. Гордиенко</i> Влияние наночастиц серебра на корреляционные связи между параметрами иммунного статуса растений пшеницы инфицированных <i>Bipolaris Sorokiniana</i>	306
<i>Е.А. Флюрик, В.С. Болтовский</i> Использование лузги гречихи посевной.....	309
<i>З.Е. Егорова, А.Н. Бутько, Л.Ч. Бурак</i> 5-гидроксиметилфурфурол в пищевых продуктах.....	312
<i>Л.Н. Протасеня, Т.М. Шачек, Я.К. Молош</i> Изменение характеристик окислительной порчи при хранении комбикормов для птиц.....	316
<i>Н.Ю. Адамцевич, А.Ю. Босякова</i> Разработка трансдермальной лекарственной формы антибактериального средства.....	319
<i>Н.П. Мидуков, М.А. Зильберглейт, С.К. Грудю, И.В. Николайчик</i> Идентификация бумаги с использованием косопадающего света.....	322

<i>М.А. Мидукова</i> Влияние ферментативной обработки на удаление тонера от вторичных волокон.....	326
<i>С.А. Дониёров, Д.А. Хандамов, А.Ш. Бекмирзаев, Ш.Б. Хонқулов</i> Исследование адсорбции ионов хрома на природных и активированных бентонитах.....	331
<i>Б. Мухитдинов, С.М. Туробджанов, Р.Э. Чориев</i> Катализаторы синтеза производных пиридина из алифатических кетонов.....	335
<i>С.М. Турабджанов, Б.Ш. Кедельбаев, Г. Рахмонбердиев, Х.И. Кадиров</i> Парофазная гидратации ацетилена в присутствии полифункциональных катализаторов.....	339
<i>С.Дж. Холикова, Ю.Ш. Усмонова, Ф.И. Холматова, Х.И. Кадиров, Л.А. Исмаилова</i> Синтез ингибиторов коррозии на основе производных имидазолина.....	342
<i>А. Икрамов, С.Дж. Холикова, К.Х. Нигматова, А.А. Хомиджонов</i> Синтез пиридиновых оснований из кротонового альдегида и аммиака.....	345
<i>К.С. Ливонович, Т.Г. Шутова, А.С. Келер</i> Турбидиметрия водных смесей карбоксиметилцеллюлозы и привитых сополимеров хитозана и полиэтиленгликоля.....	348
<i>М.В. Шевцова, А.Н. Буркин</i> Использование вторичных древесных ресурсов и отходов обувного производства для получения композиционных материалов.....	351
<i>А.Н. Радюк, А.Н. Буркин</i> Композиционные материалы на основе вторичного полиуретана, модифицированного наполнителями различной структуры.....	354

<i>Ю.Н. Кардаш, Н.В. Саманкова</i> Потребительская оценка косметических товаров отечественного производства.....	358
<i>А.М. Юхимук, Н.А. Герман., Е.В. Дубоделова, Ю.С. Радченко, А.Ш. Хусенов</i> Исследование потребительских свойств древесных композиционных материалов, полученных с использованием органических вторичных волокон.....	362
<i>А.А. Масехнович, Р.М. Маркевич, М.В. Рымовская, Савич Д.А.</i> Влияние технологических параметров на развитие нитчатых микроорганизмов при очистке сточных вод.....	367
<i>С.В. Камшуков</i> Мониторинг состояния водных биоресурсов как основной источник информации для выработки мер регулирования промысла.....	372
<i>А.П. Секирина, И.А. Ровенская</i> Проблемы очистки сточных вод в сооружениях, функционирующих в естественных условиях.....	377
<i>М.М. Алимухамедова, М.С. Мамаджанова, Д.Т. Мирзарахметова</i> Способ получения инокулята микроводорослей <i>Dunaliella salina</i>	380
<i>Е.В. Синдеева</i> Факторы, оказывающие влияние на вычисление фондоотдачи.....	383
<i>А.М. Хурмаматов, К.Шк. Ахмедова, А.А. Худойбергенов</i> Современная двухколоночная дистилляционная установка: обзор.....	388
<i>М.М. Петухов, А.Н. Лилишенцева</i> Фальсификация и проблема идентификации соковой продукции.....	390
<i>Н.В. Савина, С.В. Кубрак, Л.В. Милько, А.В. Кильчевский</i> Определение видовой принадлежности образца продукции растительного происхождения.....	394

<i>М.В. Рымовская, Р.М. Маркевич, А.А. Масехнович, О.В. Нестер</i> Влияние уровня аэрации и нагрузки по органическим веществам на формирование гранул аэробного активного ила.....	398
<i>А.Н. Никитенко, С.А. Ламоткин, А. Е. Отунишева</i> Инновационные купажи растительных масел на основе сырья, вырабатываемого на территории стран ЕАЭС.....	402
<i>А.Н. Никитенко, С.М. Литвина, С.В. Яжевич, К.М. Кашицкая</i> Влияние условий хранения на устойчивость растительных масел с добавками к окислению липидов.....	406
<i>А.В. Домненкова, И.Т. Ермак, Д.М. Кузьменков</i> Радиационные технологии в пищевой промышленности.....	410
<i>И.Т. Ермак, А.В. Домненкова, Д.М. Кузьменков, Н.О. Азовская, В.Н. Босак</i> Трансформация радиоизотопа плутония-241 в альфа-излучающий америций-241 и его опасность для людей, проживающих на территориях радиоактивного загрязнения.....	415
<i>О.С. Игнатовец, Зин Пхьо Хтун, Н.С. Михасев, В.В. Ревин</i> Идентификация антоцианов аронии черноплодной и исследование их биологической активности.....	419
<i>А.А. Климович, О.С. Игнатовец, Д.П. Сошко</i> Анализ влияния региона сбора на микроэлементный состав пупавки благородной.....	420
<i>Ж.Н. Махкамов, Д.Т. Мирзарахметова</i> Способы производства темного сортового пива с пониженной горечью во вкусе.....	425

С.Д. Тангирова, Ш.З. Муродова, Д.Т. Мирзарахметова Антимикробная активность флавоноидов зверобоя продырявленного, произрастающего в условиях Узбекистана.....	428
К.В. Ерошкина, Д.Т. Мирзарахметова Протеазная активность комплексного фермента, полученного из бактерий рода <i>Bacillus</i>	430
Н.В. Черная, Т.В. Чернышева, С.А. Гордейко, С.А. Дашкевич, М.Г. Кривоблоцкая, О.А. Мисюров Качество бумаги и картона при использовании разработанных модифицированных канифольных продуктов и импортных аналогов.....	433
Н.В. Черная, Т.В. Чернышева, С.А. Гордейко, С.А. Дашкевич, М.Г. Кривоблоцкая Влияние вида модифицированных /канифольных продуктов и электролита на качество бумаги.....	439
А.Б. Гуломов, Р.М. Хожиев Микробиология вин: роль микроорганизмов в производстве и качестве вина.....	445
А.Б. Гуломов, Р.М. Хожиев Роль биотехнологии в производстве винтажных вин на основе фалернского вина.....	450
Д.С. Ковальская, Н.А. Ванькевич, Д.В. Шмыга, И.А. Проскурнина, Н.В. Сверчкова Технология получения жидкой и сухой формы пробиотической кормовой добавки для мелкого рогатого скота на основе бактерий рода <i>Bacilli</i>	452
А.В. Счастлиная, Д.В. Трифонова, О.В. Мушкина Количественное определение суммы антоцианов в плодах голубики высокорослой.....	456
И.А. Любкевич, С.А. Смирнова, А.И. Зорин, В.П. Молчанов Разработка и апробация методики определения антибактериальной активности лизоцима с использованием тестовой культуры <i>Micrococcus Luteus</i>	459

<i>М.Е. Василевская, Т.В. Семашко, Л.А. Жуковская</i> Скрининг микроорганизмов, продуцирующих оксидазы <i>d</i> -аминокислот.....	464
<i>Л.А. Жуковская, Т.В. Семашко</i> Оценка стабильности полосок диагностических для качественного и полуколичественного определения содержания глюкозы в моче.....	467
<i>Б.О. Аннаев</i> Метод использования электромиографии для управления автоматизированным протезом руки.....	469
<i>С.Н. Гладких</i> Разработка функционального молочного продукта обогащенного микроэлементами.....	473
<i>И.Б. Харитонова</i> Изучение аминокислотного состава сельдерея пахучего.....	476
<i>И.Б. Харитонова</i> Определение количественного содержания флавоноидов в некоторых лекарственных растениях и овощах.....	479
<i>М.А. Белявская, Е.В. Хаинская, В.В. Николайчу, К.С. Гилевская</i> Антибактериальные «Умные» многослойные покрытия на основе производных пектина и хитозана для биомедицинских применений.....	482
<i>А.И. Фокина, А.Р. Киреева, В.В. Шишкина, С.А. Харина</i> Изучение степени высвобождения антиоксидантов из лекарственных карандашей.....	485
<i>О.В. Чернова, Д.В. Юферов, А.А. Щинова</i> Анализ растительного сырья черники и брусники на содержание витамина <i>C</i>	488
<i>Ш.Б. Нуралиев, С.Э. Нурмонов</i> Синтез 2-антрацен карбоновой кислоты на основе вторичных промышленных отходов.....	491

Д.Т. Мирзарахметова, М.М. Алимухамедова Эффективность пластиночного культивирования микроводорослей <i>Dunaliella Salina</i> для получения инокулята.....	495
У. Йулчиева, Н. Абдуллажанова, Ш.В. Абдуллаев Элементный состав <i>Broussonetia Papiyrifera</i> , произрастающей в Узбекистане.....	499
Е. В. Хаинская, К. С. Гилевская, Л. А. Гуриценова Конъюгаты полисахарид-галловая кислота : синтез, физико-химические свойства, антиоксидантная активность.....	502
А. А. Шимчук, С. С. Ветохин Установление степени влияния на активность воды содержащихся в растворах ПАВ.....	505
А.В. Калютник, А.Е. Соломянский Композиционные покрытия на основе полиуретана.....	507

А. Л. Егорова, канд. техн. наук, доц.,
А. Н. Потапчик, канд. техн. наук, ст. преп.,
А. И. Юсевич, канд. техн. наук, доц., Е. М. Осипёнок, ассист.,
Я. С. Воронец, студ. (БГТУ, г. Минск)

ЗАМЕДЛЕНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОД ЛАКОКРАСОЧНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ С ПОМОЩЬЮ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Металлы – наиболее распространенный вид материалов, защищаемых лакокрасочными покрытиями. Поверхностная защита металла от коррозии может быть выполнена его окрашиванием либо нанесением поверхностных плёнок. Для замедления процесса коррозии металла в лакокрасочные материалы (ЛКМ) вводят специальные добавки – ингибиторы коррозии.

Ингибитор коррозии – это химическое вещество или смесь веществ, которые при достаточной концентрации взаимодействуют на молекулярном уровне с агрессивной средой, заметно ослабляя или нейтрализуя ее воздействие на металлические поверхности.

В работе исследовано влияние промышленного ингибитора коррозии Wetspers 230 (ИН-1), который представляет собой смесь моноэфира ортофосфорной кислоты и длинноцепочечного спирта, и синтезированного на кафедре нефтегазопереработки и нефтехимии БГТУ ингибитора, который представляет собой 25% раствор производного имидазолина в хлороформе (ИН-2), на замедление коррозионных процессов под лакокрасочными покрытиями.

Исследовали ЛКМ на основе эпоксидной смолы KER 215, пигментированной алюминиевой пудрой ПАП-1, микротальком Finntalc M30, железной слюдкой MIOX micro 30, с добавлением диспергатора, деаэратора и растворителя [1]. Перед применением в ЛКМ добавляли стехиометрическое количество отвердителя КСА 4103, представляющий собой изофорондиамин, и рассчитанное количество ингибиторов коррозии для обеспечения их концентрации в покрытии составляла 0,5%, 1,0% и 2,0%. Составы наносили аппликатором на подготовленную металлическую подложку на основе стали марки 08кп. Покрытие формировалось не менее 7 суток. После окончания формирования покрытия были проведены эксперименты по изучению физико-механических свойств (таблица) по стандартным методикам: твердость определяли по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А) по ГОСТ 5233, прочность при ударе по ГОСТ 4765, адгезия методом отрыва по ГОСТ 32299.

Таблица - Физико-механические свойства сформированных покрытий

Наименование показателя	Без ингибитора	Wetspers 230			Производное имидазолина		
		0,5%	1,0%	2,0%	0,5%	1,0%	2,0%
Твердость, отн. ед.	0,31	0,42	0,36	0,34	0,38	0,46	0,36
Адгезия, МПа	0,75	0,1	0,65	0,15	0,15	0,05	0,1
Прочность при ударе, см	30	20	25	15	25	20	25
Водопоглощение, %	6,74	2,35	2,37	2,33	0,38	0,98	0,94
Солестойкость, сут.	20	> 45	> 45	> 45	20	30	20

Защитные свойства оценивали по показателям водопоглощения ГОСТ 33352 и стойкости к статическому воздействию 3% раствора хлорида натрия по ГОСТ 9.403.

Исследования показали, что добавление ингибиторов коррозии привело к изменению показателей физико-механических свойств покрытий. Твердость модифицированных покрытий увеличилась до 0,46 отн. ед., при этом отмечено уменьшение прочности при ударе на 5–15 см в зависимости от концентрации ингибитора.

Наиболее существенное влияние отмечено на показатели водопоглощения пленок. Так добавление ингибитора Wetspers 230 привело к снижению водопоглощения более чем в 2,5 раза при всех исследуемых концентрациях, а ингибитора на основе производного имидазолина – более чем в 6 раз.

Оценку солестойкости осуществляли визуально по ГОСТ 9.403. Применение ингибиторов коррозии приводит к повышению солестойкой эпоксидных покрытий. Наиболее высокой солестойкостью (> 45 сут.) характеризуются покрытия с ингибитором коррозии Wetspers 230 (ИН-1) во всех исследуемых концентрациях. Применение ИН-2 только в концентрации 1,0% позволила повысить стойкость к статическому воздействию раствора хлорида натрия на 10 сут.

В работе также исследовано влияние ингибиторов коррозии на электрохимические свойства лакокрасочных покрытий при постоянном воздействии 3%-ого раствора хлорида натрия в течение 45 суток:

– потенциал разомкнутой цепи (V_{pc} , мВ), который характеризует электрохимическую активность поверхности материала в условиях воздействия коррозионной среды (рисунок 1);

– емкостно-частотный коэффициент (K_{FC} , Ф), который характеризует изолирующие свойства покрытия и его способность препятствовать проникновению электролита, что, в свою очередь, предотвращает развитие коррозии (рисунок 2).



Рисунок 1 – Влияние ингибиторов коррозии на потенциал разомкнутой цепи ($V_{рц}$, мВ) эпоксидных покрытий

Введение ингибиторов приводит к изменению потенциала разомкнутой цепи в сторону менее отрицательных значений, что свидетельствует о снижении коррозионной активности.

ИН-1 при концентрации 1,0% проявляет особенно высокую эффективность, смещая потенциал разомкнутой цепи в положительную сторону, что указывает на его значительные ингибирующие свойства по сравнению с другими концентрациями.

Для покрытий с ИН-2 с содержанием 0,5% на 15-е сутки наблюдается существенное смещение потенциала в положительную область, что может свидетельствовать о формировании более устойчивого защитного слоя при данных условиях экспонирования.

Емкостно-частотный коэффициент K_{FC} увеличивается для большинства покрытий с добавлением ингибиторов по сравнению с контрольным образцом без ингибитора, что свидетельствует о возможном снижении изолирующей способности покрытия в отдельные моменты экспонирования.

Ингибитор ИН-1 при концентрации 2,0% демонстрирует снижение K_{FC} через 30 суток до уровня ниже исходного значения ($3,7 \cdot 10^{-9}$ Ф), что может указывать на повышение стабильности покрытия при длительном воздействии коррозионной среды.

Ингибитор ИН-2 при концентрации 1,0% на 15-е сутки демонстрирует наименьшее значение K_{FC} ($2,9 \cdot 10^{-9}$ Ф), что может свидетельствовать о восстановлении и улучшении изолирующих свойств покрытия.

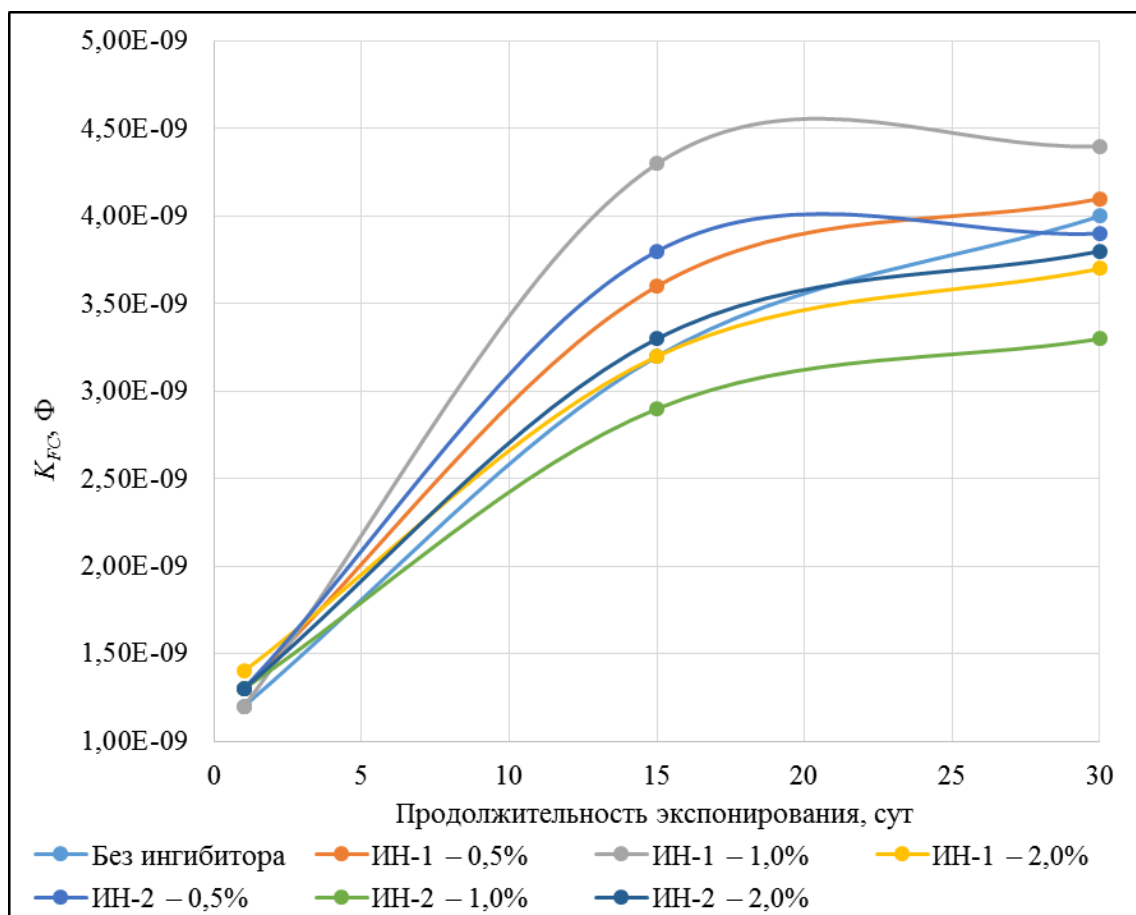


Рисунок 2 - Влияние ингибиторов коррозии на величину емкостно-частотного коэффициента (K_{FC} , Ф)

Анализ влияния ингибиторов на емкостно-частотный коэффициент K_{FC} показывает, что не все ингибиторы и не в каждой концентрации положительно сказываются на изолирующие свойства покрытия. Оптимальный выбор концентрации ингибитора обеспечивает максимальную защиту металлических поверхностей от коррозии покрытия: для ИН-1 наилучший эффект наблюдается при концентрации 2,0%, тогда как для ИН-2 – при концентрации 1,0%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Потапчик А. Н., Егорова А. Л. Электрохимические свойства покрытий как критерий оптимизации рецептур антикоррозионных эпоксидных лакокрасочных материалов // Полимерные материалы и технологии. – 2021. – Т. 6, № 2. – С. 59–65.

2. Потапчик А. Н., Егорова А. Л. Электрохимический метод прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий // Полимерные материалы и технологии. – 2022. – Т. 8. – № 2. – С. 30–38.

РОЛЬ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ

Ранее при наномодифицировании эпоксидных покрытий по стали и модельного состава (МС) для точного литья по выплавляемым моделям ЗГВ-101 наночастицами TiO_2 , ZnO нами было установлено существенное повышение стойкости композитов в температурно-силовых полях и агрессивных средах [1, 2].

Была предложена гипотеза, объясняющая повышение твердости, прочности при ударе, адгезии, стойкости к воздействию жидкостей эпоксидных покрытий по стали, а также снижение усадки и повышение теплостойкости МС ЗГВ-101. Согласно этой гипотезе, наночастицы TiO_2 и ZnO , имея на своей поверхности нескомпенсированный электрический заряд, активно взаимодействуют с полярными группами эпоксидной смолы и компонентами, входящими в МС ЗГВ-101. При этом образуются дополнительные физические связи к существующим в изученных композитах. В результате снижается молекулярная подвижность звеньев олигомерных молекул, что и приводит к повышению устойчивости композитов в температурно-силовых полях и агрессивных средах.

Цель настоящей работы – экспериментально определить величину зарядов в пА на поверхности частиц TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 ; установить корреляции: величина заряда наночастиц – свойства композитов; показать решающую роль заряда поверхности наночастиц в формировании структуры и свойств полимерных композитов.

Объектами исследования служили: эпоксидная смола ЭД-20, отвержденная канифолетерпеностирольномалеиновым аддуктом (КТСМА – новый отвердитель), а также МС ЗГВ-101 для точного литья.

Нанопорошки TiO_2 , ZnO производства ООО «Томские нанопорошки» и Al_2O_3 и SiO_2 производства «Nano Formula» фабрика уникальных нанозащитных покрытий (Estonia) имели широкое распределение по размерам 20–80 нм. Их равномерное распределение в композициях в количествах 0,005; 0,01; 0,1 мас. % достигалось их диспергированием в ультразвуковой ванне в течение 30 минут.

Твердость антикоррозионных покрытий определяли с помощью маятникового прибора ТМЛ по ГОСТ 5233-89; прочность при ударе – по ГОСТ 4765-73; адгезию методом решетчатых надрезов согласно ГОСТ 15140-78; стойкость к воздействию жидкостей согласно

ГОСТ 9.403-80. Линейную усадку МС ЗГВ-101 определяли на брусках с сечением 4×10 мм и длиной 90 мм электронным штангельциркулем марки F – 5096PE3 (0–250 мм). Теплостойкость оценивали по температурам размягчения (T_p) и каплепадения по Уббеллоде ($T_{уб}$). Исследование энергетических характеристик поверхности наночастиц TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , SiO_2 было проведено методом термостимулированных токов (ТСТ анализом) на приборе ST-1.

Электрический заряд стабилен в интервале температур 20–200 °С и имеет значения: $TiO_2 = -4$; $ZnO = -3,5$; $Al_2O_3 = -2$; $SiO_2 = -1$.

Для оценки влияния наночастиц на структуру отвержденных эпоксидных пленок произведена оценка содержания в них гель-фракции методом экстракции в ацетоне при нагревании 56–65°С.

Значения гель-фракции G в % и показатели физико-механических свойств приведены в таблице 1 и 2 соответственно.

Таблица 1 - Гель-фракции G в эпоксидных пленках, %

Название наночастиц	Гель-фракция G (%) эпоксидных пленок в зависимости от концентрации наночастиц, %			
	0	0,005	0,01	0,02
TiO_2	6,5	33,5	22,4	15,3
ZnO		27,3	17,5	14,5
Al_2O_3		18,4	12,3	11,8
SiO_2		15,7	12,2	10,6

Анализируя экспериментальные данные, можно сделать вывод: чем выше заряд на поверхности наночастиц, тем выше гель-фракция отвержденных пленок.

Таблица 2 – Физико-механические свойства защитных покрытий, модифицированных наночастицами разной природы

Физико-механические свойства	0%	ZnO , %			TiO_2 , %		
		0,005	0,01	0,02	0,005	0,01	0,02
Твердость, отн. ед.	0,1	0,50	0,30	0,80	0,80	0,61	0,57
Адгезия, балл	4	2	1	1	1	1	1
Прочность при ударе, см	30	50	70	90	90	70	30

Эффективность структурирования композиций располагается в ряду: $TiO_2 > ZnO > Al_2O_3 > SiO_2$ при трех концентрациях наночастиц 0,005; 0,01; 0,02 мас. %. Наиболее равномерная и густая физическая сетка образуется при минимальной концентрации наночастиц 0,005 мас. % (гель-фракция убывает с превышением этой концентрации при введении всех наночастиц).

Чем выше заряд на поверхности наночастиц (TiO_2), тем выше гель-фракция, твердость, адгезия и прочность при ударе.

В этом же ряду располагается и химическая стойкость покрытий (таблица 3).

Таблица 3 - Химическая стойкость покрытий

Наночастицы	Стойкость к статическому воздействию при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, сут., не менее		Адгезия, баллы
	вода	3%-ый водный р-р NaCl	
–	5	4	4
TiO_2 , %			
0,005	9	7	1
0,01	8	9	1
0,02	8	6	1
ZnO , %			
0,005	6	5	2
0,01	7	5	1
0,02	8	7	1

Из таблицы 3 следует, что стойкость к действию воды возрастает при введении 0,005 мас. % наночастиц TiO_2 с 5 до 9 сут., а в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с 4 до 9 сут. При введении 0,02 мас. % TiO_2 стойкость снижается из-за частичной агломерации наночастиц. Адгезия при этом возрастает с 4 до 1 балла. Наномодификация покрытий частицами ZnO менее эффективна: водостойкость возрастает с 5 до 8 сут. при содержании ZnO 0,02 мас. %, а в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с 4 до 7 сут. при содержании ZnO 0,02 мас. %. Большую эффективность TiO_2 по сравнению с ZnO можно объяснить большим поверхностным зарядом частиц TiO_2 .

Зависимости на рисунке также свидетельствуют об более эффективном влиянии частиц TiO_2 по сравнению с частицами ZnO на снижение линейной усадки модельного состава ЗГВ-101 и повышение его теплостойкости.

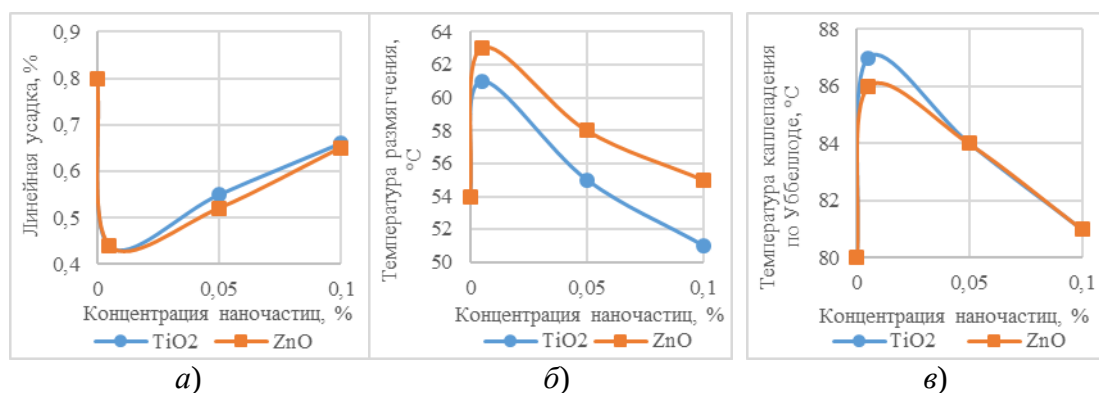


Рисунок – Зависимость усадки (а), температуры размягчения (б) и каплепадения (в) эпоксидных пленок от концентрации наночастиц

Таким образом, решающая роль в формировании структуры и свойств полимерных композитов при их наномодифицировании принадлежит электрическому заряду на поверхности наночастиц. Чем выше заряд на поверхности наночастиц, тем более эффективная дополнительная физическая сетка образуется в композите, что проявляется в росте гель-фракции отвержденных эпоксидных пленок и повышении их устойчивости в температурно-силовых полях и агрессивных средах. Межмолекулярные взаимодействия усиливаются, плотность покрытия возрастает, а, следовательно, растет и его твердость. Дополнительная эластичная физическая сетка выступает демпфером, принимает на себя механическую кинетическую энергию падающего бойка и прочность покрытия при ударе сильно возрастает. Активные поверхности наночастиц взаимодействуют с оксидом железа на поверхности металла, усиливая адгезию эпоксидного покрытия, препятствуя тем самым подпленочной коррозии. Надмолекулярная структура по типу взаимопроникающих сеток препятствует диффузии агрессивной среды через покрытие к поверхности металла, замедляет его коррозию. Повышение теплостойкости и снижение усадки модельного состава обеспечивается тем, что дополнительная физическая сетка, образованная наночастицами, удерживает объем композиции МС ЗГВ-101 от сокращения при усадке и от расширения при нагревании тем сильнее, чем выше заряд на поверхности наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Улучшение механических свойств эпоксидных покрытий по металлу наночастицами разной природы / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Цветные металлы. 2023. № 8. С. 25–29.
2. Снижение усадки и повышение теплостойкости модельного состава наночастицами TiO_2 и ZnO / Н. Р. Прокопчук [и др.] // Труды БГТУ. 2024. № 1. С. 50–54.

О. М. Касперович, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);

В. О. Говоровский, инженер-технолог

(ЗАО «Беспилотные летательные аппараты», г. Минск);

А. Г. Любимов, главный инженер-химик

(AUROX Composites and Compounds Oy, Finland, Kellokoski)

СОЗДАНИЕ САД-МОДЕЛЕЙ АУКСЕТИЧЕСКИХ СТРУКТУР

За последние несколько десятилетий разработки в области проектирования конструкций и технологий в авиационной промышленности, в автомобилестроении, в инвентаре для спорта и медицины, в других областях потребовали применение новых материалов для более эффективного решения поставленных задач – это с одной стороны. С другой стороны, – было замечено, что ряд ячеистых материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона – так называемые «ауксетики» (у таких материалов при сжатии, например, происходит не расширение, а наоборот – сокращение поперечных размеров, а наименование происходит от греческого *«auxetos»* – «разбухающий») – обладают особыми характеристиками поглощения механической и акустической энергии, стойкостью к вдавливанию, высокой жесткостью при сдвиге и др [1].

Расчет структуры

В основу расчета легла геометрия и ее принципы. Конкретно в нашем случае, под плотностью заполнения будем понимать отношение площади занимаемой структурой к площади простой фигуры, в которую можно вписать эту структуру (квадрат, круг и т.д.). В качестве простой фигуры выбирается квадрат.

На рисунке 1а представлены габариты хиральной структуры 0° с длиной гребня b , длиной основания a и толщиной t . Как видно из рисунка 1, длина стороны квадрата, который описывает структуру, равна двум длинам гребня. Площадь структуры рассчитывается следующим образом: в узлах структуры выделяются элементарные квадраты с длиной стороны равной t , где последующие их (квадратов) перемещения известны по длинам a и b . Таким образом получается уравнение для площади структуры:

$$S_{\text{структуры}} = 5 \cdot t^2 + 4 \cdot t \cdot \left[(a - t) + \left(b - \frac{t}{2} \right) \right], \quad (1.1)$$

Следовательно, плотность заполнения r будет равна:

$$r = \frac{5 \cdot t^2 + 4 \cdot t \cdot \left[(a - t) + \left(b - \frac{t}{2} \right) \right]}{4 \cdot b^2}, \quad (1.2)$$

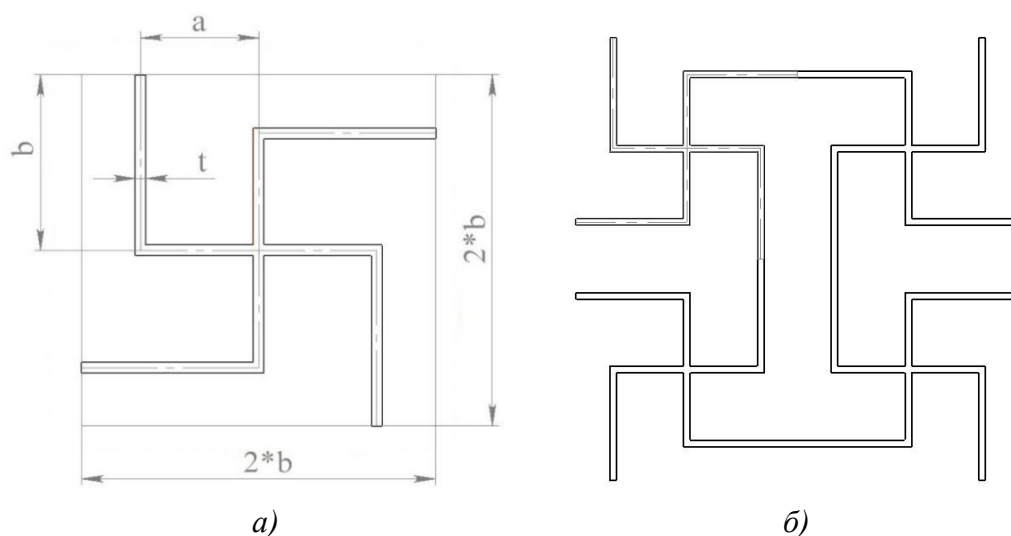


Рис. 1. Габариты (а) и функциональная ячейка (б) хиральной структуры 0°

Так как для нахождения плотности заполнения необходимо решить квадратное уравнение с двумя неизвестными, то нужно задаться габаритными условиями (ограничениями) по длине для a и b , т.е. ограничить их длину. Целесообразно заметить, что a и b не могут быть меньше t , а b , в свою очередь, не может быть меньше a . Следуя этой логике получим:

$$\frac{b}{a} = k, \quad (1.3)$$

где k – коэффициент соотношения b/a .

$$b > a + \frac{t}{2} \text{ и } b > a > t + \frac{t \cdot a}{2}, \quad (1.4)$$

Коэффициент k для хиральной структуры 0° равен 1,5 (принимается условно). Для структуры 0° k не может равняться 1 в силу того, что структура не сможет сворачиваться и разворачиваться, т.к. функциональные грани будут наложены друг на друга.

Для простоты и удобства расчета использовалась программа *PTC Mathcad Prime 7.0.0.0* [2]. Габариты структуры для расчета в программе задаем $135 \times 90 \times 22,5$ ($B \times A \times H$) мм. Функциональная ячейка для хиральной структуры 0° представлена на рисунке 2.

Важно заметить, что количество функциональных ячеек должно быть числом целым, что в свою очередь учитывается в программе:

$$n = \frac{A}{4 \cdot b} \Rightarrow \text{целое число}, \quad (1.5)$$

$$m = \frac{B}{4 \cdot b} \Rightarrow \text{целое число}, \quad (1.6)$$

где A – ширина структуры, мм; B – длина структуры, мм; n – количество функциональных ячеек в горизонтальном направлении; m – количество функциональных ячеек в вертикальном направлении.

Реальные габариты структур $A_{\text{действительное}}$ и $B_{\text{действительное}}$ будут находиться по следующим формулам:

$$A_{\text{действительное}} = n \cdot 4 \cdot b, \quad (1.7)$$

$$B_{\text{действительное}} = m \cdot 4 \cdot b, \quad (1.8)$$

В конце расчетов «прописывается» параметр для выведение полученных данных в формате блокнота (txt-файл).

Моделирование структуры

Для моделирования использовалась программа *SolidWorks* [3]. Начало работы начинается с импорта расчетных данных с txt-файла в программу *SolidWorks*. Далее делается эскиз структуры произвольных размеров по форме хиральной структуры, добавляются взаимосвязи, расставляются размеры и сразу присваиваются расчетные значения a , b и t при помощи уравнений размерам. Затем необходимо вытянуть элемент структуры на высоту H (делается при помощи уравнения) и получить объемный элемент структуры.

Полученный элемент структуры при помощи команды «зеркальное отображение» отображаем зеркально относительно первой грани (рисунок 2а), а затем отображаем относительно дополнительной грани (рисунок 2б), тем самым получая функциональную ячейку (рисунок 2в).

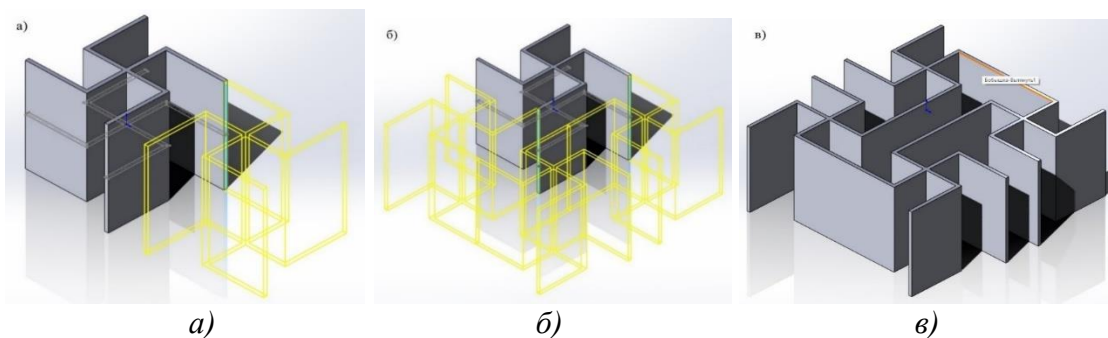


Рисунок 2 – Получение функциональной ячейки для хиральной структуры 0° путем «зеркального отображения»

Далее функциональную ячейку необходимо «размножить» при помощи команды «линейный массив» в горизонтальном и вертикальном направлениях. Для этого отрываем команду, затем задаем гори-

горизонтальному направлению количество повторяющихся элементов равно n через расстояние $4 \cdot b$ (при помощи уравнений), а для вертикального направления выставляем количество повторяющихся элементов равно m через расстояние $4 \cdot b$ (при помощи уравнений), тем самым получая линейный массив структуры (рисунок 3). Хиральная структура построена.

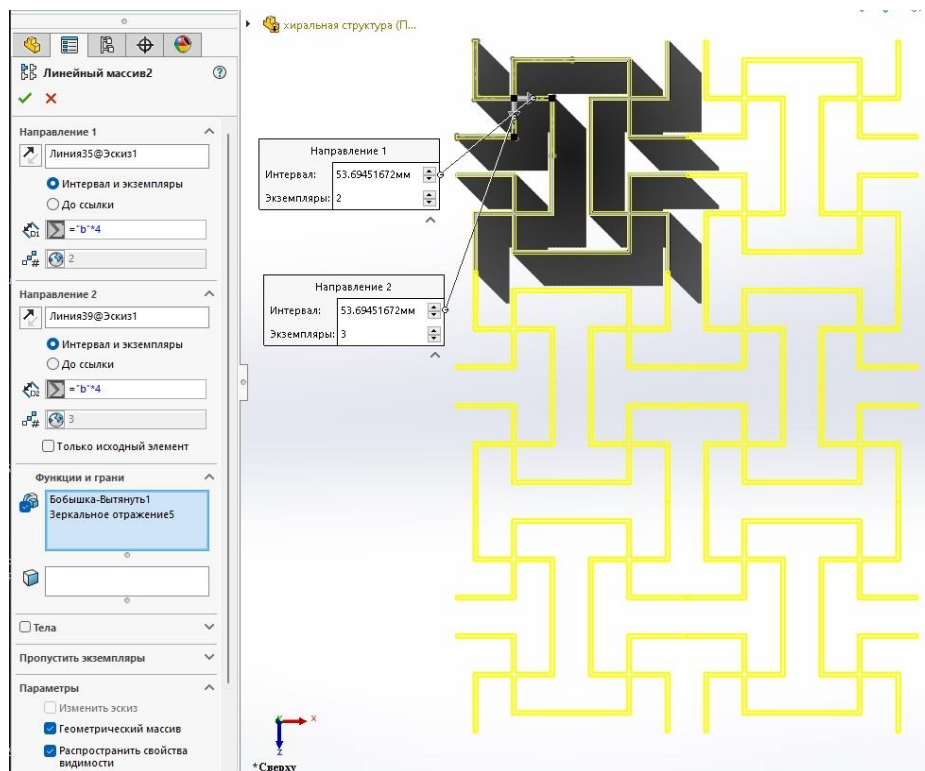


Рисунок 3 – Построение линейного массива для хиральной структуры 0°

Таким образом, при помощи расчетов в программе *PTC Mathcad Prime 7.0.0.0*, импортом полученных данных и моделирования в программе *SolidWorks* получается 3D-модель хиральной структуры 0° с возможностью изменения относительной плотности заполнения и автоматическим перестроением модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lim T. C. *Auxetic Materials and Structures* / Springer. – 2015. – 602 p.
2. Система компьютерной математики Mathcad Prime 3.1 – 7.0. Лабораторный практикум. Для студентов физико – математического факультета / сост.: Абухба А.М. – Сухум: АГУ, 2017. Дораб. – 2018, 2019, 2020, 2021 гг.
3. Тонконогов Б. А. Учебно-методическое пособие «Инженерная и компьютерная графика». – Минск: МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2008. – 182 с.

Ж. С. Шашок, д-р техн. наук, проф.,
Е. П. Усс, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
С. Н. Каюшников, канд. техн. наук, нач. инж.-техн. центра,
С. А. Перфильева, канд. техн. наук, зам. нач. лаб.,
Ю. В. Грабко, нач. иссл. сектора лаб. (ОАО «Белшина», г. Бобруйск)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ КАУЧУКОВ

Долговечность шин зависит также от сохранности герметизирующего слоя в процессе эксплуатации, в частности, его устойчивости к тепловому старению и утомлению. Герметизирующий слой (гермослой) в бескамерной шине представляет собой тонкостенную резиновую деталь, предназначенную для обеспечения необходимых герметических характеристик. Наиболее низкой воздухо- и влагопроницаемостью характеризуются резины на основе галогенированных бутилкаучуков (ГБК), а именно хлорбутилкаучук (ХБК) и бромбутилкаучук (ББК) [1].

Природа эластомера оказывает значительное влияние на свойства резиновых смесей и резин. Главным отличием между бром- и хлорбутил-каучуками является более высокая реакционная способность связи C-Br по сравнению с C-Cl [2]. Галобутилкаучук является предпочтительным полимером для герметизирующего слоя шин из-за его превосходной воздухо- и влагонепроницаемости, а также стойкости к усталости при изгибе и окислительному старению [3].

Целью работы являлось определение влияния природы галогенированных бутилкаучуков на технические свойства эластомерных композиций.

В качестве объектов исследования использовались резиновые смеси на основе хлорбутилкаучука ХБК-139 и бромбутилкаучука ББК-232. Исследования эластомерных композиций проводились в соответствии с ГОСТР 270-75, ГОСТ 261-79 и ГОСТ 9983-74.

Свойства резин изменяются во времени при температуре окружающей среды или изменяются с большей скоростью под действием тепла. Испытания на тепловое старение позволяют оценить изменение физических свойств вулканизатов при повышенных температурах, которые могут быть близки к температурам эксплуатации изделия [4].

В таблице 1 приведены результаты определения упругопрочностных свойств резин на основе галогенированных бутилкаучуков до и после теплового старения.

**Таблица 1 – Упруго-прочностные свойства эластомерных композиций
на основе галогенированных бутилкаучуков**

Наименование показателя	Марка каучука / значение показателя	
	ХБК-139	ББК-232
Условное напряжение при 300%-ом удлинении, МПа		
– при н.у.	3,4	3,7
– после старения 120°C×12 ч	3,8	4,3
Условная прочность при растяжении, МПа		
– при н.у.	8,8	8,7
– после старения 120°C×12 ч	8,5	8,7
Относительное удлинение при разрыве, %		
– при н.у.	820	710
– после старения 120°C×12 ч	780	710

Из таблицы видно, что показатели условного напряжения при 300%-ом удлинении и условной прочности при растяжении резин на основе хлорбутилкаучука и бромбутилкаучука до теплового старения не имеют существенных различий. Так, для композиции на основе ХБК-139 показатель условной прочности при растяжении составляет 8,8 МПа, а для резины на основе ББК-232 – 8,7 МПа. В тоже время после ускоренного теплового старения выявлено, что в случае резины на основе хлорбутилкаучука воздействие повышенной температуры и кислорода воздуха приводит к незначительному уменьшению (на 3,4%) условной прочности при растяжении, при этом для резины на основе бромбутилкаучука показатель прочности не изменяется. Анализ эластических свойств резин показал, что вулканизат на основе ХБК-139 характеризуется несколько большим показателем относительного удлинения при разрыве до и после теплового старения по сравнению с резиной на основе ББК-232. Однако, после теплового старения для композиции на основе хлорбутилкаучука выявлено уменьшение указанного показателя на 6,1%, а для резины на основе бромбутилкаучука после воздействия повышенной температуры и кислорода воздуха показатель эластических свойств не изменяется.

Утомление резины при циклическом нагружении является результатом сложного комплекса физических и химических процессов, активированных механическим напряжением. В процессе утомления наряду с механическими усилиями действуют и другие немеханические факторы: свет, тепло, химически агрессивная среда и т.д.

В результате физико-химических процессов, протекающих в резине при утомлении (деструкция полимерных цепей, деструкция вулканизационной сетки, инициирующая окисление молекулярных це-

пей, разрушение связей каучук-наполнитель и др.), происходит изменение пространственной сетки резин. Это приводит к «усталостному перерождению» материала, которое проявляется в изменении свойств. Глубина усталостного перерождения тем больше, чем выше температура и меньше деформация [5].

В таблице 2 приведены результаты определения динамических свойств резин на основе галогенированных бутилкаучуков.

Таблица 2 - Динамические свойства эластомерных композиций на основе галогенированных бутилкаучуков

Наименование показателя	Марка каучука / значение показателя	
	ХБК-139	ББК-232
Сопротивление разрастанию трещин при многократном изгибе при 70°C, цикл.	103 000	169 000
Усталостная выносливость резин при многократном растяжении ($\epsilon_{ст}=0\%$, $\epsilon_{дин}=150\%$), цикл.	1 080 000	957 000

Результаты определения сопротивления разрастанию трещин при многократном изгибе при температуре испытания 70°C показали, что природа эластомера оказывает некоторое влияние на стойкость вулканизатов к разрушению в условиях наличия концентрации напряжений. В данном случае сопротивление разрастанию трещин для резин на основе ХБК-139 составляет 103 000 циклов, а для резин ББК-232 – 169 000 циклов.

Характер изменения свойств вулканизатов в условиях многократных циклических деформаций и одновременном воздействии температуры обусловлен, прежде всего, природой межмолекулярных химических связей. При повышенных температурах и в условиях знакопеременного изгиба наибольшей усталостной выносливостью обладают вулканизаты с более прочными межмолекулярными связями [4,6].

Сравнительный анализ стойкости вулканизатов к воздействию многократного растяжения показал, что композиции на основе хлорбутилкаучука имеют несколько большую (на 11,4%) усталостную выносливость по сравнению с резиной на основе бромбутилкаучука.

В таблице 3 приведены результаты определения показателей пространственной сетки образцов резин на основе галогенированных бутилкаучуков.

Таблица 3 - Показатели пространственной сетки исследуемых резин

Тип эластомера	Средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями (M_c), кг/моль	Количество поперечных связей в 1 см ³ вулканизата (n), см ³ ($\times 10^{-19}$)	Плотность поперечного сшивания (ν), моль/см ³ ($\times 10^5$)
ХБК-139	13077	4,19	6,96
ББК-232	14027	3,91	6,49

Таким образом, полученные результаты определения стойкости резин на основе галогенированных каучуков к воздействию повышенной температуры и многократным циклическим деформациям показали, что, вулканизаты ББК и ХБК различаются рядом техническим свойств ввиду особенностей структуры пространственной сетки, формируемой при вулканизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.
2. Дик Дж. С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания. Практическое руководство. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
3. Napier R. C., Waddell W. H. Impact of cured liner gauges on tires // Rubber & Plastics News. – 2013. – P. 14–21.
4. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. – М.: САНТ-ТМ, 2001. – 400 с.
5. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учеб. пособие. – Омск, 2003. – 276 с.
6. Резниченко С. В., Морозов Ю. Л. Большой справочник резинщика. Часть 1. Каучуки и ингредиенты. – М.: «Техинформ» МАИ, 2012. – 744 с.

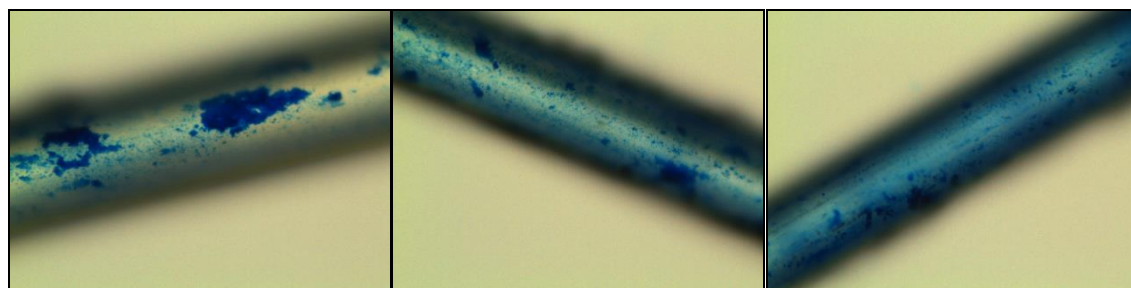
Л. А. Ленартович, канд. техн. наук, доц.,
Н. Р. Прокопчук, член-корр. НАН Б, д-р хим. наук, проф.,
Е. А. Чепелевич, магистрант (БГТУ, г. Минск);
А. М. Тригубович, науч. сотр.
(Институт микробиологии НАН Б, Минск)

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА СПОСОБНОСТЬ К ОКРАШИВАНИЮ ПЭТ

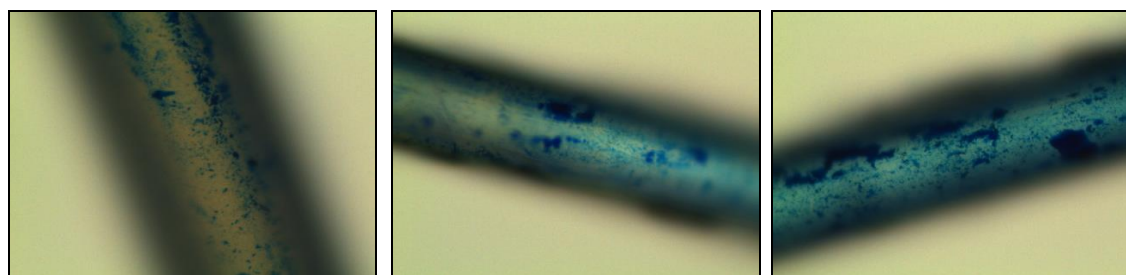
В настоящее время наблюдается тенденция к ежегодному росту производства и потребления изделий из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Об этом свидетельствует тот факт, что использование ПЭТ в Российской Федерации в 2023 г по сравнению с 2022 г выросло на 8%. Одновременно наблюдается увеличение выпуска волокнистых материалов из ПЭТ. Это связано с их высокой востребованностью для производства одежды, средств индивидуальной защиты, текстиля для строительства и промышленности (геотекстиль), медицинских изделий, корда для автошин и другой разнообразной продукции. Полиэфирные волокна обладают уникальными свойствами: помимо высоких технических характеристик (однородность по толщине, высокая прочность, химическая стойкость, устойчивость к многократным деформациям, истиранию), изделия из них характеризуются хорошими воздухопроницаемостью, гигиеничностью и гипоаллергенностью [1]. Однако, при использовании таких материалов возникают и некоторые трудности. Так технология получения полимерных волокон включает обязательную стадию вытяжки, которая позволяет регулировать толщину конечного продукта, а также приводит к дополнительной ориентации и упрочнению волокна. При вытягивании происходит получение волокна очень плотной упаковки, в связи с чем сильно уменьшается его способность к окрашиванию. Поэтому, полиэфирные волокна относятся к трудно окрашиваемым [2].

Для расширения области применения ПЭТ и повышения эстетических качеств изделий необходимо разрабатывать эффективные методы окрашивания, которые обеспечивают не только привлекательный внешний вид, но и долговечность изделий. В последние годы особое внимание уделяется использованию наноксидов металлов в качестве добавок в полимерные композиции. Поэтому, целью нашего исследования было изучение влияния наноксидов цинка и титана, введенных на стадии синтеза в концентрации 0,015 мас. %, на способность к окрашиванию ПЭТ-волокон. Введение наноксидов металлов в полимерную матрицу на стадии синтеза проводили с помощью лабораторной установки на ОАО «МогилевХимволокно».

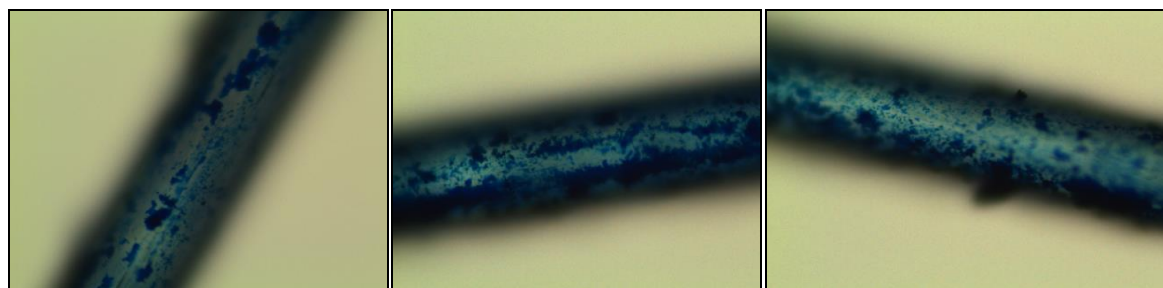
Предварительно проводили исследования по выбору колоранта, обеспечивающего хорошую интенсивность окрашивания и устойчивость цвета. Для этих целей использовали: сикомин красный, антол бордовый, фталоцианиновый синий, фталоцианиновый зеленый и бриллиантовый зеленый. Окрашивание проводили с различной продолжительностью от 1 до 24 ч. Также изменяли pH-среды от кислого до щелочного. В результате для дальнейших исследований был выбран органический пигмент фталоцианиновый синий. Окрашивание ПЭТ-волокон фталоцианиновым синим заключалось в приготовлении раствора пигмента в ацетоне концентрацией 3,5 и 10 мас. % и последующей выдержке образцов в течении 1,2 и 4 ч. На рисунке представлены фотографии окрашенных образцов ПЭТ волокон, содержащих TiO_2 .



а)



б)



в)

1 ч

2 ч

4 ч

Рисунок – Внешний вид ПЭТ-волокон с добавлением наночастиц TiO_2 после экспозиции в растворе фталоцианинового синего различной концентрации: *а)* 3%; *б)* 5%; *в)* 10%

Для оценки интенсивности окрашивания волокон использовали относительные значения отличия в цветности, полученные с помощью оптического микроскопа ЛОМО mVizo-103, оснащенного фотокамерой МТ9Т031. Для оценки отличия в цветности окрашенных волокон и контрольных использовали программу для вычисления средних значений цвета для участков 2 изображений, определения отличий в цветности и вывода данных в виде графика. Показатель отличия в цветности выражается в разности значений цветового канала для окрашенного образца (RGB) в сравнении с значениями в контроле (неокрашенный ПЭТ).

В случае окрашивания фталоцианиновым синим установлено, что интенсивность окраски чистого ПЭТ гораздо меньше, чем для композиций, содержащих наноксиды металлов. Так для чистого ПЭТ наибольшее отличие в цветности по сравнению с чистым неокрашенным ПЭТ составляет 134 при наибольшей продолжительности окрашивания в течение 4 ч при максимальной концентрации раствора 10 мас. %. В случае композиций с ZnO максимальное отличие в цветности составляет 200 при продолжительности окрашивания 2 ч и при максимальной концентрации раствора 10 мас. %. Для TiO₂ наблюдается самая яркая окраска (отличие в цветности 242) при окрашивании 2 ч и при максимальной концентрации раствора 10 мас. %. Таким образом, интенсивность окрашивания для композиций, содержащих TiO₂ и ZnO, в соответственно 1,8 и 1,5 раз выше, чем для чистого ПЭТ.

Необходимо также отметить, что фталоцианиновый синий обеспечивает интенсивную окраску для всех исследуемых композиций ПЭТ-волокон, содержащих наноксиды металлов. В среднем разница интенсивности окраски волокон составляет от 10 % до 100 % для диоксида титана и от 3 % до 70 % в случае оксида цинка.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие в полимерной матрице наночастиц диоксида титана и цинка приводит к более яркому окрашиванию по сравнению чистым полимером.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рева О. В., Назарович А. Н., Богданова В. В. Закрепление нетоксичных антипиренов на поверхности полиэфирных волокон // Вестник Университета гражданской защиты МЧС Беларуси. – 2019. – Т. 3, № 2. – С. 107–116.
2. Андросов В. Ф. Крашение синтетических волокон: учеб. пособие для ВУЗов. – М.: Легкая и пищевая пром-ть, 1984. – 272 с.

Д. В. Прищепенко, канд. техн. наук, ст. преп.,
Э. Т. Крутько, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)
Л. Б. Якимцова, канд. хим. наук, доц. (БГУ, г. Минск)

О РАЗРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Одним из важнейших условий успешного развития современной техники является дальнейшее совершенствование полупроводниковой микроэлектроники, повышение ее эффективности и качества выпускаемой продукции.

Качество получаемых микроэлектроники в значительной степени зависит от электрофизических и других свойств применяемых материалов, в том числе и полимерных.

Среди разрабатываемых и нашедших в настоящее время практическое применение термостойких полимеров для микроэлектроники особый интерес представляют полиимиды. Это термостойкие полимеры, обладающие высокой термо- и радиационной стойкостью, хорошими механическими и электрическими показателями, сохраняющимися в широком температурном интервале [1].

Химическое строение полиимидов определяет их свойства, позволяя использовать их в различных областях. Их получают взаимодействием диангидридов с диаминами. На первой стадии получается полиамидокислота, которая в дальнейшем циклизуется с отщеплением воды в полиимид. Самое широкое распространение получили полиимиды на основе ароматических диангидридов и диаминов. Однако, полиимиды на их основе труднорастворимы и имеют температуру размягчения выше чем температура их термической деструкции, что накладывает ряд ограничений в их применении.

Одним из методов обхода данных ограничений является регулирование свойств полиимидных полимеров варьированием химического строения диангидридной или диаминовой составляющей макромолекулы. Замена ароматического диангидридного фрагмента полимерной цепи полиимида на циклоалифатический позволяет получать материалы с термической устойчивостью, практически на уровне чисто ароматических систем, но способные размягчаться ниже температур их термического разложения и растворяться в ряде органических растворителей.

Растворимые полиимиды являются важными полимерными материалами, которые находят перспективные применения в различных отраслях благодаря их уникальным свойствам.

Так, разработки полиимидов с циклоалифатическими фрагментами, обладающими способностью размягчаться ниже температуры

термической устойчивости и растворяться в органических растворителях в отличие от ароматических, имеющих температуры размягчения превышающие их температуры термической устойчивости, может обеспечить значительные технологические преимущества при их переработке и в этой связи делают их более предпочтительными для ряда областей применения.

Создание технологии получения пленкообразующих сетчатых полиимидов и формирование на их основе пленок и покрытий позволит создавать полиимидные материалы и функциональные слои с улучшенной химической устойчивостью, механическими характеристиками, формоустойчивостью при высоких температурах, фоторезистивными и другими ценными эксплуатационными свойствами.

Важным фактором при использовании полиимидных тонкопленочных материалов и покрытий является адгезионная прочность полимеризационного слоя к металлическим слоям и полупроводниковым субстратам. При этом улучшение адгезионных показателей достигается не только за счёт подготовки поверхностей субстратов, но и путем создания полиимидных композиций с хорошей адгезионной способностью, способных обеспечить высокое разрешение, бездефектность, хорошую планаризирующую способность, химическую инертность, имеющих повышенную устойчивость к воздействию окружающей среды.

Наиболее распространённый способ получения линейных пленкообразующих ароматических полиимидов 2-х стадийный.

Первая стадия – низкотемпературная конденсация диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами в полярных апротонных растворителях, приводящая к образованию форполимера – полиамидокислоты, из которой формируют тонкослойные изделия (пленки, покрытия, волокна), с последующей второй стадией – их термической циклодегидротацией с получением полиимидной структуры

Касаясь научного аспекта проблемы двухстадийного способа синтеза полиимидов, необходимо отметить, что, несмотря на многочисленные исследования в данной области, вплоть до настоящего времени остаются недостаточно изученными многие вопросы, касающиеся как механизма и закономерностей синтеза, так и взаимосвязи химического и пространственного строения со структурой, физико-механическими и другими эксплуатационными характеристиками полиимидов.

В этой связи до сих пор разработки новых технологических приёмов синтеза линейных и сетчатых полиимидов различного химического строения является задачей актуальной и необходимой не только для установления общих закономерностей поликонденсацион-

ных процессов, что внесёт существенный вклад в физико-химию полимеров, но и для создания концептуальных подходов к получению наиболее перспективных для промышленной реализации полиимидных материалов.

Полиимиды же сетчатого строения синтезируют, как правило, путём использования реакционноспособных олигомеров, содержащих наряду с ароматическими и имидными циклами группировки с ненасыщенными связями, способными при нагревании полимеризоваться с образованием термостойких полимеров без выделения летучих продуктов, а также путём введения в форполимер различных соединений, способных структурировать полимер линейного строения в процессе термической или химической циклодегидратации модифицированных полиамидокислот.

Плёнки и покрытия, получаемые на основе линейных полиимидов менее устойчивы к действию агрессивных сред, разрушаются под действием кислот и щелочей, их термическая стабильность в ряде случаев ниже, чем у соответствующих полиимидов сетчатого строения.

На их основе сложно реализовать технологию получения толстостенных изделий из-за выделяющихся в процессе циклодегидратации воды и остатков растворителя, приводящих к дефективной структуре изделия.

Однако сетчатые полиимиды обладают более высокой химической и термической стойкостью по сравнению с линейными и в отличие от них они более жёсткие и не образуют плёнки и волокна.

Формирование же сетчатой структуры в линейных полиимидсах ароматического строения при сохранении их способности к пленкообразованию возможно за счёт модификации форполимера (полиамидокислоты) полифункциональными олигомерами с последующим удалением растворителя из системы и термической твердофазной циклодегидратации.

Такой подход открывает принципиальную возможность целенаправленно регулировать свойства полиимидных материалов и покрытий на их основе, поскольку хорошо известно, что физические свойства любых структурированных полимеров существенно зависят от химической природы, плотности и регулярности расположения поперечных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Использование полиимидов в процессе фотолитографии / Э. Т. Крутько, М. В. Журавлева, А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2016. – № 4 (186). – С. 59-66.

В. С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.,
Н. М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.,
С. Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф.,
А. И. Савельев, ассист. (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ И БРОМИРОВАНИЕ СТИРИЛЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ МАННИХА

В органической химии важную роль играют реакции кросс-сочетания, так как они позволяют проводить формирование углеродного скелета молекулы, но еще важнее реакции, которые одновременно с образованием новой С-С связи позволяют ввести в структуру синтезируемой молекулы функциональную группу. Реакция Манниха является превращением такого типа, в связи с чем она занимает важное место в синтетической органической химии. Реакция Манниха представляет собой метод аминотилирования енолизирующихся карбонильных веществ с образованием β -аминокарбонильных соединений [1]. В настоящее время реакция Манниха используется не только для аминотилирования карбонильных соединений, но и для различных С-нуклеофилов, например, алифатических нитросоединений или ацетиленов.

Многообещающей областью синтеза новых биологически активных соединений является получение асимметричных оснований Манниха с использованием органокатализаторов [2, 3].

На основании данной реакции разработаны процессы получения агрохимикатов (регуляторы роста растений), красок, полимеров и катализаторов. Она также лежит в основе консервирования тканей и органов формалином за счет «сшивания» близко расположенных аминок групп белков. Реакция Манниха применяется для синтеза алкиламинов, превращая неполярные углеводороды в мыла, детергенты, использующиеся в различных чистящих средствах и в качестве присадок к автомобильному топливу, отвердителей для эпоксидных смол и пр.

Очевидно, что расширение ассортимента солей и оснований Манниха и изучение областей их практического применения в направленном органическом синтезе являются по-прежнему актуальными.

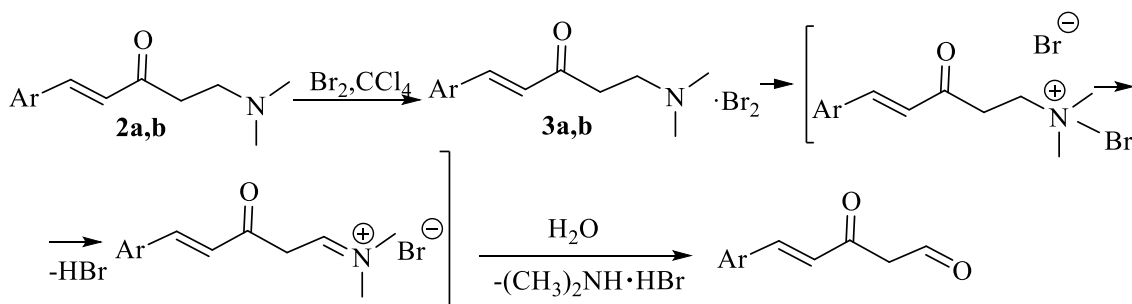
Цель настоящей работы состояла в синтезе стирилзамещенных солей Манниха и изучении бромирования этих соединений для получения бромсодержащих производных, в структуре которых формируются асимметрические атомы углерода в процессе реакции. Известна публикация, в которой сообщается о гладком бромировании стирил-

замещенных солей Манниха по кратной связи и использовании полученных дибромпроизводных в последующем синтезе пиразолинов [4]. Следует отметить, однако, что в методике бромирования, представленной в работе, присутствует явная опечатка при расчете мольного соотношения реагентов, а синтезированные продукты, формулы которых приведены на схемах, не охарактеризованы.

Синтез стирилзамещенных солей Манниха **1a,b** был осуществлен из легкодоступных реагентов конденсацией Манниха [2].

Основания Манниха **2a,b** выделялись из соответствующих солей **1a,b** с выходом 90-92% после нейтрализации раствором гидроксида калия и экстрагирования хлористым метиленом в виде маслообразных продуктов желтого цвета.

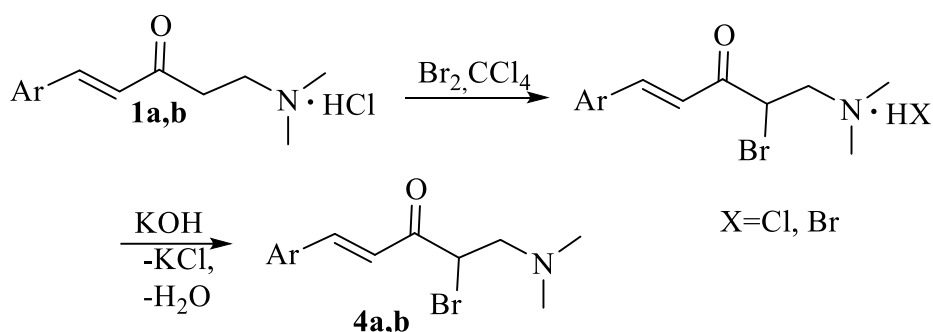
Бромирование оснований Манниха **2a,b** проводили медленным прибавлением раствора брома в четыреххлористом углероде к раствору основания Манниха в этом же растворителе. Через несколько минут наблюдалось выпадением густого осадка, фильтрование которого на воздухе сопровождалось поглощением влаги и расплыванием на фильтре. После высушивания в вакуум-эксикаторе и проведения тонкослойного хроматографического анализа оказалось, что отфильтрованный осадок представляет собой смесь по крайней мере трех соединений. Можно предположить, что первоначально координация брома происходит по атому азота и приводит к образованию аддуктов **3a,b**, дальнейшая трансформация которых, сопровождающаяся элиминированием бромистого водорода и гидролизом, приводит к окончательной деградации оснований Манниха **2a,b** в ненасыщенные карбонильные соединения. Аналогичные превращения третичных аминов и их солей под действием галогенов описаны в работе [5].



Можно утверждать, что присоединение брома по кратной связи оснований Манниха **2a,b** в этих условиях не происходит.

Далее была предпринята попытка введения в реакцию бромирования солей Манниха **1a,b** в указанных условиях. Однако при добавлении брома к последним не наблюдалось его поглощения, а раствор

оставался окрашенным. Через сутки с помощью индикаторной бумаги фиксировалось выделение газа, обладающего кислотными свойствами (галогеноводорода). После обработки раствором щелочи из реакционной смеси удалось выделить с выходом до 15% α-бромкетоны **4a,b**, образующиеся в результате замещения водорода путем реакций последовательного присоединения брома к енольной форме соли Манниха по концевой кратной связи сопряженной арилдиеновой системы и отщепления бромистого водорода. Строение соединений **4a,b** подтверждено по данным их ПМР спектров.



Таким образом, стирилзамещенные соли и основания Манниха не реагируют с раствором брома по сопряженной с карбонильной группой кратной связи в четыреххлористом углероде, а подвергаются реакциям замещения или разложения с сохранением циннамоильного структурного фрагмента.

ЛИТЕРАТУРА

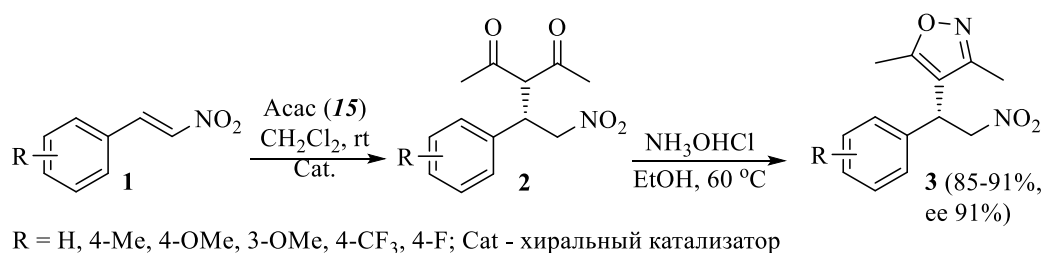
1. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 456 с.
2. Organocatalysed asymmetric Mannich reactions / J. M. M. Verkade, L. J. C. van Hemert, P. J. L. M. Quaedflieg, F. P. J. T. Rutjes // Chem. Soc. Rev. – 2008. – Vol. 37, № 1. – P. 29–41.
3. Recent advances on organocatalysed asymmetric Mannich reactions / X.-H. Cai, B. Xie // ARKIVOC. – 2013. – P. 264–293.
4. Afsah E. M., Kandeel E. M., Khalifa M. M., Hammjuda W. M. Mannich Bases as Synthetic Intermediates: Synthesis of 3- and 4-Functionalized 2-Pyrazolines // Z. Naturforsch. – 2007. – № 62b. – P. 540–548.
5. Effenberger F., Steinbach A., Epple G., Hanauer J. Aminobenzole, XVII. Brom-Additionsprodukte von N,N-Dialkylanilinen – Darstellung und Reaktionen // Chemische Berichte. – 1983. – Bd. 116. – № 11. – P. 3539–3551.

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

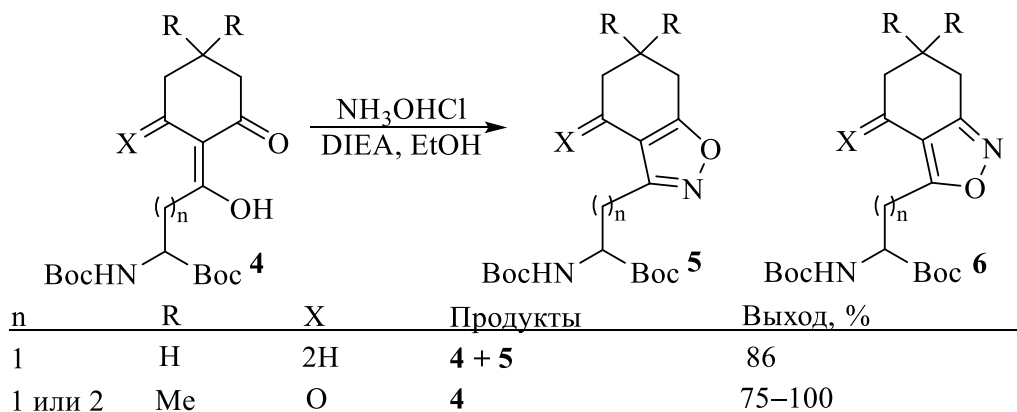
РЕАКЦИЯ 3-АРИЛ-6-АЦИЛЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

Для синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений могут быть использованы разнообразные *N*-нуклеофилы. Среди них наиболее распространённым является гидроксиламин NH_2OH , способный давать в реакциях с дикарбонильными соединениями изоксазолы [1].

В случае симметричных β -дикетонов проблема региоселективности осуществления синтеза не имеет места. Примером такой реакции может служить взаимодействие ацетилаcetона с нитроалкенами **1**, продукты которого **2** вводились в реакцию с гидроксиламином в присутствии хирального катализатора. Результатом такого взаимодействия стал 3,4,5-тризамещённый изоксазол **3** с высоким энантиомерным избытком *ee* [2].

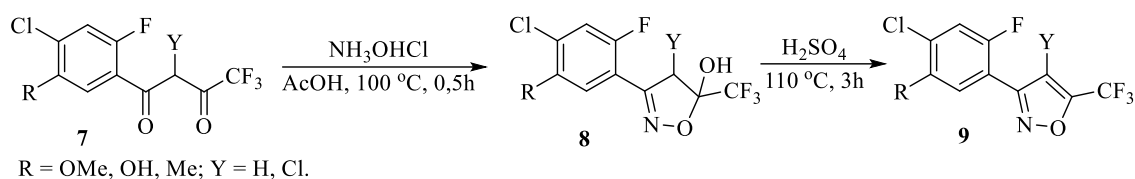


В несимметричных 1,3-дикарбонильных системах реакция с гидроксиламином зачастую приводит к образованию смеси региоизомерных изоксазолов.



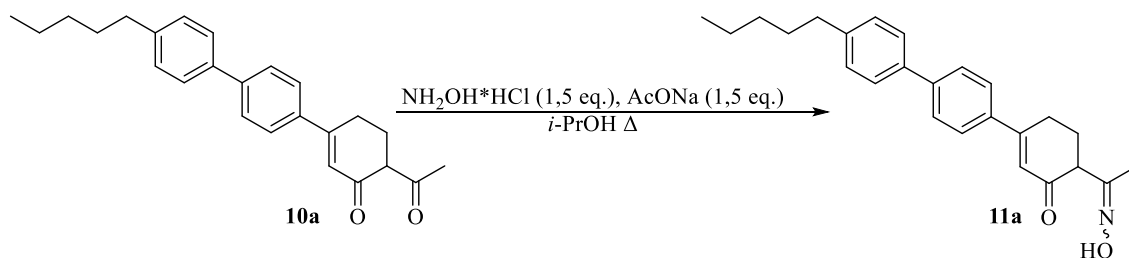
Это можно проиллюстрировать реакцией 1,3-дикетона **4** с гидроксиламином солянокислым, которая приводит к смеси 1,2-бензизоксазолов **5** и 2,1-бензизоксазолов **6** [3].

В некоторых случаях реакции гидроксиламина и его солей с несимметричными 1,3-дикетонами могут протекать региоселективно. Так, взаимодействие 1-арил-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионов **7**с гидроксиламином солянокислым приводит к 3-арил-5-(трифторметил) изоксазолам **8**, которые образуются при дегидратации полупродуктов **9** [4].



Продолжают появляться новые публикации и патенты, посвящённые синтезу и изучению биологической активности азолов, полученных с использованием 1,3-дикарбонильных соединений, что подтверждает актуальность изучения этой реакции, которой посвящена настоящая работа.

С целью исследования реакции синтезированных ранее 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енонов с гидроксиламином была проведена реакция последнего с ацетилциклогексеноном **10a** в кипящем изопропиловом спирте в присутствии полуторакратного избытка ацетата натрия. Результатом данной реакции стало образование оксима **11a** с выходом 82,6%. Полученный продукт существует в виде смеси *син*- и *анти*-изомеров, структура которых подтверждена спектрально.

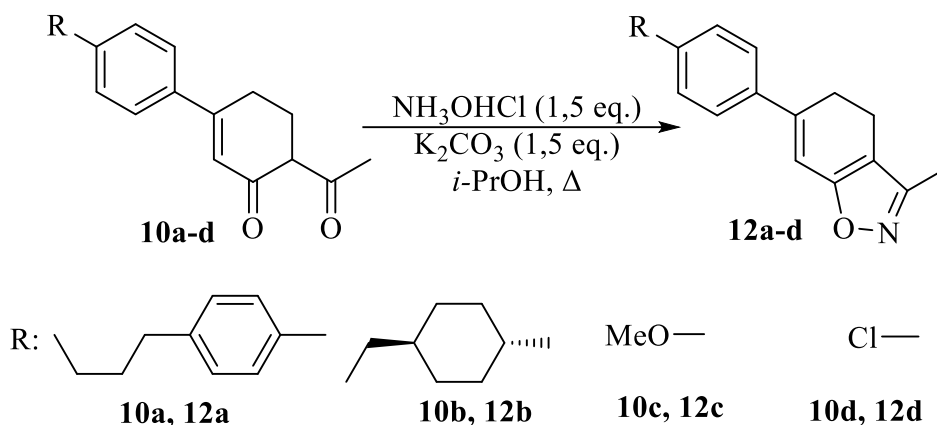


Для получения конденсированного изоксазола была проведена замена растворителя на апротонный толуол, позволяющий азеотропно отгонять воду, тем самым смещая равновесие в сторону образования продуктов; кроме того были изменены соотношения реагирующих веществ, которые составили β-дикетон : гидроксилламин солянокислый : натрия ацетат как 1 : 3,5 : 2,5. Результатом такого процесса стало

образование 6-арилзамещённого 4,5-дигидробензо[d]изоксазола **12a** с выходом 95%, структура которого подтверждена спектрально.

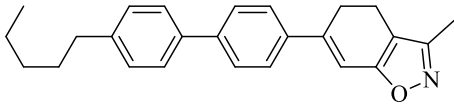
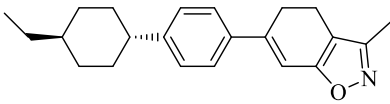
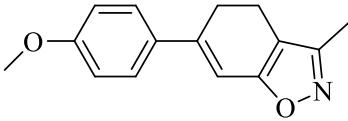
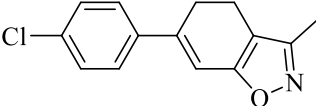
Как было отмечено выше, региоселективность процесса образования конденсированных изоксазолов не имеет конкретных закономерностей. Так, в рассматриваемом нами случае продуктами реакции 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-енона **10a** с гидроксиламином может быть не только представленный замещённый 4,5-дигидробензо[d]изоксазол **12a**, но и изомерный ему 4,5-дигидробензо[c]изоксазол. В литературе [5] имеются сведения, что сделать однозначное отнесение структуры изомерных 4,5-дигидробензо[d]- и 4,5-дигидробензо[c]изоксазолов можно только на основании результатов рентгеноструктурного анализа (РСА). Так, в монографии [5] был проведён РСА продукта реакции 2,5-дизамещённого 6-ацетилциклогекс-2-енона с гидроксиламином, данные которого свидетельствуют, что единственным продуктом таких реакций является исключительно замещённый 4,5-дигидробензо[d]изоксазол. Подтверждение структуры полученного соединения **12a** было осуществлено путём сравнения результатов ^1H -ЯМР-спектра этого соединения с ^1H -ЯМР-спектрами соединений аналогичного класса, описанными в работе [5].

Для оптимизации получения 4,5-дигидробензо[d]изоксазолов методика их синтеза была преобразована следующим образом: был использован полуторакратный избыток этого нуклеофила, в качестве растворителя применён изопропиловый спирт, а среда реакции была изменена на щелочную (в качестве основания был использован калия карбонат). Это позволило получить соединения **12a-d** с практически количественными выходами.



Результаты синтеза соединений **12a-d** представлены в таблице, а их структура подтверждена спектрально.

**Таблица - Результаты синтеза 6-арилзамещённых
4,5-дигидробензо[d]изоксазолов 12a-d**

Номер соединения	Формула соединения	Выход, %	Температура плавления, °С
12a		91,3	152,2–156,8
12b		94,1	118,4–119,9
12c		96,6	141,1–115,5
12d		97,1	124,3–125,5

Таким образом, 3-арилзамещённые 6-ацетилциклогекс-2-еноны гладко вступают в реакцию с гидроксиламином и могут с успехом использоваться для синтеза 6-арилзамещённых 4,5-дигидробензо[d]изоксазолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oxadiazoles as Ester Bioisosteric Replacements in Compounds 149 Related to Disoxaril. Antirhinovirus Activity / G. D. Diana [et al.] // J. Med. Chem. – 1994. – Vol. 37, No. 15. – P. 2421–2436.
2. ChemInform Abstract: Synthesis, Structures, and Herbicidal Activity of Isoxazole Derivatives / Y. C. Zhou [et al.] // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2010. Vol. 47, No.11. – P. 1310–1316.
3. (E)-2-Bromo-benzaldehyde oxime / A. Zonouzi [et al.] // Acta Crystallographica Section E. – 2011. – Vol.67, No. 8. – P. 2338.
4. Design, synthesis and antibacterial activity of novel N-formylhydroxylamine derivatives as PDF inhibitors / L Yin [et al.] // Indian Journal of Chemistry Sect. B: Organic Chemistry including Medicinal Chemistry. – 2011. – Vol.50, No.5. – P. 689–693.
5. Реакции 3,5-дизамещённых 6-ацетил-2-циклогексен-1-онов и 4,6-дизамещённых этил 2-оксо-3-циклогексен-1-карбоксилатов с аминами / Е. Р. Шпербер [и др.] // Монография. – Краснодар, 2006. – 160 с.

Е. С. Широкова, канд. хим. наук, доц.,
Р. М. Садуртинова, студ.
(ФГБОУ ВО «ВятГУ», г. Киров, Российская Федерация),
А. В. Касперович, канд. техн. наук, зав. каф.,
В. В. Боброва, канд. техн. наук, науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА И БУТИЛОВОГО КОМПАУНДА РЕГЕНЕРИРОВАННОГО В СОСТАВЕ МОДИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА БИТУМА

В настоящее время для модификации битумов используются полимеры различных групп: термопласты, эластомеры, термоэластопласты и др. В последнее время увеличилось количество исследований, посвященных использованию в составе битумов вторичных полимерных материалов, а также их комбинаций с другими материалами, например, с резиновой крошкой [1–4].

Ранее [5] нами была показана возможность использования модификатора на основе бутилового компаунда регенерированного (далее регенерат) и полипропилена для модификации дорожного битума БНД 60/90. Данная работа направлена на выявление влияния соотношения компонентов в составе модификатора на свойства битума.

Модификаторы с различным соотношением полипропилен:регенерат в составе готовили путем смешения на лабораторном микросмесителе типа РС–0,1 при температуре 180°C и частоте оборотов 60 об./мин в течении 10 мин.

Полученные модификаторы вводились в битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90, свойства которого соответствовали ГОСТ 22245-90 в количестве 3 мас. %. После добавления модификатора, смесь перемешивалась до получения однородной массы с использованием лопастной мешалки (300–400 об/мин) при температуре 170–180°C. Однородность полученной композиции оценивалась согласно ГОСТ Р 52056-2003 визуально.

Для модифицированных битумов были оценены следующие показатели: температура размягчения по кольцу и шару по ГОСТ 11506-73; изменение температуры размягчения и массы после прогрева при температуре 163°C в течении 5 часов по ГОСТ 18180-72, динамическая вязкость при 135°C и вязкоупругие свойства (сдвиговая устойчивость). Динамическая вязкость и изменение динамической вязкости после воздействия сдвиговой нагрузки оценивались по ГОСТ 33137-2014, как

описано в [5]. Вязкоупругие свойства битума оценивались путем измерения комплексного модуля сдвига (G^*) и фазового угла (δ) при различных температурах по ГОСТ 58400.10-2019 (угловая частота $10 \pm 0,1$ рад/с, испытательный зазор $1,0 \pm 0,01$ мм) с использованием динамического сдвигового реометра «StressTech» ф. «REOLOGICA Instruments AB». По отношению $G^*/\sin\delta$ определялась стойкость к образованию колеи (сдвиговая устойчивость).

Результаты испытаний представлены в таблице и на рисунке.

Таблица – Результаты испытаний исходного и модифицированных битумов

Показатель	Значение			
Соотношение полипропилен:регенерат	–	50:50	60:40	70:30
Однородность	однородно			
Динамическая вязкость при 135°C (условие 1), Па·с	0,7	1,6	2,2	1,7
Изменение динамической вязкости после воздействия сдвиговой нагрузки, %	12	5,3	10,1	7,0
Температура размягчения, °C	46,0	59,2	61,5	57,1
Температура размягчения после прогрева, °C	46,0	59,1	60,3	56,6
Изменение массы после прогрева, %	менее 1			

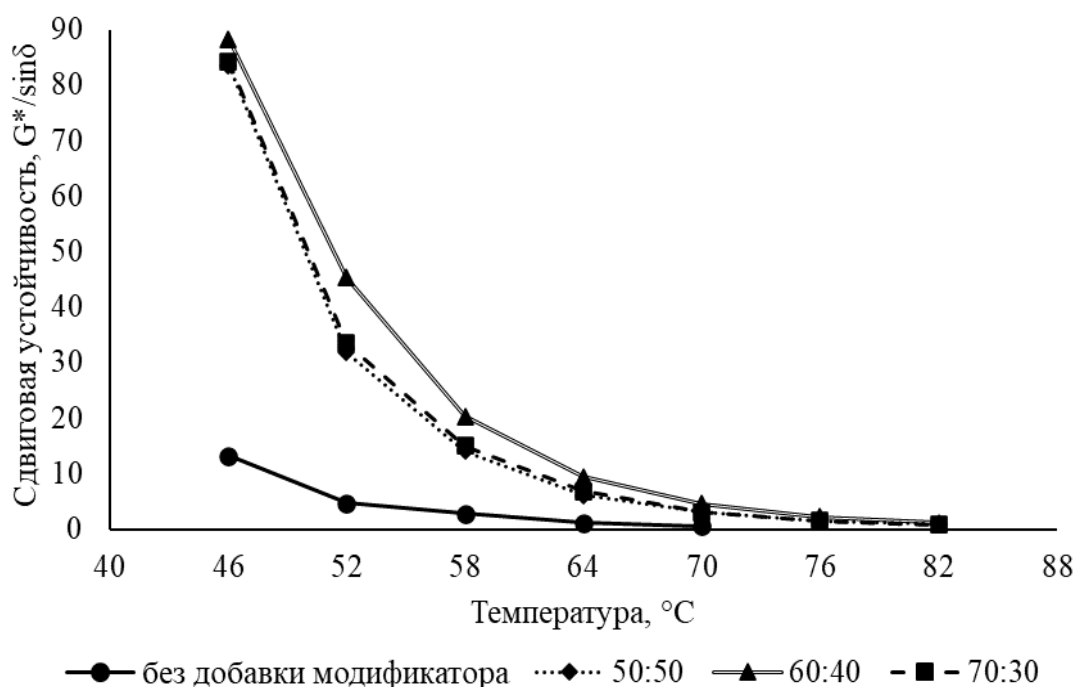


Рисунок – Сдвиговая устойчивость битума без добавок модификаторов и содержащего модификаторы с различным соотношением полипропилен : регенерат

Как видно из представленной таблицы при введении модификаторов в битум наблюдается возрастание температуры размягчения и

сдвиговой устойчивости, что обеспечит большую надежность его работы при повышенных температурах. При этом во всех экспериментах значения динамической вязкости, изменение температуры размягчения и массы после прогрева не превышает установленных норм (ГОСТ Р 58400.2-2019, ГОСТ Р 52056-2003).

На основании проведенного исследования можно заключить, что наиболее предпочтительным является модификатор, содержащий полипропилен и регенерат в соотношении 50:50, т.к. при его введении в состав битума отмечается наименьший прирост вязкости, минимальное ее изменение при воздействии сдвиговой нагрузки и минимальное изменение температуры размягчения после прогрева. При этом температура размягчения и сдвиговая устойчивость сопоставимы с таковыми показателями для битума, содержащего полипропилен и регенерат в соотношениях 60:40 и 70:30.

ЛИТЕРАТУРА

1. Recycled plastics and rubber for green roads: The case study of devulcanized tire rubber and waste plastics compounds to enhance bitumen performance / H. Ibrahim, S. Marini, L. Desidery, M. Lanotte. – DOI 10.1016/j.rcradv.2023.200157. – Text : electronic // Resources, Conservation & Recycling Advances. – 2023. – Vol. 18.

2. High-temperature rheological properties of asphalt binders modified with recycled low-density polyethylene and crumb rubber / G. M. Duarte, A. Leandro Faxina. – DOI 10.1016/j.conbuildmat.2021.123852. – Text : electronic // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 298.

3. Review of recycling waste plastics in asphalt paving materials / L. You, Z. Long, Z. You, D. Ge, X. Yang, F. Xu, M. Hashemi, A. Diab. – DOI: 10.1016/j.jtte.2022.07.002. – Text : J. Traffic Transp. Eng. (Eng. ed). – 2022. – Vol. 9. I. 5. P. 742–764.

4. Модификация битума регенерированным бутиловым компаундом / Е. С. Широкова, Р. Л. Веснин, А. Д. Хусаинов [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 10. – С. 31-35. – DOI 10.55421/1998-7072_2022_25_10_31.

5. Испытание в составе битума дорожной добавки на основе полипропилена и бутилового компаунда регенерированного / Д. Н. Сабанцева, Т. С. Полупанова, Р. М. Садуртинова, Е. С. Широкова // Технология органических веществ : Материалы 88-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 29 января – 16 февраля 2024 года. – Минск: БГТУ, 2024. – С. 63–65.

Н. П. Мидуков, д-р техн. наук, зав. каф.
(СПбГУПТИД, г. С-Петербург, Российская Федерация);

М. А. Зильберглейт, д-р хим. наук, проф.,

Р. М. Долинская, канд. хим. наук, доц.,

И. В. Николайчик, канд. техн. наук, ст. преп.
(БГТУ, г. Минск)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОЖИ МЕТОДАМИ РАСПОЗНАВАНИЯ ОБРАЗОВ

В последние годы проблема подделок кожи стала одной из наиболее актуальных в индустрии моды и аксессуаров. Подделки не только наносят ущерб законным производителям, но и представляют серьезную угрозу для здоровья и безопасности потребителей.

Контрафактные изделия из кожи часто изготавливаются из низкокачественных материалов, что может привести к различным негативным последствиям для здоровья. Подделки кожи также имеют значительные экономические последствия. Они подрывают доходы законных производителей, что в свою очередь влияет на рабочие места и налоговые поступления. По оценкам, объем контрафактной продукции и пиратства в мире достигнет триллионов долларов, что приводит к потере миллионов рабочих мест и снижению инновационной активности в различных отраслях.

Для эффективной борьбы с подделками необходимо внедрение современных технологий и методов контроля. К ним относятся: умная упаковка, использование голограмм, уникальных QR-кодов и других средств защиты, которые помогают потребителям отличать оригинальные изделия от подделок.

Образовательные программы информируют потребителей о том, как распознавать подделки и защищать себя от их покупки. Это может включать советы по проверке качества кожи и особенностей оригинальных изделий.

Законодательные меры – ужесточение законодательства против контрафакта позволит более эффективно пресекать незаконное производство и продажу подделок.

В условиях растущей угрозы контрафактной продукции, методы распознавания образов становятся важным инструментом в борьбе с подделками. Эти технологии позволяют эффективно идентифицировать и отличать оригинальные товары от фальшивок, что особенно актуально в таких отраслях, как мода, электроника и фармацевтика.

В настоящее время единственным известным нам способом идентификации кожи является ГОСТ Р ИСО 17131-2014 «Метод

идентификации с помощью микроскопа», в котором предусмотрено получение поперечного разреза материала перпендикулярного его поверхности.

Согласно ГОСТ Р ИСО 17131-2014 «Метод идентификации с помощью микроскопа» структуру поперечного сечения материала с помощью микроскопа сравнивают с типичными изображениями известных образцов. Определение должны осуществлять специалисты, имеющие опыт работ по идентификации материалов с помощью микроскопа.

В данной работе предлагаем способ идентификации, основанный на анализе изображения путем использования методов распознавания образов (классификации многомерных данных).

Методы распознавания образов используют алгоритмы машинного обучения и компьютерного зрения для анализа визуальных характеристик продуктов. Основные технологии включают анализ изображений. Алгоритмы могут сравнивать изображения товаров с базами данных оригинальных продуктов, выявляя даже незначительные различия в логотипах, упаковке и других визуальных элементах. Эта технология позволяет идентифицировать конкретные элементы продукта, такие как логотипы и знаки, и проверять их соответствие стандартам оригинала.

Преимущества применения распознавания образов – увеличение точности, т. к. алгоритмы распознавания образов способны выявлять мелкие несоответствия, которые могут быть незаметны для человеческого глаза. Это значительно повышает вероятность обнаружения подделок.

В отличие от традиционных методов, которые требуют времени на ручную проверку, автоматизированные системы могут анализировать тысячи изображений за короткий промежуток времени, что позволяет быстро реагировать на угрозы контрафакции.

Использование технологий распознавания образов позволяет сократить расходы на ручные проверки и повысить эффективность работы, что особенно важно для крупных ритейлеров и производителей. Внедрение этих технологий позволяет компаниям защищать свои бренды, снижать риски и обеспечивать безопасность потребителей. С учетом постоянного развития технологий, можно ожидать, что их применение будет только расширяться, что сделает рынок более безопасным и надежным для всех участников.

Целью данной работы является исследование возможности идентификации искусственной и натуральной кожи на примере кожи крокодила.

Для исследования возможности цифровой идентификации использовались два изображения, полученные в сети интернет: имитация кожи из крокодила и натуральная кожа (рисунок).



1



2

**Рисунок – Изображения имитации кожи из крокодила – 1;
натуральной кожи – 2**

Изображения переводились в бинарный формат, делились на 10 частей, после чего в них определялась яркость, среднеквадратичное отклонение яркости, показатели асимметрии и эксцесса, полученных до перевода изображения в бинарный формат.

Для обработки изображений предложены следующие подходы:

- вероятностный нейронный сетевой классификатор (PNN), который представляет собой непараметрический метод, предназначенный для классификации наблюдений в одну из g групп на основе p количественных переменных. В отличие от традиционных методов, PNN метод не делает предположений о распределении переменных внутри групп. Вместо этого он строит непараметрическую оценку функции плотности для каждой группы, основываясь на соседних наблюдениях;

- дискриминантный анализ — это статистический метод, который используется для распознавания и прогнозирования принадлежности наблюдений к группам на основе нескольких предикторных переменных. Основные принципы дискриминантного анализа включают вычисление дискриминантной функции и оценку ее точности, что значительно улучшает аналитические возможности в различных

областях. В данном исследовании нами применялся линейный дискриминантный анализ (LDA), который является обобщением линейного дискриминанта Фишера. Этот метод позволяет находить линейные комбинации признаков, которые эффективно разделяют два или более классов объектов;

– метод главных компонент (PCA) – основная цель которого заключается в преобразовании многомерных данных в более низкоразмерное пространство при сохранении максимального объема информации. Это сокращает количество признаков в наборе данных, что может значительно ускорить процесс обучения классификаторов и снизить риск переобучения.

Метод факторного анализа по целям совпадает с методом главных компонент. Однако использует другую меру изменчивости в виде дисперсии.

Для исследования возможности цифровой идентификации нами использовались два варианта полученные в сети интернет: имитация кожи из крокодила и натуральная кожа.

Методом Фишера была получена одна дискриминирующая функция со значением P менее 0,05 (0,0148), т.е. она является статистически значимой для уровня достоверности 95,0%.

Из полученных данных следует, что эффективность использования дискриминационных функций составляет 85%. Использование технологии с применением подхода Forward и Backward к улучшению результата не привело. Эффективность в этом случае составляет 75 и 80% соответственно.

В качестве второго приема нами была испытана простая нейросеть, из которых следует, что качество идентификации составляет 95%.

Очевидно, что наихудшие результаты мы получили при использовании метода главных компонент (результаты идентификации составили всего 70%). Факторный анализ показал идентичный результат.

Таким образом, анализ изображений двух объектов (кожа искусственная и кожа натуральная) при объеме выборки по 10 изображений для каждого объекта показал, что метод вероятностной нейронной сети обладает наилучшей способностью к идентификации. Метод дискриминационного анализа, а также методы главных компонент и факторного анализа показали более низкие результаты.

Предложенный в данном исследовании подход идентификации различных изделий имеет большое значение и его можно предложить для использования в борьбе с контрафактной продукцией, а также для идентификации и поддержания стандартов качества.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Анализ рынка промышленных лакокрасочных материалов свидетельствует о росте производства систем на основе водных дисперсий полимеров. В настоящее время дисперсии органических смол в водной среде широко используются в качестве пленкообразующих систем для покрытий для внутренних и внешних работ по минеральным субстратам и древесине, в качестве связующих для клеев и герметиков, а также в качестве пропитывающих составов для текстильных материалов. Варьируя мономеры, можно гибко регулировать пленкообразующие свойства таких систем и синтезировать материалы различного назначения.

Основными типами полимерных материалов, которые используются в производстве эмульсий, являются акриловые сополимеры (чистые акрилаты), а также сополимеры на основе акриловой, метакриловой кислот и стирола (стирол-акрилаты) [1, 2]. Эти материалы характеризуются высокой атмосферостойкостью, но в то же время имеют ряд недостатков таких как недостаточно высокая стойкость к агрессивным воздействиям (газы, кислоты, щелочи, ароматические углеводороды и др.). Там не менее, пленкообразователи на основе водных дисперсий стирол-акриловых сополимеров являются экономически привлекательными, а совершенствование эксплуатационных параметров этих материалов возможно при условии усовершенствования их состава.

Наиболее перспективным направлением является производство полиуретан-акрилатных пленкообразующих систем. Это возможно за счет синтеза функционализированных акрилатов, имеющих реакционноспособные ОН-группы, способные к образованию уретановых связей с изоцианатами. Такие полимеры совмещают свойства как акрилатов, так и полиуретанов, поскольку полимерная цепь содержит как одни, так и второй фрагменты. При этом в отличие от полиэфи-ров и полиолов, содержащих только концевые гидроксильные группы и используемые в качестве исходного сырья для получения водных полиуретановых дисперсий, ОН-группы функционализированных акрилатов равномерно распределенные по всей полимерной цепи. Рост количества функциональных групп, способных к отверждению, при определенном их соотношении увеличивает прочность по-

лимера. Такие полиуретан-акрилатные пленкообразующие системы на водной основе в зависимости от выбора сырьевых компонентов могут найти свое применение в качестве клеев, покрытий и пропитывающих составов.

Таким образом цель работы заключалась в совмещении свойств акриловых и полиуретановых покрытий за счет получения двухупаковочных гибридных составов на основе функционализированных стирол-акриловых сополимеров.

Для получения водных гибридных полиуретан-акриловых пленкообразующих систем и покрытий на их основе синтезировали функционализированные сополимеры на основе бутилакрилата (БА), стирола (Ст) и гидроксиэтилакрилата (ГЭА) или гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Соплимеры получали методом радикальной эмульсионной сополимеризации в водной среде в соответствии с методикой [2].

В качестве изоцианатного отвердителя выбран тример 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) марки HDX-100, как наиболее часто используемый в промышленности и обладающий невысокой токсичностью (% NCO = 22,1; с.о. = 100%; вязкость при 25°C 3100 сПз). Для оценки протекания побочной реакции – взаимодействия ИЦ-аддукта с водой, предусматривали избыток изоцианата по отношению к эквимольному количеству. Химическое отверждение дисперсий проводили при мольном соотношении функциональных групп пленкообразователя и отвердителя равном $n_{OH} : n_{NCO} = 1,0:1,5; 1,0:1,3; 1,0:1,15; 1,0:1,0; 1,0:0,75; 1,0:0,5; 1,0:0,0$.

Установлено, что при превышении мольного соотношения функциональных групп пленкообразователя и отвердителя более 1:1,15 не только уменьшается время жизнеспособности композиций, но и увеличивается количество микродефектов на покрытии (рисунок) за счет протекания побочной реакции изоцианатов с водой с выделением углекислого газа.

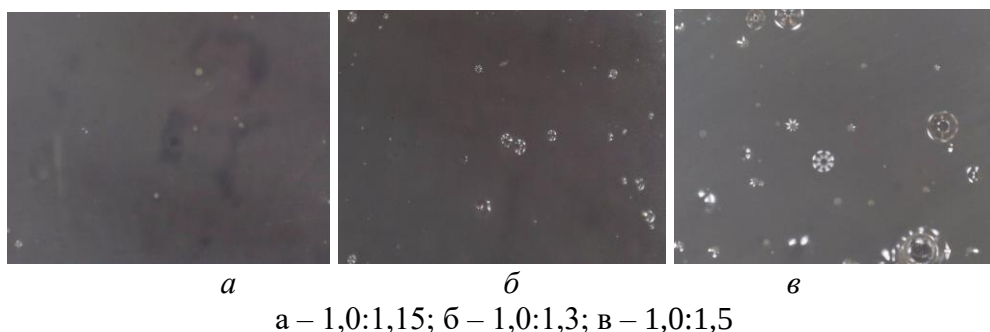


**Рисунок 1 - Микрофотографии отвержденных покрытий
в зависимости от мольного соотношения функциональных групп
пленкообразователя и отвердителя $n_{OH} : n_{NCO}$**

Использование гидрофобных аддуктов алифатических и циклоалифатических изоцианатов, которые с большей скоростью реагируют с соединениями, содержащими гидроксильные и аминогруппы, чем с водой [3], позволяет отверждать изоцианатами полифункциональные соединения в водных средах. Одной из важных характеристик химически отвержденных полимерных пленок служит эффективность сшивки звеньев полимера, т. е. степень отверждения полимера. Одновременно этот показатель характеризует эффективность расходования ИЦ на протекание целевой реакции отверждения пленкообразователя и может быть количественно оценен по содержанию гель-фракции в полимере, и косвенно по твердости и водопоглощению покрытий.

Исследовано влияние состава функционализированного сополимера и мольного соотношения функциональных групп гидроксилсодержащего стирол-акрилового пленкообразователя и изоцианатного отвердителя на степень отверждения покрытий. Установлено, что использование в качестве сшивающего агента ИЦ-аддукта приводит к повышению содержания органонерастворимой полимерной фракции после экстракции, что свидетельствует об образовании поперечных связей и повышению устойчивости функционализированного стирол-акрилового сополимера. При этом с увеличением концентрации ОН-групп в сополимере от 1 до 10 мол. % и при эквимольном соотношении функциональных групп отвердителя и пленкообразователя степень сшивки сополимера закономерно возрастает и достигает соответственно 53–88 %. Следует отметить, что оптимальное соотношение сшивающего агента по отношению к функциональным группам пленкообразователя для всех исследованных образцов составляет 1,0–1,15. Превышение данных значений приводит к заметному снижению степени отверждения составов для сополимеров, содержащих более 3 мол. % функционального сомономера в составе сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уильрих Майер-Вестус. Покрытия, клеи и герметики. Пер. с англ. Л. Н. Машляковского, В. А. Бурмистрова. – М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 400 с.
2. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.
3. Глоба А. И., Богдан Е. О., Балаш А. Ю. Синтез и свойства функционализированных стирол-акриловых дисперсий, стабилизированных бинарными смесями поверхностно-активных веществ // Полимерные материалы и технологии. – 2023. – Т.9, №3. – С. 63–71.

УДК 678 074

Бу Мань Хунг, асп., А. Н. Гайдадин, канд. техн. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация);

В. Ф. Каблов, д-р техн. наук, проф.
(ВПИ (филиал ФГБОУ ВО «ВолгГТУ»), г. Волжский, Российская Федерация);

Фам Ким Дао, канд. хим. наук, инженер
(Институт порохов и взрывчатых веществ, г. Ханой, Вьетнам);

Льонг Тхань Тыу, магистрант
(Университет имени Чан Дай Нгиа, г. Хо Ши Минь, Вьетнам)

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

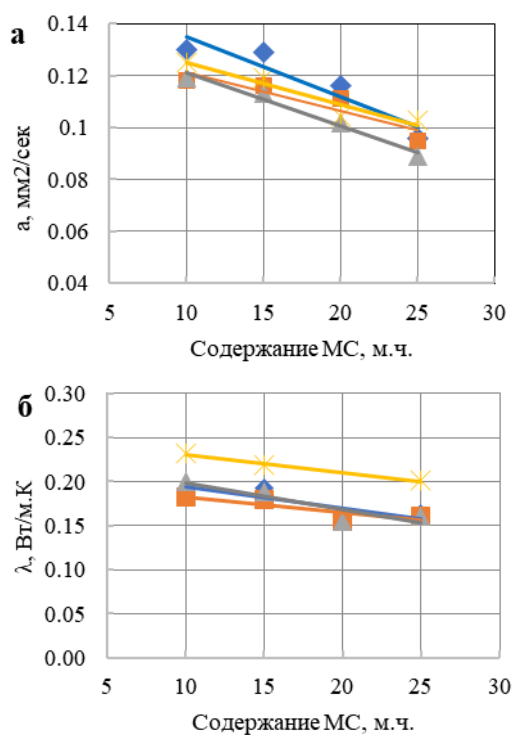
Огнезащитные полимерные покрытия чаще всего связывают со строительством, машиностроением либо судостроением. Эти области применения стали классическими для покрытий. Условия эксплуатации покрытий предполагают защиту от поражающих факторов пожара, а защитными эффекты обеспечиваются присутствием антипиренов или вспенивающих добавок в составе материала. Существенные изменения в принятую схему защиты внесла катастрофа в Мексиканском заливе, анализ последствий которой убедительно показал необходимость использования огнезащитных покрытий в конструкции нефтедобывающих платформ и элементов трубопроводов для транспортировки углеводородов. Одновременно сформировались требования к покрытиям, прежде всего с учётом непрерывного подвода пламени и распространения фронта огня при пожаре на платформе. В числе требований появились условия теплопоглощения, масса покрытия, регулирование теплопроводности по мере деструкции, устойчивость к пламенной струе и т.д. Как следствие, актуальной проблемой стало создание разрушающихся жертвенных покрытий нового типа.

Повышение эффективности огнезащитных жертвенных покрытий может быть достигнуто за счёт использования устойчивых к высокотемпературным воздействиям эластомеров, поглощения теплового потока за счет ингредиентов, склонных к фазовым переходам, увеличения теплоёмкости ингредиентов и организации их взаимодействия друг с другом с выделением в качестве продуктов веществ, обладающих способностью к поглощению тепла.

Для выполнения этих требований и реализации защиты конструкций целесообразно использовать функциональные наполнители из числа кристаллогидратов или способных вступать при нагреве в ре-

акции конденсации модификаторов [1, 2].

Однако не менее перспективным для огнезащитных покрытий на основе этиленпропилендиенового каучука является регулирование теплопроводности, что достигается за счёт использования в роли наполнителей полых стеклянных микросфер. Ранее было экспериментально показано их существенное влияние на повышение эффективности покрытия под воздействием разрушающих факторов пламени [3, 4], что связано, в том числе, с изменением теплофизических показателей эластомерного материала. Микросферы оказывают влияние на технологические свойства, в частности параметры вулканизации [5], эластомерных композиций. В результате покрытия соответствуют техническими и технологическими показателями, уровень которых определяется типом и концентрацией микросфер в матрице эластомера.



◆ При 25 град. С ■ При 50 град. С ▲ При 75 град. С ✕ При 100 град. С
Рис. Зависимость изменения коэффициента температуропроводности (а) и коэффициента теплопроводности (б) исследуемых композиций от содержания стеклянных микросфер.

В приведённых данных (рисунок) показано влияние стеклянных микросфер на теплофизические характеристики эластомерных композиций на основе каучука СКЭПТ-40. Теплоёмкость композиций изменяется по типичной аддитивной зависимости, уменьшаясь с повышением содержания сфер в матрице. Изменение коэффициентов тепло-

проводности и температуропроводности имеет линейный характер для всех выбранных температур испытаний.

Эффективным способом регулирования эксплуатационных параметров эластомерных огнезащитных покрытий является формирование в матрице материала предпиролизного слоя при температурах, значительно меньших, чем температура деструкции эластомерной матрицы. Минеральные микросферы имитируют пористую структуру и способствуют снижению теплопроводности, но их использование уменьшает процентное содержание каучука и снижает теплоёмкость композиции. Более предпочтительными являются полимерные монолитные сферы, которые имеют высокую теплоёмкость, а свойственные им значения теплопроводности снижают темп прогрева материала [6]. Полимерные сферы способны разрушаться с выделением газов и обеспечивать формирования пористого слоя при температурах, значительно ниже температур деструкции каучука. В результате эластомерная композиция обладает низкой теплопроводностью, а в её матрице формируется пористый слой при температурах, значительно ниже температур деструкции. Ширина пористого слоя незначительна, но его появление способствует существенному снижению скорости прогрева покрытия.

Таблица – Показатели эффективности эластомерных композиций, содержащих полимерные микросферы, при воздействии высокотемпературного теплового потока

Марка сферы	Содержание сфер, масс. ч.	Время достижения температуры 100°C на необогреваемой стороне образца, с	Диаметр образцов после нагрева d, мм	Соотношение объемов образцов до и после испытания v/v_0 , %
Базовая смесь	0	326	32	113,8
Сфера 1	10	336	39	169,0
	20	543	62	427,1
Сфера 2	10	362	37	152,1
	20	355	38	160,4
	30	390	64	455,1
Сфера 3	10	707	44	215,1
	20	550	68	513,7
	30	520	72	576,0

Выбор сфер связан с особенностями их строения и функционирования при температурном воздействии. Микросферы имеют полимерную оболочку, внутри которой находится газ. При достижении температуры

плавления полимерной оболочки нарушается целостность сфер, высвобожденный газ способствует образованию пористого слоя в эластомерной матрице [6]. Основным преимуществом сфер является известная температура начала их расширения, что позволяет сформировать пористый предпиролизный слой в необходимом температурном интервале.

В результате проведенных исследований показана возможность использования микросфер в качестве функциональных наполнителей, позволяющих регулировать теплофизические показатели покрытия и параметры предпиролизного слоя в матрице эластомера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние модификаторов теплопоглощения на характеристики композиционных эластомерных материалов / Мань Хунг Ву, А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, Ким Дао Фам, Х. С. Абзальдинов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2021. – № 1. – С. 16–22.
2. Модификации композиций на основе этиленпропиленового каучука водогенерирующими добавками для защиты от термостарения / Мань Хунг Ву, А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, Ким Дао Фам, О. Р. Ключников // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2021. – № 2. – С. 19–25.
3. Исследование эластомерных огнетеплозащитных материалов, содержащих микросферы, обработанные плазмой / В. Ф. Каблов [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – № 10. – С. 17–21. – DOI: 10.31044/1813-7008-2021-0-10-17-21.
4. Физико-механические, теплофизические и огнезащитные свойства эластомерных композиций на основе этиленпропиленового каучука, наполненных полыми алюмосиликатными микросферами / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, В. В. Пудовкин // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. Вып. 2. – С. 236–240.
5. Влияние характеристик стеклянных микросфер на процесс вулканизации эластомерных композиций, используемых в качестве огне- и теплозащитных материалов / М. Х. Ву [и др.] // Каучук и резина. – 2024. – Т. 83, № 1. – С. 34–39. – DOI 10.47664/0022-9466-2024-83-1-34-39.
6. Исследование влияния полимерных микросфер на эффективность эластомерных огне- и теплозащитных покрытий / Мань Хунг Ву, А. Н. Гайдадин, В. Ф. Каблов, Д. А. Нилидин, Н. В. Сидоренко, Т. Т. Лыонг // Каучук и резина. – 2024. – Т. 83, № 6. – С. 334–339. – DOI: 10.47664/0022-9466-2024-83-6-334-339.

А. Л. Егорова, канд. техн. наук, доц.,
А. Н. Потапчик, канд. техн. наук, ст. преп.,
Я. С. Воронец, студ. (БГТУ, г. Минск);
Ю. Н. Бушева, инженер-технолог
(ЗАО «Струнные технологии», г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ОКРАШИВАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Срок службы лакокрасочного покрытия на 70% зависит от качества подготовки поверхности перед окраской. На начальной стадии любого процесса окрашивания производится предварительная подготовка поверхности. Это самый трудоемкий и продолжительный процесс, которому часто не уделяют должного внимания, однако является необходимым условием получения качественного покрытия.

Суть работы заключалась в изучении влияния качества подготовки поверхности на свойства покрытия эпоксидного лакокрасочного материала на основе смолы KER-215 с отвердителем изофорондиамин. В качестве пигментной части использовали железную слюдку, алюминиевую пудру и микротальк [1]. Лакокрасочные материалы наносили с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 250 мкм на стандартные пластины из стали 08 кп, размером 70×150 мм. В отдельных случаях для обработки поверхности использовали преобразователь ржавчины Elcon P (ПР), образующий цинк-фосфатное покрытие.

Подготовку поверхности осуществляли 4 способами (рисунок 1):

1. Стальная поверхность без ржавчины после обезжиривания и шлифования.
2. Стальная поверхность без ржавчины после обезжиривания, шлифования и обработки преобразователем ржавчины.
3. Стальная поверхность с ржавчиной после обезжиривания.
4. Стальная поверхность с ржавчиной после обезжиривания и обработкой преобразователем ржавчины.

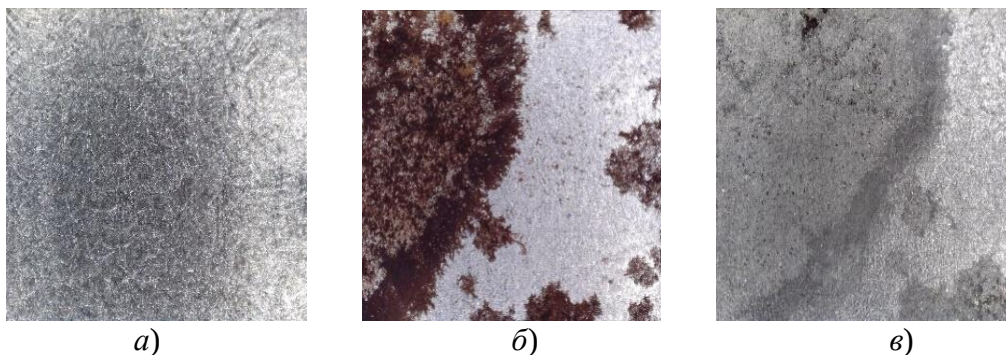


Рисунок 1 – Внешний вид стальных поверхностей после подготовки различными способами: а) способ 1 и 2, б) способ 3, в) способ 4

С целью дальнейшего изучения влияния способа подготовки поверхности измерены некоторые свойства покрытий, которые представлены в таблице 1: твердость определяли по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А) по ГОСТ 5233, прочность при ударе по ГОСТ 4765, адгезия методом отрыва по ГОСТ 32299.

Таблица 1 – Свойства эпоксидных покрытий

Способ подготовки поверхности	Твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ (А), отн. ед.	Адгезия методом отрыва, МПа	Прочность при ударе, см
Способ 1	0,44	0,9	30
Способ 2	0,45	0,7	20
Способ 3	0,41	0,6	25
Способ 4	0,43	0,8	30

Из таблицы 1 видно, что твердость лакокрасочных покрытий не зависит от качества подготовки поверхности, а зависит преимущественно от состава лакокрасочного материала, который использовали. Но качество подготовки поверхности существенно влияет на физико-механические свойства, которые определяются на границе раздела покрытие – стальная поверхность. Видно, что наличие не использованного преобразователя ржавчины, а также коррозионных элементов приводит к снижению адгезии методом отрыва на 0,2–0,3 МПа, а также к ухудшению прочности покрытия при ударе.

Влияние подготовки поверхности на защитные свойства покрытий оценивали по изменению показателей потенциала разомкнутой цепи (V_{pc} , мВ) и емкостно-частотного коэффициента (K_{FC} , Ф) [2] при эксплуатации при постоянном контакте раствора электролита (3 % раствор хлорида натрия). Результаты представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

Таблица 2 – Влияние подготовки поверхности на величину потенциала разомкнутой цепи (V_{pc} , мВ)

Поверхность	Потенциал разомкнутой цепи (V_{pc} , мВ) в зависимости от продолжительность экспонирования, сут.		
	1	10	25
Способ 1	–470	–450	–500
Способ 2	–430	–410	–440
Способ 3	–600	–590	–580
Способ 4	–550	–490	–477

Потенциал разомкнутой цепи зависит от качества подготовки поверхности, что напрямую влияет на степень защиты от коррозии. Так чистая поверхность (способ 1) демонстрирует колебание потенци-

ала V_{pc} от -470 мВ до -500 мВ через 25 суток экспонирования, что указывает на снижение устойчивости покрытия. Способ подготовки поверхности 2, заключающийся в обезжиривании и шлифовании с последующим применением преобразователя ржавчины, обеспечивает наилучшие значения V_{pc} от -430 мВ до -440 мВ, что свидетельствует о высоких защитных свойствах покрытия.

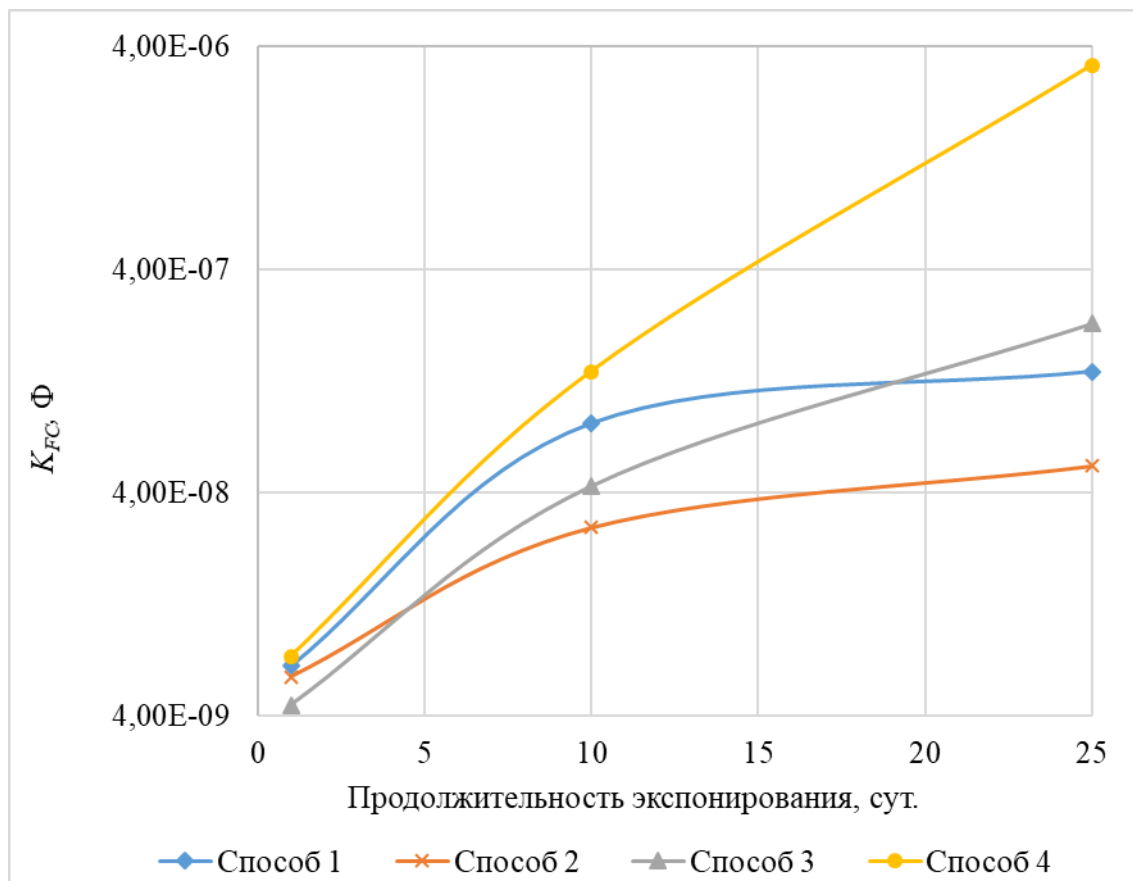


Рисунок 2 – Изменения емкостно-частотный коэффициент ($K_{F,C}$) окрашенных изделий в зависимости от способа подготовки стальной поверхности

Ржавая поверхность (способ 3) на протяжении всего эксперимента сохраняет низкие значения V_{pc} , что указывает на повышенную коррозионную активность при отсутствии соответствующей подготовки. Обезжиривание с преобразователем ржавчины (способ 4) улучшает потенциал, однако не настолько, как в случае с шлифованием (способ 1).

Величина $K_{F,C}$, как показатель изолирующих свойств покрытия, существенно зависит от качества подготовки поверхности перед нанесением покрытия. Чистая поверхность демонстрирует постепенное увеличение $K_{F,C}$ с $6,7 \cdot 10^{-9}$ Ф до $1,4 \cdot 10^{-7}$ Ф за 25 суток экспонирования, что указывает на ухудшение изолирующих свойств покрытия. Обезжиривание и шлифование с последующим применением преобразова-

теля ржавчины дают наилучшие результаты, при которых $K_{F,C}$ увеличивается с $6,0 \cdot 10^{-9}$ Ф до $5,3 \cdot 10^{-8}$ Ф, что указывает на улучшенную стабильность покрытия.

Ржавая поверхность имеет более высокое значение $K_{F,C}$ по сравнению с чистой и обработанной поверхностями, что свидетельствует о низких изолирующих свойствах покрытия при отсутствии должной подготовки. Обезжиривание с применением преобразователя ржавчины (способ 4) показывает наибольшее увеличение $K_{F,C}$ до $3,3 \cdot 10^{-6}$ Ф через 25 суток, что указывает на ухудшение изолирующих свойств при недостаточной механической обработке.

Наибольшую эффективность в снижении емкостно-частотного коэффициента и улучшении потенциала разомкнутой цепи демонстрирует комплексная подготовка поверхности, включающая обезжиривание, шлифование и применение преобразователя ржавчины. Ржавая поверхность без должной подготовки приводит к существенному ухудшению изолирующих свойств покрытия и увеличению коррозионной активности. Использование преобразователя ржавчины для удаления коррозионных элементов возможно только при их наличии, так как избыточное его применение может привести к уменьшению адгезии, а следовательно, и прочности при ударе, а также ухудшения электрохимических свойств покрытий.

Таким образом, качественная подготовка поверхности, включающая как механическую, так и химическую обработку, является необходимым условием для достижения наилучших показателей защиты от коррозии, т.е. играет критически важную роль в обеспечении долговечности покрытий и эффективности антикоррозионной защиты металлических поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Потапчик А. Н., Егорова А. Л. Электрохимические свойства покрытий как критерий оптимизации рецептур антикоррозионных эпоксидных лакокрасочных материалов // Полимерные материалы и технологии. – 2021. – Т. 6, № 2. – С. 59–65.

2. Потапчик А. Н., Егорова А. Л. Электрохимический метод прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий // Полимерные материалы и технологии. – 2022. – Т. 8. – № 2. – С. 30–38.

УДК 691.175.5/8:620.1(083.74)

Н. Р. Прокопчук, член-корр. НАН Беларуси, д-р хим. наук, проф.
(БГТУ, г. Минск);

А. Т. Рудковский, начальник СНКИ и ТД
(УП «МИНГАЗ», г. Минск)

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ГАЗОТРУБОПРОВОДОВ ПОДЗЕМНОГО ЗАЛЕГАНИЯ

Трубы для газопроводов из полиэтилена диаметром от 20 мм до 630 мм и минимальной длительной прочностью MRS 8,0 МПа (ПЭ 80) и MRS 10,0 МПа (ПЭ 100) выпускаются по ГОСТ Р 50838-2009 с 01.01.2011г. По ним транспортируются горючие газы, предназначенные в качестве сырья и топлива для промышленного и коммунального использования. MRS – напряжение, полученное путем экстраполяции на срок службы 50 лет при +20°C по данным испытаний на стойкость к внутреннему гидростатическому давлению. Теоретически используя трубы с одинаковым значением SDR (отношение номинального наружного диаметра к номинальной толщине стенки), но различным MRS проектируют газопроводы с различным коэффициентом запаса прочности K_z (его значение принимается в зависимости от требований к надежности того или иного участка).

В Республике Беларусь монтаж трубопроводов из полиэтилена начат в 90-х годах прошлого столетия, которые к настоящему времени эксплуатируются уже около 30 лет.

Цель настоящей работы – оценить долговечность (остаточный ресурс работоспособности) полиэтиленовых труб, эксплуатируемых в реальных условиях РБ разное время. Объектами исследования являлись полиэтиленовые трубы, введенные в эксплуатацию в 1993 г., 1999 г., 2007 г., 2011 г., 2017 г. и 2019 г., и труба, не бывшая в эксплуатации.

Долговечность материалов труб оценивалась экспресс-методом, разработанным ранее [1, 2] для полимерных систем водоснабжения и отопления.

Значение энергии активации термоокислительной деструкции E_d материалов труб рассчитывали методом Бройдо по данным динамической термогравиметрии (Приложение В СТБ 1333.0-2002). Термический анализ выполнен на приборе фирмы Mettler Toledo (Швейцария) модуль TGA/DSC 1HT/1600 31 9 DTA. Интервал температур 20–500°C. Среда – воздух. Скорость линейного подъема температуры – 5 град/мин. Навески образцов 15 мг

Уравнение долговечности для ПЭВП (марка полиэтилена установлена по температуре плавления), согласно СТБ 1333.2-2002, имеет

вид (τ_{T_3} , лет):

$$\tau_{T_3} = [10^{-0,1167 E_{\text{расч}} - 0,936} \cdot e^{E_{\text{расч}}/RT_3}]/365, \quad (1)$$

где T_3 – температура эксплуатации изделия; $E_{\text{расч}}$ – расчетная энергия активации, определяющая долговечность. $E_{\text{расч}}$ будет ниже E_d за счет действия на изделие эксплуатационных факторов ($\Delta E_{\text{экс.ф.}}$).
 $E_{\text{расч}} = E_d - \Delta E_{\text{экс.ф.}}$

Эксплуатационными факторами, действующими на полимерные трубы в системах подземного газоснабжения, являются: температура (определяемая температурой грунта снаружи и температурой метана внутри); механические напряжения в стенке трубы (определяются давлением газа в трубе, давлением массы грунта высотой 1,6 м, давлением массы самой трубы); агрессивные среды (газ внутри трубы и солевые водные растворы снаружи трубы); действие жидкой среды (эффект Ребиндера, СТБ 1333.2-2002).

Механические напряжения в стенке трубы, вызванные давлением газа, определяются по формуле Кесселя:

$$\sigma_{\text{ст}} = \frac{P_n \cdot (d_n - \delta_{\text{ст}})}{2 \cdot \delta_{\text{ст}}} \cdot K_3 \quad (2)$$

где P_n – номинальное давление в трубе, МПа; d_n – наружный диаметр трубы, мм; $\delta_{\text{ст}}$ – толщина стенки трубы; K_3 – коэффициент запаса прочности материала трубы.

Согласно ГОСТ Р 50838-2009 допустимое давление в трубах из полиэтилена для эксплуатации при температуре 20°C и сроке службы 50 лет (максимальное рабочее давление МОР) может быть 0,3 МПа или 0,4 МПа. Допуская максимально жесткие условия, принимаем в дальнейших расчетах $P_n = 0,4$ МПа. Коэффициент запаса прочности K_3 принимается по таблице 1.5 [3] в зависимости от значения $SDR = d_n/\delta_{\text{ст}}$ и составляет от 3 до 5.

Понижение параметра E_d механическим напряжением в стенке на величину $\Delta E_{\text{мех.1}}$ определяется по формуле

$$\Delta E_{\text{мех.}} = \delta_{\text{ст}} \cdot x \cdot \gamma, \quad (3)$$

где γ – структурно-чувствительный коэффициент, равный согласно СТБ 1333.2-2002 для ПЭВП 1,6 кДж/моль·МПа.

Для трубы диаметром 63 мм и с толщиной стенки 6,0 мм.

$$\sigma_{\text{ст}} = \frac{0,4 \cdot (63 - 6)}{2 \cdot 6} \cdot 5,0 = 10 \text{ МПа}$$

$$\Delta E_{\text{мех.}} = 1,6 \cdot 10,0 = 16 \text{ кДж/моль/}$$

Давление массы грунта высотой 1,6 м при средней плотности грунта 2,8 г/см³ не превышает 1,8 МПа, а значение $\Delta E_{\text{мех.2}} = 1,6 \cdot 1,8 = 3$ кДж/моль не более.

Давление массы трубы по линии касания её в траншее значение $\Delta E_{\text{мех.3}}$ не превышает 1 кДж/моль.

Суммарное механическое воздействие $\Delta E_{\text{сумм.}}$ составляет

$$\Delta E_{\text{сумм.}} = \Delta E_{\text{мех.1}} + \Delta E_{\text{мех.2}} + \Delta E_{\text{мех.3}} = 16 + 3 + 1 = 20 \text{ (кДж/моль)}.$$

ПЭВП устойчив к действию воды и растворам солей особенно при температурах ниже 20°C, его оценка в баллах самая высокая – 5. Действие агрессивной среды усиливается в механически напряженных полимерных материалах. Среда расклинивает микротрещины или микродефекты на поверхности материала, ускоряет его деструкцию [4]. ПЭВП считается стойким к природному газу, содержащему 90% метана [5]. Поэтому газообразный метан может подвергать стенку ПЭВП трубы эрозии диффундируя на небольшую долю её толщины. Хотя ПЭВП химически стойкий полимер, за долгие годы эксплуатации трубы значение $\Delta E_{\text{хим.газ}}$ может достичь значительной величины, около 20 кДж/моль. Солевые водные растворы, действуя на трубу снаружи, также постепенно разрушают её стенки, однако, процесс замедленный при температуре +10°C и даже за долгие годы эксплуатации трубы значение $\Delta E_{\text{хим.вода}}$ вероятно не превысит 9 кДж/моль. Суммарное действие агрессивных сред на ПЭВП равно $\Delta E_{\text{хим.сумм.}} = \Delta E_{\text{хим.газ}} + \Delta E_{\text{хим.вода}}$ не превысит 29 кДж/моль.

Значение $\Delta E_{\text{м.вз(сум)}}$ складывается из уменьшения значения параметра E_d при постоянном воздействии на материал воды (эффект Ребиндера) $\Delta E_{\text{м.вз(вода)}}$ и $\Delta E_{\text{м.вз(газ)}}$: $\Delta E_{\text{м.вз(сум)}} = 3 + 7 = 10$ кДж/моль согласно СТБ 1333.2-2002.

Максимальное воздействие эксплуатационных факторов, действующих вначале эксплуатации труб будет составлять: 20+29+10 = 59 (кДж/моль). С увеличением времени эксплуатации труб (старения ПЭВП) величина $\Delta E_{\text{экс.ф.}}$ будет медленно снижаться.

Пример расчета долговечности трубы при температуре +10°C (установлена УП «МИНГАЗ», введенной в эксплуатацию 19.08.1999 г.):

$$E_d = 136 \text{ кДж/моль}, \Delta E_{\text{экс.ф.}} = 57 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{расч.}} = E_d - \Delta E_{\text{экс.ф.}} = 136 - 57 = 79 \text{ кДж/моль} \quad (4)$$

$$\tau_{10^\circ} = [10^{-0,1167 \cdot 79 - 0,936} \cdot e^{79/2,352}]/365 \quad (5)$$

$$\tau_{10^\circ} = [10^{-10,16} \cdot 3,9 \cdot 10^{+14,0}]/365 = 74 \text{ года} \quad (6)$$

Результаты расчетов для 7 образцов труб сведены в таблицу.

Таблица – Зависимость долговечности труб от сроков их эксплуатации

Год ввода в эксплуатацию	Срок эксплуатации, лет	E_d кДж/моль	$\Delta E_{\text{экс.ф.}}$ кДж/моль	$E_{\text{расч.}}$ кДж/моль	τ_{10° лет
08.12.1993	30	134	56	78	63
19.08.1999	24	136	57	79	74
30.12.2007	16	137	58	79	74
04.03.2011	12	138	58	80	87
29.12.2017	6	140	59	81	100
19.09.2019	4	140	59	81	100
Новая труба	0	141	59	82	117

Анализ данных таблицы показывает, что наблюдается хорошее соответствие между долговечностью τ_{10° и реальным сроком эксплуатации труб. Сумма времен – (долговечность τ_{10° плюс время эксплуатации труб) колеблется около значения 100 лет, т.е. долговечность исходных, не бывших в эксплуатации труб, в среднем составляет 100 лет. Колебания этой суммы времен примерно на 10% связаны, вероятно, с разным качеством труб ПЭ-80 и ПЭ-100, выпускаемых разными заводами производителями.

Таким образом, нами впервые оценена долговечность газовых полиэтиленовых труб, подвергнутых воздействию комплекса эксплуатационных факторов в газотрубопроводах подземного залегания Республики Беларусь. Работа выполнена в рамках ХД 23-437 между УП «МИНГАЗ» и БГТУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. СТБ 1333.0–2002 «Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности по энергии активации термоокислительной деструкции полимерных материалов». – Минск, Министерство архитектуры и строительства РБ, 2002 – 8 с.
2. СТБ 1333.2–2002 «Изделия полимерные для строительства. Метод определения долговечности труб полимерных для инженерно-технических систем». – Минск, Министерство архитектуры и строительства РБ, 2002 – 8 с.
3. Проектирование и монтаж трубопроводов из полиэтилена. Инструкция. Екатеринбург, 2011
4. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. – М: Химия, 1981. – 296 с.
5. Таблица химической стойкости пластиков по данным ООО «Пласт Термо»; сайт agrigaz.ru (выписка из СН 550-82).

А. И. Юсевич, канд. хим. наук, доц.,
К. И. Трусов, ассист., Е. М. Осипёнок, ассист.,
Д. В. Кузёмкин, канд. тех. наук, зав. каф.
(БГТУ, г. Минск)

ГИДРИРОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

За последние два десятилетия количество пластиковых отходов в мире увеличилось со 180 до почти 400 млн т, и, как ожидается, к 2060 году достигнет 1 млрд т [1]. Учитывая, что около 40 % в структуре накапливающихся отходов приходится на полимерную упаковку, сокращение ее использования и вторичная переработка являются приоритетом.

Главная проблема переработки полимерных отходов связана с многообразием полимеров и заключается в сложности и высокой стоимости их сортировки и предварительной обработки. Для различных отсортированных полимерных отходов следует выбирать разные схемы переработки. Выделяют 3 основных направления переработки: вторичное использование, химический рециклинг и производство энергии путем сжигания. Считается [2], что сильно загрязненные и смешанные пластиковые отходы экономически наиболее целесообразно сжигать с получением энергии. Чистые и индивидуальные полимеры предпочтительны для вторичного использования путем физико-механической переработки. Химическая переработка полимеров, в свою очередь, позволяет наиболее полно реализовать принцип замкнутого использования материальных ресурсов [3].

Наибольшая часть товарных пластиков – это полимеры на основе олефинов, такие как полиэтилен высокой и низкой плотности, полипропилен [4]. Эти полимеры трудно подвергаются деполимеризации, поскольку построены на основе углеродных цепей с прочными ковалентными связями. Основным методом химической переработки полиолефинов является термический пиролиз [3]. Образующиеся при этом низкомолекулярные углеводороды имеют широкий фракционный состав и высокое содержание непредельных соединений, затрудняющих их дальнейшую переработку или использование. Поэтому разработка эффективных методов гидрирования продуктов пиролиза полиолефинов является актуальной задачей.

Объектом исследования выступали жидкие продукты пиролиза расплава полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 (ГОСТ 16337-77). Пиролиз расплава полиэтилена осуществляли при

температуре 400°C и атмосферном давлении в среде аргона на лабораторной установке простой перегонки. Пары продуктов деструкции непрерывно отгоняли из куба и конденсировали в воздушном холодильнике. Конденсат (жидкие продукты пиролиза) собирали в мерном цилиндре, установленном на технических весах. Выход жидкого пиролизата составил 78,7% мас.

Жидкие продукты пиролиза полиэтилена подвергали гидрированию на алюмоплатиновом катализаторе в качающемся автоклаве Рагг 4923 при 100–200 °C и 100–130 бар в течение 6 ч. По окончании заданного времени реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, сбрасывали из него остаточное давление и после вскрытия отфильтровывали жидкие продукты гидрирования от катализатора. Выход гидрогенизата составил 90,8% мас. Изменения химического состава пиролизата до и после гидрирования исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе ФСМ 1202 в диапазоне волновых чисел от 600 до 4000 см⁻¹ на приставке многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) (рисунок 1).

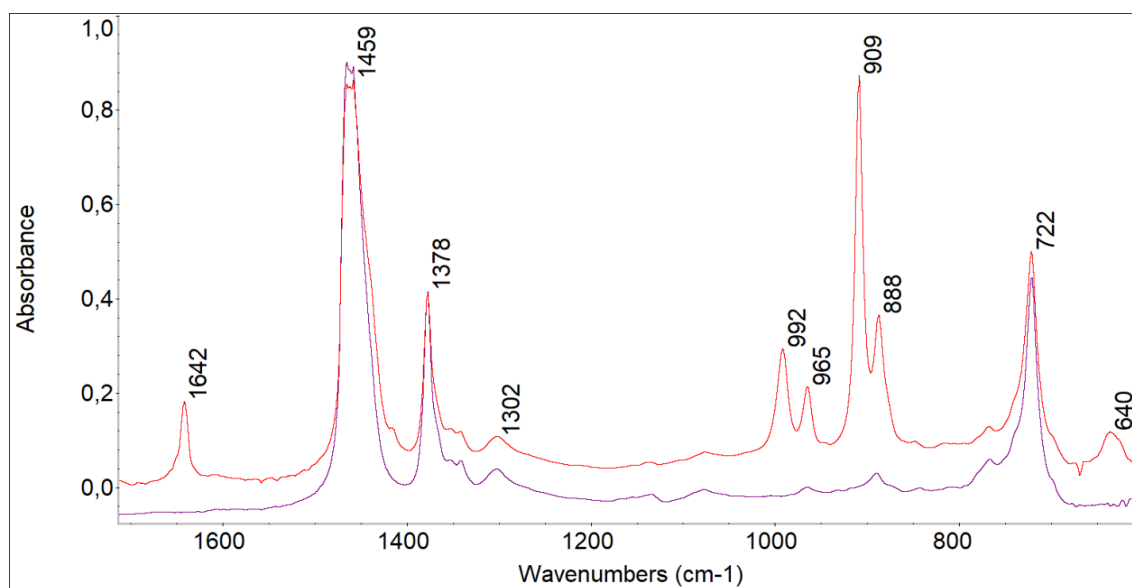


Рисунок 1 – Фрагменты ИК-спектров жидких продуктов пиролиза полиэтилена до (вверху) и после (внизу) гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе

В ИК-спектре исходного пиролизата полиэтилена присутствуют полосы поглощения непредельных связей, образовавшихся в результате термодеструкции полиэтилена: концевые винильные группы – $\nu\text{C}=\text{C}$ при 1642 см⁻¹, δCH при 992 и 909 см⁻¹; транс-этиленовые группы алифатических цепей – δCH при 965 см⁻¹; концевые метиленовые (винилиденные) группы – δCH при 888 см⁻¹; цис-этиленовые группы циклоалкенов – δCH при 640 см⁻¹ [5]. При гидрировании пиролизата

на алюмоплатиновом катализаторе практически полностью удаляются олефиновые углеводороды, т.к. в ИК-спектрах исчезают все полосы поглощения непредельных связей.

Состав пиролизата полиэтилена до и после гидрирования определяли методом газовой хроматографии на приборе Asicotech M3 с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой WM-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, неподвижная фаза – 5% фенил, 95% диметилполисилоксан, толщина фазы 0,25 мкм). В качестве газа-носителя использовали гелий. Расход газа-носителя через колонку составлял 2 мл/мин. Объем пробы – 1 мкл, сброс пробы при вводе – 50:1. Температура испарителя – 300°C, температура детектора – 320°C. Температуру колонки поднимали от 35 до 320°C со скоростью 10°C/мин, затем поддерживали постоянной в течение 20 мин. Отнесение пиков на хроматограммах образцов (рисунок 2) к соответствующим углеродным числам осуществляли по времени выхода путем сопоставления с хроматограммой стандартной смеси парафинов Supelco ASTM D2887.

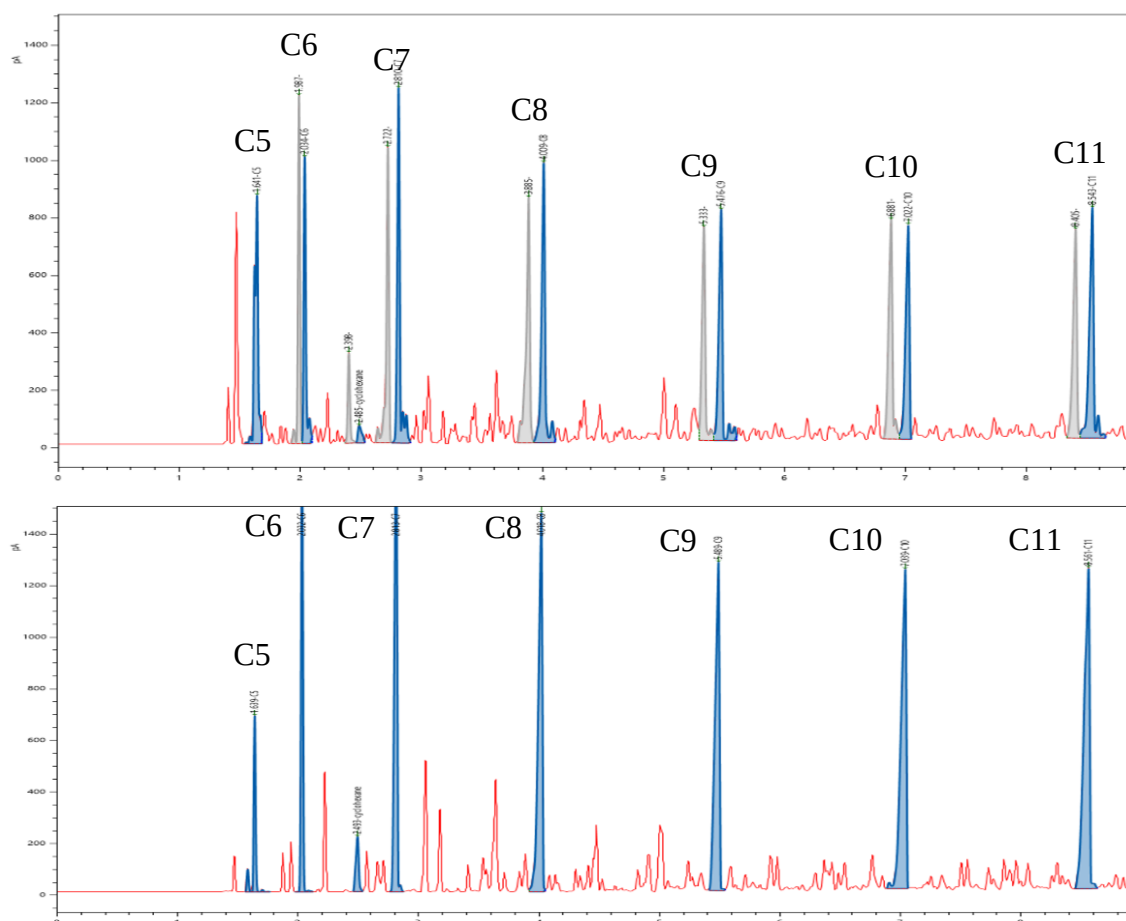


Рисунок 1 – Фрагменты хроматограмм жидких продуктов пиролиза полиэтилена до (вверху) и после (внизу) гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе

Пиролизат представляет собой фракцию углеводородов состава от C_5 до C_{40} , преимущественно состоящую из алкенов и алканов линейного строения. В результате гидрирования пиролизата пики алкенов исчезали, а интенсивность соответствующих пиков парафинов увеличивалась.

Полученные результаты согласуются с литературными данными [6] о механизме пиролиза полиэтилена при атмосферном давлении, который приводит преимущественно к образованию алканов и алкенов.

Таким образом, в результате пиролиза полиэтилена высокого давления и последующего гидрирования жидкого пиролизата можно получать широкую углеводородную фракцию, преимущественно состоящую из насыщенных углеводородов нормального строения. Гидрогенизат может найти применение в производстве деароматизированных углеводородных растворителей. Из гидрогенизата можно также выделять *n*-парафины, востребованные в качестве сырья для нефтехимического синтеза.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. The World Is Flooded With Plastic Waste [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.statista.com/chart/32385/global-plastic-waste-production-by-application>. – Дата доступа: 05.02.2025.
2. Chemical recycling of polyolefins: a closed-loop cycle of waste to olefins / L. Zou, R. Xu, H. Wang [et al.] // National Science Review. – 2023. – Vol. 10, No. 9.
3. Chemical Recycling [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/chemical-recycling-101.aspx>. – Дата доступа: 05.02.2025.
4. Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste / H. Jung, G. Shin, H. Kwak [et al.] // Chemosphere. – 2023. – Vol. 320. – P. 138089.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
6. Cheng L., Gu J., Wang Y. Polyethylene high-pressure pyrolysis: Better product distribution and process mechanism analysis // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 385. – P. 123866.

Л. К. Мейлиева, канд. техн. наук, доц.,
С. Х. Инагамходжаева, канд. техн. наук, доц.,
Г. Р. Каипбергенова, канд. техн. наук, доц.,
Х. И. Кадиров, д-р техн. наук, проф.
(ТХТИ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОФОСФОНАТНЫХ ИНГИБИТОРОВ И КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА

Ингибиторы, получившие наиболее широкое распространение, состоят из основы – растворов кислот или щелочей, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и комплексообразователей. Долгое время для ингибирования процессов осадкообразования в установках обратного осмоса использовали неорганические полифосфаты и подкисленные соляной или серной кислотой [1–6].

Однако жесткие экологические требования по содержанию фосфатов в сбрасываемом в дренаж концентрате лимитируют использование полифосфатов. Более того, полифосфаты склонны к гидролизу. Образование ортофосфатов может привести к дополнительным осадкам на поверхности мембраны.

Более эффективными антискалантами являются фосфоросодержащие комплексоны – фосфонаты, которые способны ингибировать осадкообразование при больших значениях карбонатной жесткости и pH, что позволяет полностью отказаться от подкисления.

Механизм действия фосфоновых кислот основан на явлении порогового эффекта. При введении ингибитора в воду, образуются устойчивые комплексы с ионами кальция, которые за счет дипольного момента адсорбируются на поверхности зародышей кристалла.

Из числа фосфонатов наибольшее распространение в качестве антискалантов получили производные нитрилотриметилфосфоновой (НТФ) и оксиэтилидендифос-фоновой кислоты (ОЭДФ). НТФ и ее производные более активны в плане ингибирования осадкообразования на поверхности мембраны, чем ОЭДФ; удельный расход НТФ существенно ниже за счет наличия в структуре аминогруппы.

Особый интерес представляют смеси фосфоновых кислот. Так же установлено, что использование смеси ОЭДФ и НТФ значительно эффективней, чем отдельных компонентов. Это может быть объяснено явлением синергизма, как взаимного усиления компонентов антискаланта, приводящего к превышению их ингибиторного аддитивного эффекта. При высоком содержании в воде соединений кремния эффективность применения кислотных антискалантов значительно снижается. При низком зна-

чении pH растворимость кремния минимальна. Поэтому использование щелочного антискаланта позволяет повысить растворение кремнесоединений и предотвратить образования геля на поверхности мембраны.

Среди недостатков ОЭДФ и НТФ следует отметить их нестабильность в гипохлоридных средах. По этой причине для предотвращения биологического загрязнения мембранных элементов рекомендуется использовать биоциды неокислительного типа [7].

В данное время большое распространение получают реагенты на основе полимеров. Основным представителем этого класса является полиакриловая кислота и другие производные акриловой кислоты. Для этой группы ингибиторов в определенной степени свойственен пороговый эффект и эффект диспергирования, а также деформационный эффект в следствии полимерного строения.

Целью данной работы является, оценка пригодности к применению ингибирующего состава на основе НТФ, кубового остатка вакуумной перегонки моноэтаноламина (КОМЭА) и продукта аммонолиза полиэтилентерефталата (АПЭТ). Полученные продукты были условно названы SUMONO-экстра-GRK (НТФ: КОМЭА: АПЭТ ÷ 1: 1: 1) и SUMONO-альфа-GRK (НТФ: КОМЭА: АПЭТ ÷ 1: 1: 2).

Аминолиз полиэтилентерефталата с уротропином проводили при соотношении ПЭТФ – амин 1:2 в диапазоне температур 120–140°C в течение 5–8 часов. Продукт аминолиза представляет собой вязкую однородную жидкость светло-коричневого цвета, состоящий из смеси диамида терефталевой кислоты (ТФК) и непрореагировавшего амина. Степень деструкции ПЭТФ аминами оценивали по изменению аминного числа.

В таблице 1 приведены результаты испытания SUMONO-экстра-GRK в среде 15%-ной соляной кислоты.

Таблица 1 – Влияние концентрации ингибиторов на скорость коррозии стали Ст.3 в 15%-ной кислоте (t=60°C, τ=4 ч)

Концентрация ингибитора, %	Скорость коррозии, г/м ³ ·ч	Защитное действие, %
1	2	3
Без добавки	131,0	—
SUMONO-экстра-GRK		
0,2	7,1	86,9
0,4	5,0	89,1
0,6	4,2	93,5
0,8	2,4	94,1
1,0	1,9	94,8
1,2	2,1	93,6

Продолжение таблицы 1

1	2	3
SUMONO-альфа-GRK		
0,2	6,5	95,0
0,4	4,6	96,9
0,6	4,0	98,2
0,8	2,0	99,0
1,0	1,4	99,5
1,2	2,3	98,6
эталон В-3		
1,0	2,4	98,0

Как видно из данных, представленных в таблице 1, ингибитор эффективно защищает сталь от коррозии при концентрациях добавки 0,8–1,0%.

SUMONO-экстра-GRK и SUMONO-альфа-GRK были испытаны в сероводородной и углекислотной средах (таблицы 2 и 3).

Таблица 2 – Влияние ингибиторов на коррозию стали марки прочности Д в сероводородной среде. Температура комнатная. Концентрация сероводорода 3,5-3,1 г/л. Среда – газоконденсат : вода = 1 : 2. Время перемешивания – 72 часа

Ингибитор	Концентрация ингибитора, г/л	Средняя потеря массы образцов, г	Скорость коррозии г/м ² ·час	Степень защиты, %
SUMONO-экстра-GRK	0,3	0,030	0,035	85,7
SUMONO-экстра-GRK	0,4	0,014	0,016	87,5
SUMONO-альфа-GRK	0,3	0,011	0,012	91,6
SUMONO-альфа-GRK	0,4	0,011	0,013	97,3
И-1-А (эталон)	0,4	0,012	0,014	98,6

Таблица 3 – Влияние ингибиторов на коррозию стали марки прочности Д в углекислотной среде ($P_{CO_2} = 1,0 \text{ МПа}$; $t=24^\circ\text{C}$, конц. добавки 0,2 г/л)

Ингибитор	Время опыта, час	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Степень защиты, %
SUMONO-экстра-GRK	40	0,172	89,24
SUMONO-экстра-GRK	20	0,152	91,01
SUMONO-альфа-GRK	40	0,138	96,28
SUMONO-альфа-GRK	20	0,137	96,46
И-1-А (эталон)	40	0,084	97,17

Таким образом, данные из представленных таблиц подтверждают, что ингибиторы SUMONO-экстра-GRK и SUMONO-альфа-GRK эффективно защищают сталь от коррозии в различных агрессивных средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Системный подход к созданию лабораторных испытаний и практическому применению ингибиторов коррозии для защиты трубопроводов сероводородсодержащего газа. // Н. А. Гафаров, А. В. Маняченко, Б. В. Киченко, А. Г. Бурмистров // НТГИ. Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – М.; ВНИИОЭНГ, 1999. – №1. – С. 1–19.
2. Богданова Т. А., Шехтер Ю. Н. Ингибирование нефтяных составов для защиты от коррозии. – М.; Химия, 1984. – 284 с.
3. Кирбятъева Т. В. Применение лакокрасочных покрытий для защиты от коррозии оборудования в газовой промышленности. – М.: ИРЦ Газпром, 2000. – 31 с.
4. Юсупов Д., Кадиров Х. И., Нигманходжаев Н. А., Керемецкая Л. В. Синтез и исследование свойств новых ингибиторов коррозии // Узбек. журнал нефти и газа, 2006, №1. – С. 40–42.
5. Герасекин В. И., Кирилсов А. П., Низамов Н. Ф. Основные направления решения проблем противокоррозионной защиты оборудования Астраханского ГКМ // Материалы НТС «Научно-технические решения по повышению эффективности ингибиторов коррозии». – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2000. – С. 19–35.
6. Гафаров Н. А., Холзаков Н. В., Маняченко А. В. Проблемы повышения надежности защиты от коррозии оборудования Оренбургского НГКМ. // Материалы «Научно-технические решения по повышению эффективности ингибиторов коррозии». – М.: ООО «ИРЦ Газпром», 2000. – С. 3–19.
7. Калужина С. А. Вопросы региональной экологии // Тез. докл. 5-й региональной науч.-техн. конф. – Тамбов: Изд. ТГУ, 2002. – С. 160–161.

С. Дж. Холикова, канд. техн. наук, доц.,
 С. М. Туробжонов, д-р техн. наук, ректор,
 Х. И. Кадиров, д-р техн. наук, проф.
 (ТХТИ, г.Ташкент, Республика Узбекистан)

СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ ИЗ АНИЛИНА И АЛЬДЕГИДОВ

Хинолиновые основания представляют большую ценность как сырьё для производства ряда фармацевтических препаратов.

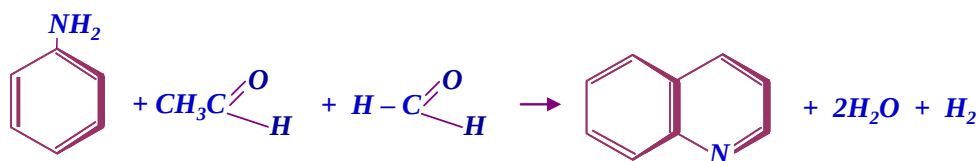
Процесс образования хинолиновых оснований относится к сложным, параллельно-последовательным процессам, включающие нуклеофильное присоединение альдегидов к ароматическим аминам, дегидратации, дегидроциклизации, дегидрирования и др. Поэтому, катализаторы для синтеза хинолинов должны быть полифункциональными и способными сочетать процессы дегидратации, дегидроциклизации, дегидрирования и др.

Известно, что соединения кадмия и цинка являются типичными катализаторами нуклеофильного соединения аминов к альдегидам; соединения цинка и хрома и железа являются катализаторами дегидратации, дегидрирования и дегидроциклизации. В свете вышеизложенного, в качестве катализатора нами был использован смешанный полифункциональный катализатор следующего состава, % масс: CdF_2 – 5,0–8,0; ZnO – 5,0–10,0; Cr_2O_3 – 3,0–5,0; Fe_2O_3 – 3,0–5,0; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – остальное. В качестве носителя использовали гидрат оксида алюминия (ППП-33,0%) и бентонит Навоинского месторождения.

Катализаторы готовили в последовательности: смешивания, формования, сушки и прокаливания.

Изучены текстурные характеристики разработанных катализаторов. Они обладают достаточной механической прочностью (6,5–7,0 МПа), развитой удельной поверхностью (160–215 м²/г) и активностью. Удельная поверхность, механическая прочность и другие характеристики разработанных катализаторов определяли известными методами.

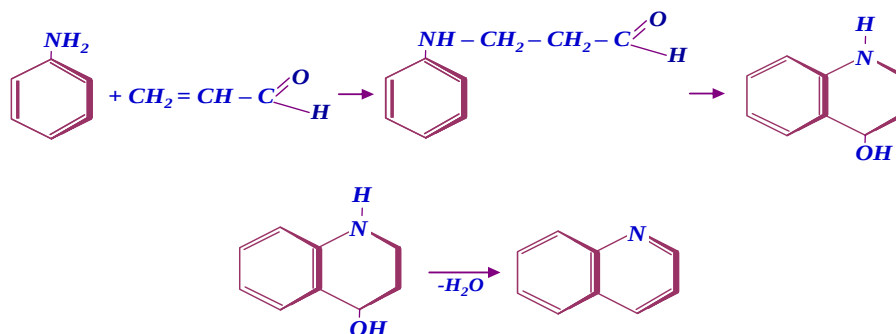
Синтезирован хинолин из анилина, ацетальдегида и формальдегида при паровой фазе. Показано, что при пропускании эквимольных количеств анилина, ацетальдегида и формальдегида (35%-ного водного формальдегида) при температуре 380–440°C над катализатором, образуется хинолин с хорошим выходом. Реакция идёт по схеме:



При этом ацетальдегид вступает с формальдегидом сначала альдольную, затем кротоновую конденсацию, в результате чего образуется акролеин.

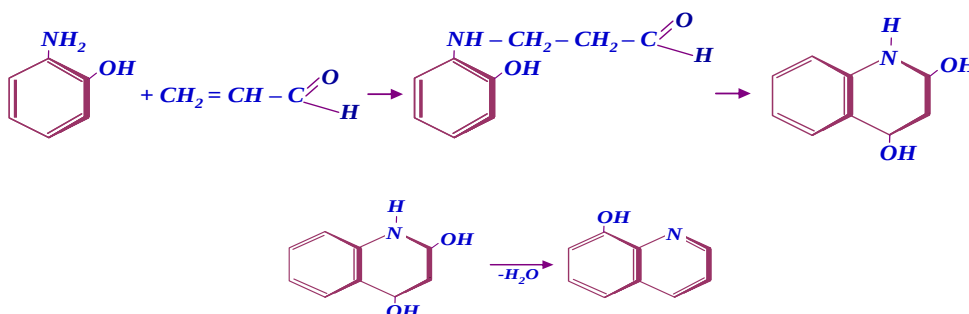


Акролеин вступает в конденсацию с анилином по Скрауппу и образует хинолин.



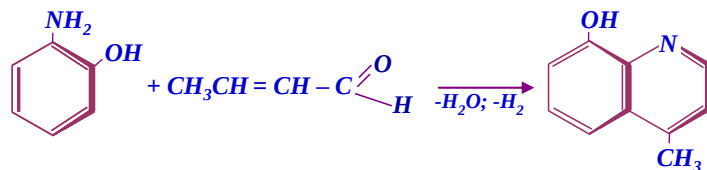
При одновременной подачи смеси анилина, ацетальдегида и формальдегида в реактор наблюдаются значительные потери ацетальдегида. Поэтому, нами вначале получен 3-оксипропанал. Затем его подвергали гетероциклизации с анилином. Синтезирован хинолин с выходом 52% от теории. Изучено влияние температуры на выход хинолина. Установлено, что с повышением температуры с 360 до 440°C наблюдается плавное повышение выхода хинолина, которое достигает максимума при температуре 420°C. Изучение влияния объёмной скорости на выход хинолина показало, что с увеличением объёмной скорости от 0,1 до 3,0 час⁻¹, выход хинолина и конверсия анилина показывает протекание процесса во внутренней диффузионной области.

При синтезе 8-оксихинолина совместной гетероциклизацией *o*-аминофенола с формальдегидом и ацетальдегидом при температуре 400–420°C в присутствии катализатора, на первом этапе формальдегид с ацетальдегидом образует 3-оксипропанал (аналогично с синтезом хинолина), который, взаимодействуя с *o*-аминофенолом образует 8-оксихинолин:



Выход 8-оксихинолина при оптимальных условиях: температура – 400–420°C, общая объёмная скорость – 0,3 час⁻¹, соотношение *o*-аминофенол: формальдегид: ацетальдегид = 1:1:1,2 моль достигает 62% от теории.

4-метил-8-оксихинолин синтезирован конденсацией *o*-аминофенола с кротоновым альдегидом при температуре 400–420°C в присутствии катализатора. При этом синтезированы 2- и 4-метил-8-оксихинолины с выходом 74% (в сумме). Схема реакции:



Кротоновый альдегид в результате нуклеофильной атаки к аминогруппе *o*-аминофенола образует имин (шиффовое основание), гидрирование которого приводит к 4-метил-8-изохинолу.

Операционное количество анилина и кротонового альдегида с помощью плунжерных полос через испаритель поступает в верхнюю часть реактора. Реактор представляет собой трубчатый аппарат (17 труб диаметром 50 мм, высотой 1500 мм), обогреваемый топочными газами. Образовавшаяся парогазовая смесь охлаждается в теплообменнике-конденсаторе и накапливается в сборнике. Выделение индивидуальных компонентов осуществляется ректификацией. Чистота 2- и 4-метилхинолинов составляет 97,0–98,0%. Через каждые 75 часов катализатор подвергают регенерации кислородом воздуха при температуре 450–500°C в течение 8 часов.

Таким образом, нами изучены синтезы хинолина и его производных каталитической парофазной гетероциклизацией ароматических аминов с альдегидами и была также разработана технология производства 2- и 4-метилхинолинов из анилина и кротонового альдегида.

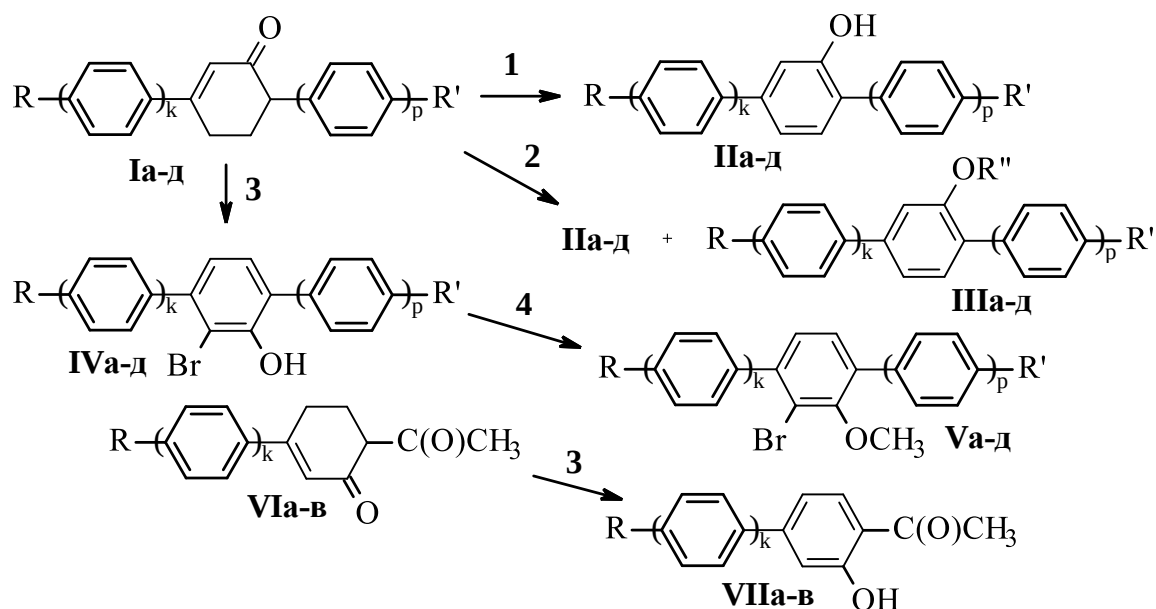
ЛИТЕРАТУРА

1. Yamashkin S. A., Oreshkina E. A. Traditional and modern approaches to the synthesis of quinoline systems by the Skraup and Doebner-Miller methods. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2006. – Vol. 42. No. 6. – P. 701–718.
2. Yao C. et al. One-pot solvent-free synthesis of quinolines by C–H activation/C–C bond formation catalyzed by recyclable iron (III) triflate. *RSC Advances*. 2012. – Vol. 2. No. 9. – P. 3759–3764.

В. С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.,
 Н. М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.,
 С. Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф.,
 А. И. Савельев, ассист. (БГТУ, г. Минск);
 В. И. Лапаник, зав. лаб. (НИИ ПФП БГУ, г. Минск)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ АРОМАТИЗАЦИИ МЕЗОМОРФНЫХ 3,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКС-2-ЕНОНОВ

Из разнообразных методов, используемых для модификации циклогексенонового фрагмента, несомненный интерес представляет ароматизация его, которая протекает при выдерживании подобных соединений при температуре 150–250°C в присутствии палладия на угле и сопровождается образованием соответствующих гидроксипроизводных с выходом 40–50% [1]. Проведенные нами исследования показали [2], что для ароматизации мезоморфных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**Ia-д**) кроме указанного процесса можно также использовать нагревание с серой при температуре 200°C, окисление перманганатом калия, взаимодействие с N-бромсукцинимидом (НБС), иодом или бромом.



$R = H_9C_4O, H_{11}C_5, H_{17}C_8, H_{21}C_{10}$; $\kappa = 1, 2$; $p = 0, 1$; $R' = OCH_3, C_5H_{11}, C_8H_{17}, CH_2CH_2C^*H(CH_3)CH_2CH_2CH=C(CH_3)_2$; $R'' = CH_3, iso-Pr$. 1) Pd/C, 200°C (S, KMnO₄, NBS); 2) I₂, R''OH; 3) Br₂; 4) CH₃I, KOH

Рисунок 1 – Ароматизация мезоморфных
 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов (**Ia-д**)

При этом было установлено, что в процессе реакции циклогексенонов (**Ia-д**) с иодом в спиртовой среде, одновременно с фенолами (**IIa-д**) образуются соответствующие простые эфиры (**IIIa-д**), выход которых зависит от растворителя и составляет 20–25% для метиловых и 5–10% для изопропиловых эфиров, соответственно. Метиловые эфиры **Va-д** были синтезированы встречно прямым алкилированием бромзамещенных фенолов **IVa-д** по Вильямсону.

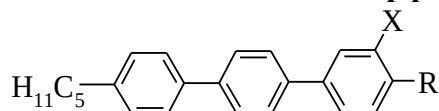
При взаимодействии циклогексенонов (**Ia-д**) с бромом в инертных растворителях (четырёххлористый углерод, диоксан) процесс ароматизации протекает более энергично. Однако, если 3-арил-6-ацетилциклогекс-2-еноны (**VIa-в**) в этих условиях довольно легко превращаются с выходом 70–80% в 4-арил-2-гидроксиацетофеноны (**VIIa-в**) [3], то 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (**Ia-д**) дают смесь продуктов, основную долю которых составляют 6-алкил-3-арил-2-бром-фенолы (**IVa-д**), образующиеся в результате присоединения брома по двойной связи циклогексенового кольца, дегидробромирования и затем окислительной ароматизации соответствующих промежуточных диенов. Проведенные дополнительно исследования показали, что, несмотря на протекание в некоторых случаях побочных процессов, ароматизация 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов под действием брома или иода представляет несомненный практический интерес. Данный метод характеризуется однозначностью и направленностью превращений и открывает перспективу получения широкого ассортимента соответствующих гидроксизамещенных многоядерных аренов (**IVa-д**, **VIIa-в**), а при использовании спиртов в качестве растворителей – простых эфиров. Как показали последующие исследования эти соединения успешно могут быть использованы в дальнейших превращениях с целью получения как жидкокристаллических, так и других практически ценных органических соединений, включая анизотропные люминофоры и красители.

Изучение фазовых переходов синтезированных соединений с использованием поляризационного микроскопа позволило обнаружить, что производные дифенила, как правило, не обладают жидкокристаллическими свойствами. Как следует из данных таблицы 1 у 4"-пентил-3,4-дизамещенных терфенилов наблюдается образование смектических фаз – А, С (ферроэлектрических) фаз, причем у простых эфиров, особенно у оптически активных (хиральных) производных цитронеллола, это происходит при более низкой температуре и в более широком температурном интервале (60–70°C).

В продолжение этих исследований нами дополнительно взаимодействием 4-метокси-4'''-октил-[1,1':4',1'':4'',1'''-кватерфенил]-

2'-олов **IIa,б** с оптически активными алифатическими спиртами в присутствии диэтилазодикарбоксилата и трифенилфосфина (метод Мицунобу [4]) в тетрагидрофуране были получены соответствующие хиральные эфиры (таблица 2) и изучены их мезоморфные свойства. Результаты показали, что эти соединения характеризуются образованием смектических А, С (ферроэлектрической), хиральной нематической фаз в температурном интервале 90–130°C. Более узкий температурный интервал существования мезофаз, свойственный для этих кватерфенилов, по-видимому, обусловлен наличием объемных боковых заместителей, вызывающих ослабление межмолекулярных взаимодействий.

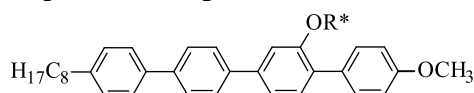
**Таблица 1 – Температуры фазовых переходов
4''-пентил-3,4-дизамещенных терфенилов**



N	X	R	Температуры фазовых переходов, °C						
			Кр		Смф С		Смф А		Иф
a	ОН	C ₈ H ₁₇	•	198	—		•	214	•
б	ОСН ₃	C ₈ H ₁₇	•	79	—		•	112	•
в	ООССН ₃	C ₈ H ₁₇	•	35	—		•	62	•
г	ОСН(СН ₃) ₂	C ₈ H ₁₇	•	43	—		•	47	•
д	ОН	цитр.	•	167	—		•	171	•
е	ОСН ₃	цитр.	•	< 20	•	32	•	73	•

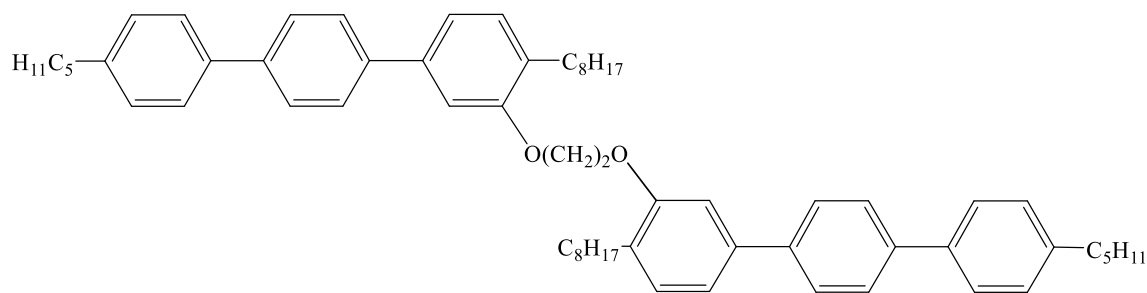
Примечание. цитр. – (–)-CH₂CH₂C*H(CH₃) CH₂CH₂CH=C(CH₃)₂

Таблица 2 – Температуры фазовых переходов замещенных кватерфенилов



N	R*	Температуры фазовых переходов, °C								
		Кр		Смф С		Смф А		Нф		Иф
a	(S) -CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅	•	95,6	-		•	101,3	•	131,4	•
б	(R) -CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃	•	92,7	•	95,5	-		•	95,8	•

Следует добавить, что симметричные эфиры типа соединения **VIII**, образование которых наблюдалось при ароматизации 3-арил-балкил-замещенных циклогексенонов (**Ia-д**) в этиленгликоле несмотря на жесткую стержнеобразную структуру, не проявляют мезоморфных свойств.



Соединение VIII

Т.пл. 177 °С

Таким образом, проведенные исследования показали, что ароматизация мезоморфных 3,6-дизамещенных циклогекс-2-енонов открывает доступ к получению широкого спектра жидкокристаллических полифениленов, включая хиральные, которые обладают разнообразными полезными свойствами и могут найти практическое применение в различных областях науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

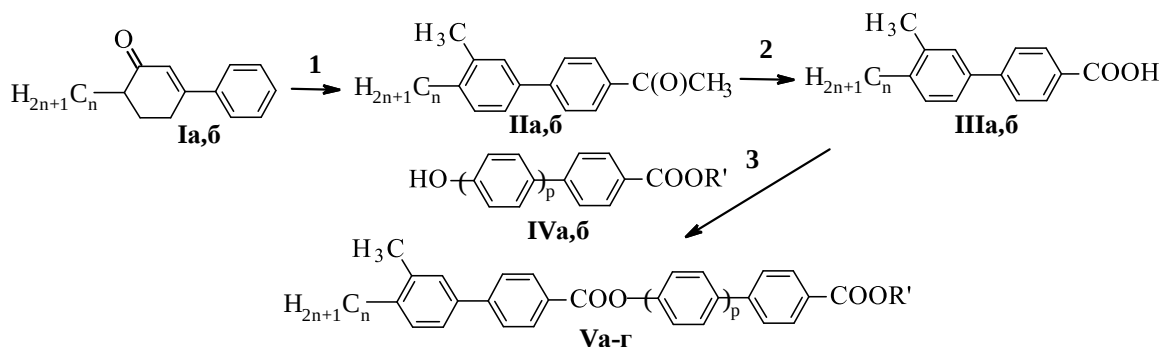
1. Downes A. M., Gill N. S., Lions F. The synthesis of some alkylated cyclihexenones and aromatic compounds // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – Vol.74, No. 18. – P. 3464–3467.
2. Безбородов В. С., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Лапаник В. И. Хиральные мезоморфные соединения: синтез и направления практического использования // Сб. ст. VII Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения – 2024» в 3 т. Минск, 3–5 декабря 2024 г.: в 3 т. [Электронный ресурс]. – Минск: БГТУ, 2024. – Т. 2. – С. 28–33.
3. Bezborodov V. S., Silenko D. V. On mesomorphic properties of some derivatives of 4-(4-substituted phenyl)-2-hydroxyacetophenone // 14 International Liquid Crystal Conference: Abstracts. – Piza, – 1992. – Vol. 1, P. 88.
4. Mitsunobu O. The use of diethyl azodicarboxylate and triphenylphosphine in synthesis and transformation of natural products // Synthesis. – 1981 – Vol. 81. – P. 1–28.

В. С. Безбородов, д-р хим. наук, проф.,
 Н. М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц.,
 С. Г. Михалёнок, канд. хим. наук, зав. каф.,
 А. И. Савельев, ассист. (БГТУ, г. Минск);
 В. И. Лапаник, зав. лаб. (НИИ ПФП БГУ, г. Минск)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХИРАЛЬНЫХ МЕЗОМОРФНЫХ ЭФИРОВ 4'-АЛКИЛ-3'-МЕТИЛ- [1,1'-БИФЕНИЛ]-4-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ранее нами было установлено, что хиральные мезоморфные 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны и их производные образуют смектическую С (ферроэлектрическую) фазу при низкой температуре и в широком температурном интервале [1, 2]. В продолжение этих исследований, с целью получения новых перспективных мезоморфных сегнетоэлектрических материалов, предназначенных для применения в электрооптических устройствах отображения информации, нами были синтезированы новые оптически активные ариловые эфиры 4'-алкил-3'-метил-[1,1'-бифенил]-4-карбоновых кислот (**Va-г**), исследованы их мезоморфные свойства, а также физические и электрооптические свойства композиций на их основе.

Эфиры (**Va-г**) синтезировали взаимодействием 4'-алкил-3'-метил-[1,1'-бифенил]-4-карбоновых кислот (**IIa,б**) с соответствующими хиральными 4-замещенными фенолами (**IVa,б**) в присутствии дициклогексилкарбодиимида (ДЦГКД) и 4-диметиламинопиридина или взаимодействием соответствующих хлорангидридов кислот с фенолами в присутствии пиридина. Для получения кислот (**IIa,б**) использовали галоформное расщепление 4'-алкил-3'-метил-4-ацетил-[1,1'-бифенилов] (**IIa,б**), полученных из соответствующих 3-фенил-6-алкилциклогекс-2-енов (рисунок 1).



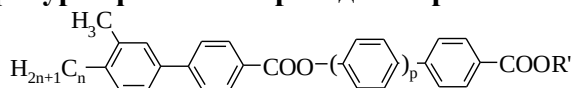
$n = 5, 10$; $p = 0$ or 1 ; $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}^*(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_{13}$

1. а. CH_3MgJ ; б. J_2 , isoPrOH ; в. CH_3COCl , AlCl_3 ; 2. NaOBr . 3. а. SOCl_2 ; б. Py

Рисунок 1 – Синтез хиральных эфиров (**Va-г**)

Результаты исследования фазовых переходов сложных эфиров (**Va-г**) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Температуры фазовых переходов хиральных эфиров (**Va-г**)



N	n	p	R'	Температуры фазовых переходов, °C								
				Kp		SmC		SmA		N		I
Va	5	0	CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅ -(S)	•	27	•	66	•	80	•	88	•
Vб	10	0	CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃ -(R)	•		—		—		—	34	•
Vв	10	1	CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅ -(S)	•	68	•	129	•	195	•	200	•
Vг	10	1	CH(CH ₃)C ₆ H ₁₃ -(R)	•	44	•	107	•		—	140	•

Как следует из полученных данных, эфиры (**Va, в, г**) являются сильно смектогенными соединениями, образующими смектические А и С (ферроэлектрическую) фазы при низкой температуре и в широком температурном интервале. Отсутствие жидкокристаллических свойств у эфира (**Vб**), по-видимому, обусловлено стерическим эффектом объемного 2-октильного заместителя, приводящим к ослаблению межмолекулярных взаимодействий.

Исследования электрооптических свойств эфиров (**Va-г**) показали, что по сравнению с другими продуктами модификации они характеризуются рядом преимуществ [1, 2]. Спонтанная поляризация и угол наклона молекул в слоях этих соединений не столь велики и колеблются от 80 до 140 нКсм⁻², 20° до 36° в зависимости от химического строения соединений (таблица 2). Однако было обнаружено, что введение метильной группы в положение 3' бифенильной системы эфиров (**Va-г**) позволяет существенно снизить температуру перехода из кристаллической фазы к смектической С-фазе, а также увеличить спонтанную поляризацию без существенного изменения других параметров. Учитывая это, а также то, что эфиры (**Vв, г**) характеризуются высоким значением оптической анизотропии (Δn), нами были разработаны ферроэлектрические смеси **1–5**, перспективные для создания электрооптических устройств отображения информации с высоким быстродействием, а именно, малыми временами переориентации молекул под действием прикладываемого электрического поля.

Детальные исследования электрооптических свойств приготовленных смесей **1–5** и полученные данные показали, что при использовании различного процентного содержания компонентов могут быть получены смеси с широким температурным интервалом

существования Смф С <20 – +83°C, величиной спонтанной поляризации от 30 до 170 нКл/см², углом наклона молекул от 20° до 40°, шагом спирали (>0,2 мкм) и значением оптической анизотропии (0,3~0,4).

Таблица 2 – Физико-химические параметры ферроэлектрических смесей

Смесь	Температурный интервал Смф С (°C)	Спонтанная поляризация (нКл/см ²)	Угол наклона	Оптическая анизотропия (Δn)
1	20< – +69	173	35,8	0.245
2	20< – +85	55	31,5	0.335
3	20< – +72	147	29,2	0.335
4	~20 – +73	75	36,9	0.335
5	20< – +83	82	30,2	0.34

Эти результаты показывают, что химическое строение молекул ЖК, их процентное соотношение в композициях существенно влияют на оптимальные параметры, что оптически активные ариловые эфиры 4'-алкил-3'-метил-[1,1'-бифенил]-4-карбоновых кислот (**Va-г**) и аналогичные им ЖК соединения, включая хиральные мезоморфные 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны, представляют несомненный интерес для специалистов, занимающихся разработкой ЖК материалов для разнообразных электрооптических устройств отображения информации с широким спектром применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безбородов В. С., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Лапаник В. И. Хиральные мезоморфные соединения: синтез и направления практического использования // Сб. ст. VII Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения – 2024» в 3 т. Минск, 3–5 декабря 2024 г.: в 3 т. [Электронный ресурс]. – Минск: БГТУ, 2024. – Т. 2. – С. 28–33.
2. Bezborodov V. S., Lapanik V. I., Sasnovski G. M., Haase W. Chiral liquid crystalline 3,6-disubstituted cyclohex-2-enones, their derivatives and FLC compositions based upon them // Liquid Crystals. – 2005. – Vol. 32, № 7. – P. 889–900.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ «СЭНДВИЧ»-КОНСТРУКЦИЙ В ИЗГИБАЕМЫХ ПАНЕЛЯХ

Один из способов повышения эффективности использования ряда изделий – снижение их массы их составных частей с сохранением требуемых эксплуатационных характеристик.

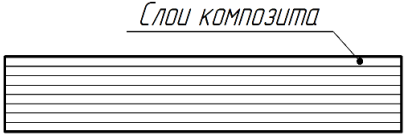
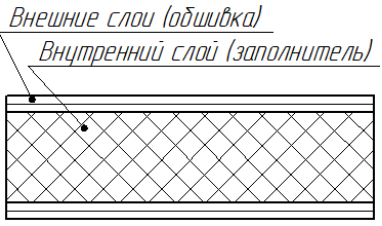
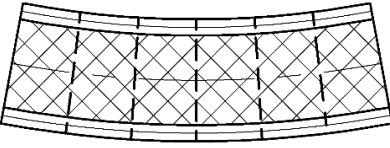
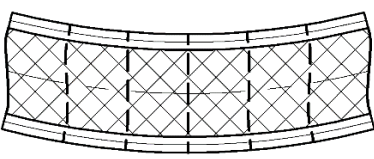
В работе рассматриваются панели, подверженных при эксплуатации изгибу, а, следовательно, основные требования к ним – обеспечение условий прочности и жесткости при изгибе. В этой связи естественно стремление использовать для таких панелей материалы с высокой удельной жесткостью и прочностью (здесь под удельными характеристиками подразумевается отношение соответственно модулей упругости или опасных напряжений к объемной или поверхностной плотности материала). Достигается это, например, применением полимерных волокнистых композиционных материалов, чаще – слоистой структуры. Также известно, что для изгибаемых плоских или оболочковых элементов конструкций ввиду характера распределения напряжений по их толщине (на противоположных поверхностях – максимальные растягивающие и сжимающие напряжения, в срединной (обычно) плоскости – напряжения равны нулю) не всегда целесообразно применять однородный по толщине (сплошной) композит. Поэтому часть слоев волокнистого композиционного материала из срединной части заменяют, например, заполнителем (вспененные, сотовые материалы, волокнистые нетканые полимерные материалы и т.п.) со значительно меньшей плотностью, получая таким образом «сэндвич»-конструкцию (СК). Необходимо отметить, что толщина панели при этом может несколько увеличиться.

Цель работы – сформировать методику оценки эффективности применения «сэндвич»-конструкции для снижения массы изгибаемых панелей вместо панелей из сплошного композита.

Заполнитель обеспечивает совместную работу наружных слоев и препятствует их местной потере устойчивости. При этом поведение при изгибе СК и сплошного композита отличаются (см. таблицу) [1].

Одним из критериев работоспособности панелей из СК выступает соблюдение условий жесткости при изгибе, т. е. жесткость панели из сплошного композита и из СК должны быть равными.

Таблица – Деформированное состояние слоистых композитных панелей различной структуры

Состояние	Сплошной композит	«Сэндвич»-конструкция
До деформирования		
После деформирования (изгиб)	 Поперечные сечения остаются плоскими	С жестким заполнителем  Поперечные сечения остаются плоскими
		С податливым заполнителем  Происходит депланация поперечных сечений

В данном случае оценку эффективности применения СК для снижения массы изгибаемых панелей из сплошного композита целесообразно производить по относительной разности ($\gamma\%$) поверхностных плотностей (отношение массы панели к площади ее поверхности) для образцов из СК ($\gamma_{СК}$) и сплошного слоистого композита ($\gamma_{КМ}$), составленного из материала для внешних слоев СК и который по жесткости был бы эквивалентен СК:

$$\gamma_{\%} = \frac{\gamma_{КМ} - \gamma_{СК}}{\gamma_{КМ}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Для проведения исследований изготовили образцы СК: внешние слои – на основе термореактивного матричного полимера и стеклянных тканей с поверхностной плотностью от 110 до 280 г/м² (уложены по одному или по два слоя); заполнитель – пористый полимерный волокнистый материал толщиной 1,5 мм.

Значения поверхностных плотностей зависят как от поверхностных плотностей компонентов СК (волокнуистого наполнителя и заполнителя) в исходном состоянии, так и от технологии совмещения компонентов.

В связи с этим поверхностную плотность СК $\gamma_{СК}$ для каждой комбинации компонентов определяли экспериментальным путем.

Определяли также экспериментальным путем модуль упругости внешних слоев.

Для оценки жесткости при изгибе будем применять расчеты для сплошного композита и испытывать образцы СК по трехточечной схеме нагружения.

Жесткость при трехточечном изгибе для СК можно также определить расчетным путем по экспериментально определенным характеристикам: отдельно для внешних слоев и внутреннего слоя-заполнителя. Однако, суть этих экспериментов так же сводится к испытаниям на изгиб СК.

Итак, жесткость при трехточечном изгибе для «сэндвич»-конструкции, вычисляемая по результатам испытания по трехточечной схеме нагружения:

$$D_{СК} = \frac{F \cdot L^3}{48 \cdot f}, \quad (2)$$

где F – прикладываемое усилие; L – расстояние между опорами; f – прогиб.

Для сплошного композита жесткость при изгибе вычисляется как произведение модуля упругости E_{KM} на осевой момент инерции сечения $I_{KM} = b \cdot h_{KM}^3 / 12$, тогда:

$$D_{KM} = E_{KM} \cdot b \cdot h_{KM}^3 / 12. \quad (3)$$

Выразив из (3) значение толщины сплошного композита h_{KM} и, приравняв обе жесткости по формулам (2) и (3), получим:

$$h_{KM} = \sqrt[3]{\frac{12 \cdot D_{СК}}{E_{KM} \cdot b}} \quad (4)$$

Определяем количество слоев для набора h_{KM} , зная путем измерения толщину одного слоя композита h_{KM}^1 , применяемого как для внешних слоев (обшивок) СК, так и для составления сплошного композита:

$$n_{KM} = h_{KM} / h_{KM}^1 \quad (5)$$

При необходимости, округляем полученное значение n_{KM} до

ближайшего большего целого числа и получаем уточненное значение количества слоев $n_{\text{км}}^y$, затем производим уточненный расчет толщины сплошного слоистого композита:

$$h_{\text{км}}^y = n_{\text{км}}^y \cdot h_{\text{км}}^1 \quad (6)$$

Поверхностную плотность сплошного композита $\gamma_{\text{км}}$ возможно определить по требуемому количеству слоев $n_{\text{км}}^y$ и поверхностной плотности для одного слоя композита $\gamma_{\text{км}}^1$, определенной в свою очередь также путем соответствующих измерений:

$$\gamma_{\text{км}} = n_{\text{км}}^y \cdot \gamma_{\text{км}}^1 \quad (7)$$

Итак, получив все исходные данные, вычисляем по формуле (1) искомое относительное изменение поверхностной плотности $\gamma\%$.

По результатам исследований получили следующие граничные значения для относительного изменения (снижения) поверхностной плотности в результате применения СК вместо сплошного композита при использовании для сплошного композита и внешних слоев СК ткани с поверхностной плотностью:

- 280 г/м² (по два слоя с каждой стороны в СК) – до 30%;
- 110 г/м² по одному слою с каждой стороны в СК – до 130%.

Естественно, на полученные результаты влияют два основных фактора: структура материалов (компонентный состав, их соотношения) и метод получения как СК, так и сплошного композита, поэтому результаты применимы только к экспериментальным образцам, полученным в лабораторных условиях.

На предприятиях по производству изделий из полимерных волокнистых композитов часто относительно ограниченный ассортимент тканей, компонентов для матричных композиций и заполнителей, а также парк технологического оборудования для получения как сплошного композита, так и СК. Поэтому проведение комплекса исследований различных комбинаций компонентов для СК позволит создать на предприятии собственную базу для оперативного обоснованного выбора между сплошными композитами и СК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А. Я., Бородин М. Я., Павлов В. В. Конструкции с заполнителями из пенопластов – Москва, 1962. – 186 с.

К. Б. Вернигоров, канд. хим. наук, ген. дир.,
(ООО «СИБУР ПолиЛаб» г. Москва, Российская Федерация);
С. А. Ефремов, д-р хим. наук, зам. дир.,
С. В. Нечипуренко, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.
(КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан);
А. В. Касперович, канд. техн. наук, зав. каф.,
В. В. Боброва, канд. техн. наук, науч. сотр. (БГТУ, г. Минск);
В. В. Бушков, дир. РиИНТ, С. В. Тутов дир. НИОКРиИ
(ООО «СИБУР», г. Москва, Российская Федерация);
С. Н. Русанова, д-р хим. наук, доц.,
Ю. М. Казаков, д-р техн. наук, ректор,
О. В. Стоянов, д-р техн. наук, зав. каф.
(ФГБОУ ВО КНИТУ, г. Казань, Российская Федерация)

АДГЕЗИОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И КОМПЛЕКСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Адгезионные композиции на основе полиолефинов в настоящее время нашли широкое применение в качестве клеевого слоя для защитных антикоррозионных полиэтиленовых и полипропиленовых покрытий магистральных трубопроводов. Это связано с низкой адгезией используемых полимеров к стали (двухслойные покрытия) и эпоксидной грунтовке (трехслойные покрытия). При этом к клеевым слоям предъявляются определенные требования по деформационно-прочностным характеристикам материала, так как от них во многом зависят показатели адгезионной прочности. Введение наполнителей благоприятно сказывается на прочности композитов, но приводит к снижению относительного удлинения при разрыве. Кроме того, известно, что введение наполнителей, способных сорбировать низкомолекулярные продукты термоокисления полимера позволяеткратно увеличить адгезии полиолефинов к стали. Следует отметить, что помимо улучшения эксплуатационных показателей полимерных композитов, основной задачей использования дисперсных наполнителей является снижение стоимости материала, за счет более низкой цены наполнителя по сравнению с ценой полимерной матрицы.

В настоящее время в поле зрения исследователей попали новые недорогие наполнители, представляющие собой комплексные системы, состоящие преимущественно из углерода и двуокиси кремния, с незначительным содержанием других оксидов. Углерод-минеральный наполнитель (УМН) является побочным продуктом добычи углистых сланцев, углерод-кремниевый наполнитель (УКН) – это карбонизиро-

ванная рисовая шелуха [1, 2]. Химический состав УКН является постоянным для региона и сортов выращиваемого риса. Уже имеется ряд публикаций в которых отмечено успешное применение УКН для улучшения эксплуатационных характеристик различных резин, в том числе и на основе смесей различных каучуков [3–6]. Поэтому нами было исследовано влияние комплексных наполнителей, получаемых из природного сырья, на адгезионные свойства некоторых полиолефинов (рисунок).

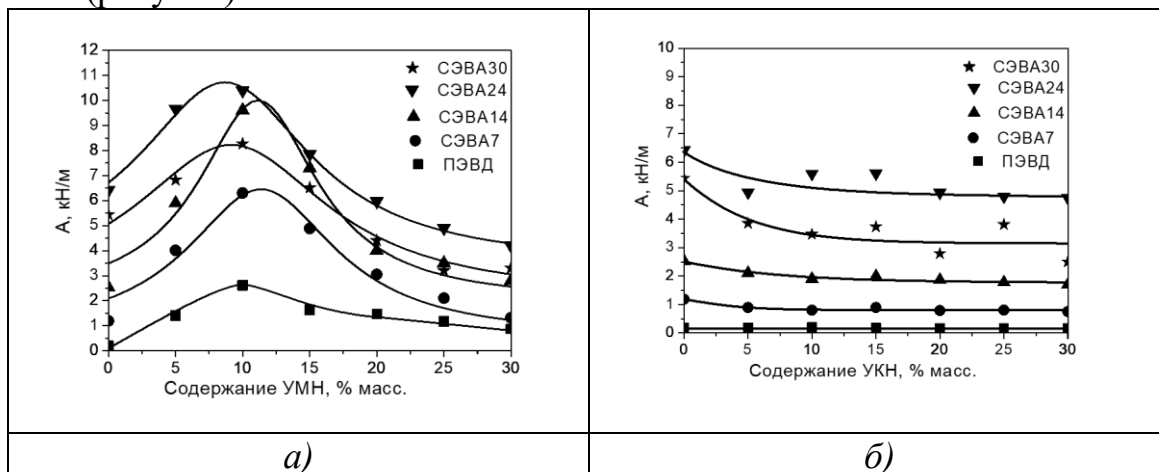


Рисунок – Влияние концентрации наполнителя на прочность адгезионного контакта полиолефин-сталь Ст3: а) наполнитель УМН; б) наполнитель УКН

Из литературы известно [7], что тальк, введенный в количестве 10% масс. в этиленовые сополимеры и их смеси, позволяет значительно увеличить адгезионную прочность к стали Ст3. Оценка деформационных характеристик наполненных тальком сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА), отличающихся содержанием сложноэфирных групп, показала, что с увеличением количества винилацетатных групп в СЭВА происходит смещение максимальной концентрации наполнителя, при котором относительное удлинение при разрыве сохраняется на высоком уровне до 15% масс. Для сополимеров, наполненных углерод-минеральным наполнителем, были получены аналогичные результаты. Это позволило предположить, что использование УМН, также позволит улучшить адгезионные характеристики наполненного полимера. Введение же в полимеры УКМ, привело к постоянному монотонному снижению эластичности материала, что, несомненно, должно ухудшать адгезионные способности композита. При этом для всех исследованных композитов, вне зависимости от вида наполнителя, происходит незначительное улучшение прочностных характеристик.

Высказанные нами предположения подтвердили исследования прочности адгезионного соединения наполненных композиций со ста-

лью Ст3. Таким образом, комплексный углерод-минеральный наполнитель природного происхождения представляет несомненный интерес в качестве адгезионно-активного. При этом обладая значительно меньшей себестоимостью, он является перспективным и с экономической точки зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций / В. В. Боброва, Н. Р. Прокопчук, С. А. Ефремов, С. В. Нечипуренко // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2022. – № 1 (253). – С. 89–95.
2. Углерод-минеральный наполнитель для эластомерных композиций / А. В. Касперович, В. В. Боброва, А. А. Кадыко, С. А. Ефремов, С. В. Нечипуренко // Технология органических веществ: материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск: БГТУ, 2023. – С. 146–149.
3. Эластомерные композиции, наполненные продуктом переработки риса / В. В. Боброва, Н. Р. Прокопчук, С. А. Ефремов, С. В. Нечипуренко, О. В. Стоянов // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 2. – С. 60–63.
4. Свойства эластомерных композиций, наполненных углерод-кремнистым композитом / В. В. Боброва, Н. Р. Прокопчук, С. А. Ефремов, С. В. Нечипуренко // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2022. – № 2 (259). – С. 156–164.
5. Применение углерод-кремнистого наполнителя в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков / В. В. Боброва, Н. Р. Прокопчук, С. А. Ефремов, С. В. Нечипуренко // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2023. – № 1 (265). – С. 95–103.
6. Влияние наполнителя на основе продуктов переработки риса на долю связанного полимера в эластомерных композициях / В. В. Боброва, Н. Р. Прокопчук, С. А. Ефремов, С. В. Нечипуренко, О. В. Стоянов // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 3. – С. 50–52.
7. Адгезионные, физико-механические и защитные свойства смеси полиэтилен-сополимер этилена с винилацетатом в присутствии недефектных наполнителей / Л. Я. Малерс, А. Ю. Вапкалис, А. Я. Янсонс // В кн.: Модификация полимерных материалов. – Рига, 1989. – С. 4–13.

Ж. С. Шашок, д-р техн. наук, проф.,
К. В. Вишнеvский, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);
Shun Wang, PhD, Prof., Huile Jin, PhD, Prof.,
Jun Li. PhD, Prof. (Wenzhou University, г. Вэньчжоу, КНР)

ПРИМЕНЕНИЕ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

В последние годы изделия на основе силоксанового каучука все шире применяются в различных отраслях промышленности, в медицине, в быту и других. Увеличение использования полисилоксанов связано с их особыми техническими и химическими свойствами: сохранение работоспособности в широком интервале температур, высокие диэлектрические свойства, стойкость к действию различных растворителей, инертность к различным средам. Однако, у резин на основе силоксановых каучуков присутствуют и недостатки, такие как низкие механические свойства ненаполненных композиций и высокая стоимость самого каучука.

Для снижения стоимости композиций и повышения их физико-механических характеристик широко используются наполнители, которые могут быть разделены на полуусиливающие и усиливающие. К первым относятся кварцевая мука, карбонат кальция, сульфат бария, силикат магния, каолин и др. В качестве усиливающего наполнителя может использоваться коллоидная кремнекислота, полученная пиро-генным способом.

Перспективным способом удешевления смесей и использования отходов является вторичная переработка как отходов производства, так и отработанных резиновых технических изделий из силиконов. В настоящее время европейские компании уже ведут активные разработки в данном направлении. Введение измельченного вулканизата повторно в эластомерные композиции уже находится на уровне 65–70% [1]. Подобные композиции находят применение в изделиях, полученных экструзией, хорошо работают в изделиях со стенками более 3 мм.

Целью данной работы было определить оптимальное содержание измельченного вулканизата на основе силоксанового каучука в составе двухкомпонентных полисилоксановых эластомерных композиций для получения резин с удовлетворительным комплексом упруго-прочностных свойств.

В состав промышленно используемой композиции, которая

применяется для изготовления крупногабаритных форм наливным методом, вводилось дополнительное количество измельченного вулканизата с размером частиц 0,5–1 мм. Размер фракции был выбран с учетом назначения изделия и способа его производства. Дробленая крошка вводилась в количестве 10, 20, 30 и 40 мас. %. Для приготовления готовых композиций использовалось несколько способов, выбор которых был обусловлен производственными факторами и наличием оборудования. Так, использовалось два вида механических мешалок: в первом случае использовалась бетономешалка с принудительным типом действия (механическая), во втором ручной строительный дрель-миксер с одной насадкой (ручная) (таблица).

Для оценки влияния дробленой крошки на свойства готовых композиций были определены относительное удлинение при разрыве и условная прочность при растяжении (рисунки 1 и 2).

Таблица – Содержание дополнительно введенного измельченного вулканизата и способ изготовления композиций

Образец	Содержание крошки, % мас.	Способ изготовления композиции
1	Без добавления крошки	ручная
2р	10%	ручная
3р	20%	ручная
4м	20%	мешалка
5р	30%	ручная
6м	30%	мешалка
7м	40%	мешалка

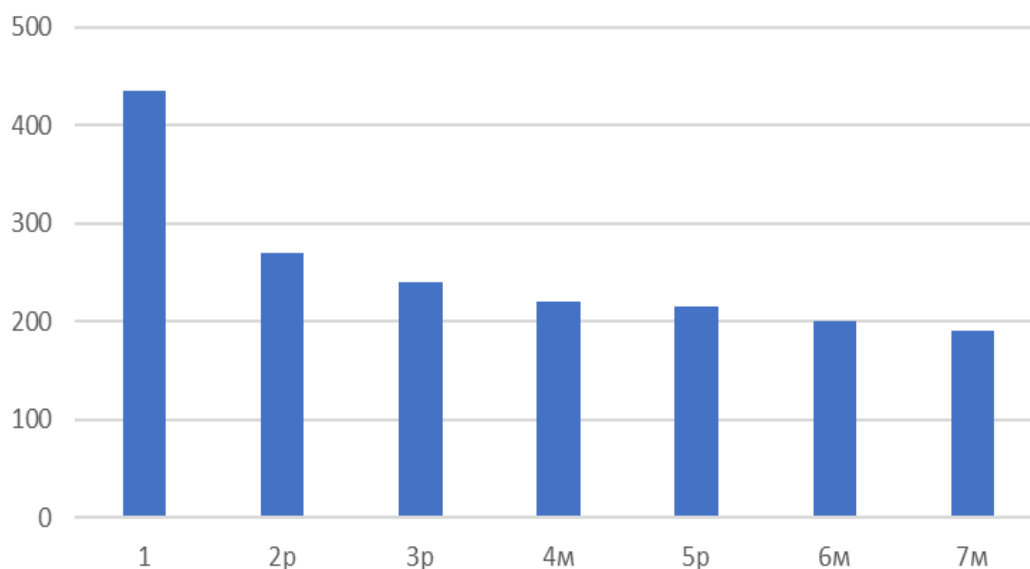


Рисунок 1 – Относительное удлинение при разрыве исследуемых резин

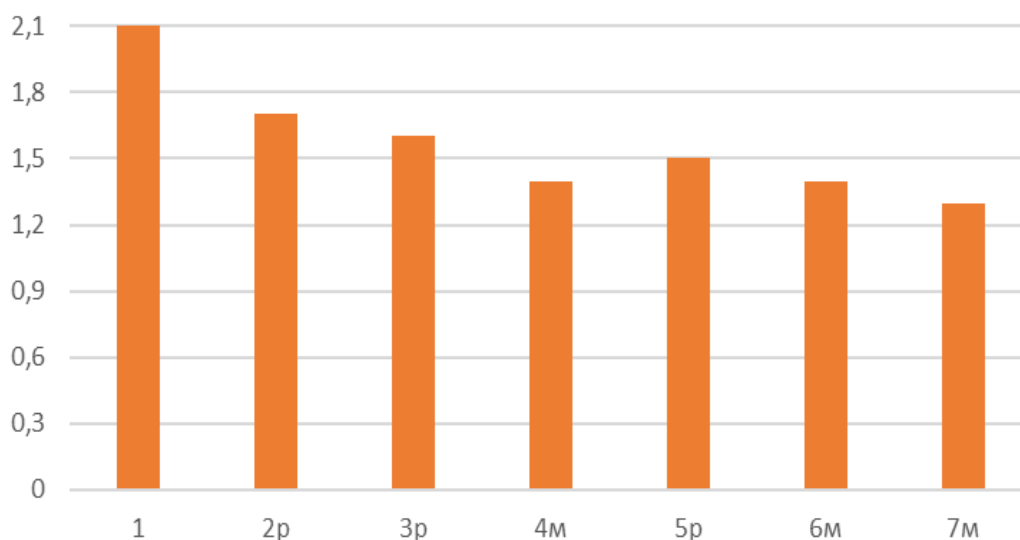


Рисунок 2 – Условная прочность при растяжении исследуемых резин

Проведенные испытания показали, что, как и ожидалось, введение измельченной крошки с достаточно крупной фракцией приводит к снижению (почти на 40%) относительного удлинения при разрыве даже при введении 10 % мас.

При этом дальнейшее повышение содержания дробленого вулканизата незначительно оказывает влияние на данный показатель. Аналогичная зависимость установлена и для показателя условной прочности при растяжении резин. При этом исследования показали, что наилучшими показателями упруго-прочностных свойств характеризуются резины, получение которых осуществлялось при использовании ручного дрель-миксера.

Таким образом, введение не модифицированной измельченной крошки в состав композиций на основе полисилоксанового каучука приводит к снижению ее упруго-прочностных показателей. Однако, при этом следует учитывать требования потребителя к композиции. Полученные результаты позволили подтвердить возможность вторичного использования резин на основе полисилоксанового каучука в виде измельченной крошки в дозировках до 30% мас. При этом, для сохранения удовлетворительного качества поверхности готовых изделий необходимо делать тонкий слой из чистого первичного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. НЛС Силикон (NLS) Переработка облоя в силиконовых изделиях [Электронный ресурс] <https://nls-company.ru/novosti/pererabotka-obloya-v-silikonovykh-izdeliyakh/?gclid=1002687477.1738242354&mcid=undefined&adr=51.158.176.12&rid=undefined> (дата обращения: 27.01.2025).

Е. В. Асташкевич, магистрант,
Л. А. Ленартович, канд. техн. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНТИФОГОВ НА ЗАПОТЕВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК

В настоящее время в связи со сложностями в логистике поставок сырья в РБ встают проблемы в выборе добавок для производства полимерных многослойных пленок. В прошлые года часто использовали добавки импортного производства. Однако, многие производители, с которыми предприятия РБ работали долгое время, сейчас не поставляют свою продукцию на рынок. Поэтому, возникает необходимость в поиске альтернативной замены без ухудшения качества продукта.

В качестве упаковочного материала для пищевой продукции все чаще используют многослойные полимерные пленки, которые состоят из 3-9 тонких слоев различных полимеров, объединяя в себе преимущества этих материалов при сохранении малой толщины конечной пленки. За счет использования разных материалов, можно повысить деформационно-прочностные свойства, изменить проницаемость к различным газам (кислороду воздуха, углекислому газу), а также водяному пару, оптические свойства, антибактериальные, устойчивость к запотеванию.

Для пленок, используемых для упаковки продуктов питания в лотках с внешним закрытием пленкой (это сырная, мясная нарезка, овощи, зелень, а также охлажденная мясная продукция), большое значение приобретает внешний вид продукта, вернее сохранение презентабельного внешнего вида и возможности рассмотреть через слой пленки состояние продукта. Одним из нежелательных явлений, снижающих покупательскую способность товаров, является появление на поверхности пленки конденсата в виде капель влаги, которые снижают ее прозрачность.

Для их ликвидации в пленку вводят специальные добавки – антифог, которые мигрируют на поверхность пленки, изменяют коэффициент поверхностного натяжения, делая пленку гидрофильной и заставляя влагу растекаться тонким слоем по поверхности пленки в тонкий слой.

Данная работа направлена на решение важной производственной задачи, целью которой является поиск минимальной концентрации добавки, обеспечивающей требуемые характеристики пленки, а именно, обеспечение устойчивости к запотеванию.

Существует два основных способа испытания антифогов для пищевых продуктов – на «горячее» и «холодное отпотевание».

Тест на «холодное отпотевание» состоит в том, что в лоток для упаковки продуктов наливается вода, затем он запаивается исследуемой пленкой и помещается в горячую воду температурой 60°C. Через определенные промежутки времени наблюдают за образованием на поверхности пленки капель влаги, их количеством, размером и т.п. В зависимости от этого в соответствии с таблицей присваивается определенный класс в баллах.

Таблица – Классификация выхода антифогов

Описание	Характеристика	Класс, балл	Примечание
Непрозрачный слой мелких капель	Очень плохо	A=1	Нулевая видимость, плохое светопропускание
Непрозрачный или прозрачный слой больших капель	Плохо	B=3	Нулевая видимость, плохое светопропускание
Сплошной слой больших прозрачных капель	Плохо	C=5	Плохая видимость, эффект линзы, каплепадение
Произвольно разбросанные крупные прозрачные капли	Хорошо	D=7	Прерывистая водяная пленка
Прозрачная пленка без видимой воды	Очень хорошо	E=9	Совершенно прозрачно

В тесте на «холодное отпотевание» последовательность действия та же, но лоток с водой помещают в холодильник при 4°C.

Использование этих двух методов с разными температурами обусловлено необходимостью имитации процессов испарения влаги, ее конденсации и смачивания поверхности пленки подобно реальным процессам, происходящим при упаковке продуктов питания, когда внутри лотка могут помещаться как охлажденные продукты, так и еще теплые.

После начала экспозиции запаянные лотки проверяют через определенные промежутки времени – 30 мин, 1 ч, 2 ч, 3 ч и до 6 ч. Если после 6 ч не произошел выход антифогов на поверхность пленки, то она считается непригодной.

В данной работе исследовали многослойные пленки, полученные на промышленной 9-слойной выдувной экструзионной линии

HOSOKAWA ALPINE (Германия) с использованием антифога 1000170-E AF PE MB производства фирмы Ampacet (США).

Добавку вводили в два последних слоя: 8-й и 9-й. Изменяли концентрацию добавки в 9-м слое, непосредственно контактирующем со средой лотка, и определяли эффективность действия антифога. Концентрацию добавки изменяли в интервале от 9 до 16 мас. %. При концентрациях 9 и 10% пленка соответствует 5-ти баллам, т.е. на поверхности образуется сплошной слой мелких капель, из-за чего очень трудно разглядеть содержимое лотка. При увеличении содержания антифога до 11% устойчивость к запотеванию составляет 3 балла после 30 мин и 5 баллов после 6 ч (рисунок 1, а), что не соответствует требованиям к образцам. При 14%-й концентрации наблюдается полное исчезновение капель на поверхности пленки через 30 мин, что соответствует 9 баллам (рисунок 1, б).



Рисунок 1 – Определение устойчивости к запотеванию:
а) 5 баллов – 1 тип через 6 ч экспозиции; б) 9 баллов – 2 тип

Дальнейшее увеличение концентрации до 16% не является целесообразным. В этом случае пленка также соответствует 9-ти баллам, однако, возможно возникновение дефектов в виде расслоения пленки между 8-м и 9-м слоями.

Таким образом, наилучшие результаты по устойчивости к запотеванию показали образцы многослойной пленки, содержащие антифога в концентрации 14 мас. %. В дальнейшем исследования будут проводиться и для других антифогов с целью снижения себестоимости и повышения устойчивости пленочных материалов к запотеванию.

А. В. Искрицкая, магистрант,
О. М. Касперович, канд. техн. наук, доц.,
А. Ф. Петрушеня, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Полимерные материалы играют важную роль в современном производстве, однако «чистые» полимеры исчерпали свои возможности, а научно-технический прогресс требует материалов с новыми свойствами. Для расширения ассортимента и достижения требуемых характеристик часто требуется модификация крупнотоннажно-выпускаемых полимеров. Одним из наиболее эффективных способов изменения или регулирования свойств полимеров является использование наполнителей.

Введение дисперсных наполнителей в полимеры приводит к ряду преимуществ, таких как улучшение механических свойств, термостойкости и других характеристик материалов. Наполнители могут повысить прочность, жесткость и ударную вязкость. Эти преимущества делают композиционные материалы на основе дисперсных наполнителей широко используемыми в различных отраслях, включая автомобильную, строительную, упаковочную и электротехническую промышленности.

В данной работе в качестве наполнителя использовалась бентонитовая глина. Многочисленными исследованиями и мировой практикой установлено, что наилучшими технологическими свойствами обладают натриевые (щелочные) или истинные бентонитовые глины, на 70 % и более состоящие из монтмориillonита. Заметно худшими свойствами характеризуются так называемые суббентонитовые (бентонитоподобные) глины щелочно-земельного типа, содержание монтмориillonита в которых значительно менее 70 %, а доля различного рода примесей возрастает. Улучшение свойств такого рода глин достигается модификацией различными реагентами. Кроме того, модификация может изменять физико-химические свойства бентонита, такие как размер частиц, форма и поверхностная энергия, что позволяет достичь требуемых характеристик композита [1].

Поскольку введение дисперсных наполнителей в полимер как правило приводит к значительному повышению вязкости, то с целью облегчения распределения наполнителя в полимерной матрице, уменьшения вязкости расплава, упрощения переработки полученного материала является целесообразным использование пластифициру-

щей добавки. В качестве такой низкомолекулярной добавки был выбран полиэтиленовый воск.

Процесс получения композиций состоял из нескольких стадий. После подготовительных операций бентонитовая глина была модифицирована. В качестве модификатора использовалась соль аммония – цетилпиридиния бромид. На основе полученной бентонитовой глины и полиэтиленового воска ПВ-200 был получен суперконцентрат с содержанием БГМ 30 масс. %. Затем были изготовлены образцы на основе полиэтилена марки ПЭ 10303-03 с содержанием глины в композите 0,25; 0,5; 1,0 и 1,5 масс. % для последующих испытаний.

Определение деформационно-прочностных характеристик проводилось согласно методике по ГОСТ 11262–2017 при скорости растяжения 100 мм/мин на разрывной машине Alpha Technologies [2], что позволило произвести оценку эффективности введения силикатов в полиэтиленовую матрицу.

Также известно, что с увеличением концентрации наполнителя, вязкость термопластичного материала значительно увеличивается, что затрудняет выбор метода переработки таких композиций. Поэтому в ходе данной работы был определен показатель текучести расплава с помощью экструзионного пластометра XNR-400 в соответствии с ГОСТ 11645–2021 [3]. Испытания проводились при температуре 190°C с использованием груза массой 2,16 кг, чтобы оценить перерабатываемость разработанных композиций.

Деформационно-прочностные характеристики исходного материала и композиций полиэтилена, модифицированного бентонитовой глиной, при введении суперконцентрата с полиэтиленовым воском представлены в таблице.

При введении модифицированной глины в полиэтилен в количествах от 0,25 до 1,5 масс. % произошло незначительное увеличение прочности при разрыве без резкого уменьшения относительного удлинения. Модуль упругости так же незначительно вырос. Это согласуется с общими представлениями о введении дисперсных наполнителей в полимерную матрицу.

Видно, что при увеличении содержания наполнителя для всех композиций увеличивается предел текучести при растяжении, и снижается деформация, следовательно материал может выдерживать большие нагрузки без развития высокоэластических деформаций.

Касаемо показателя текучести расплава, в данном случае воздействие наполнителя с высокой удельной поверхностью нивелировалось введением в состав композиции полиэтиленового воска, который является пластифицирующей добавкой. Поэтому ПТР значительно не изме-

няется при введении суперконцентрата бентонитовой глины и материалы могут быть переработаны с помощью стандартных технологий переработки пластмасс в изделия, связанных со шнековой пластикацией.

**Таблица - Деформационно-прочностные свойства композиций
полиэтилена, наполненных модифицированной бентонитовой глиной в со-
ставе полиэтиленового воска**

Композиция	Предел текучести, МПа	Деформация при пределе текучести, %	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа
Исходный полимер					
Исходный полиэтилен	9,8	510,0	13,7	600,0	201,3
Композиции с БГ_М и ПВ					
БГ _М 0,25 масс. %	10,11	408,1	14,1	501,09	215,5
БГ _М 0,5 масс. %	10,83	400,0	14,8	523,44	198,7
БГ _М 1,0 масс. %	10,85	275,11	14,2	481,88	204,5
БГ _М 1,5 масс. %	10,21	230,15	13,7	405,79	209,25

Также при максимальном проценте ввода бентонита снижение ПТР составило всего 10,3%. В данном случае воздействие наполнителя с высокой удельной поверхностью нивелировалось введением его в состав полиэтиленового воска, который является пластифицирующей добавкой, поэтому ПТР значительно не изменяется.

Таким образом, результаты исследования показывают, что модификация глины незначительно влияет на прочностные свойства материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модифицированные глины как сорбенты, катализаторы, носители активных каталитических фаз / А. С. Панасюгин, А. Р. Цыганов, Н. П. Машерова. – Минск: БГТУ, 2022. – 198 с.
2. Пластмассы. Метод испытания на растяжение: ГОСТ 11262. – Введ. 01.10.2018. – М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2018. – 24 с.
3. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов: ГОСТ 11645–2021. – Введ. 01.09.2022. – М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2022. – 30 с.

УДК 678.046.3

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

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНАДИПАТ ТЕРЕФТАЛАТА/ПОЛИБУТИЛЕНСУКЦИНАТА

Важное значение в сфере новых материалов медицинского назначения занимают композиции на биорезорбируемых полимерных материалах, ввиду того что гидрофильная природа данных полимеров влияет на биодеградацию биоразлагаемых имплантатов, среди которых в качестве примера можно привести билиарные стенты или костные пластины.

Принимая во внимание, что регулировка скорости процесса биодеградации, механической прочности в сочетании с гибкостью может осуществляться путем сочетания разных материалов: от низкомолекулярных до высокомолекулярных, выполняющих функции пластификатора, ускорителя биодеградации и т.п. Для их оптимального совмещения рекомендуется учитывать близость температуры плавления. Это позволяет снизить степень деструкции отдельных компонентов в процессе многостадийной переработки.

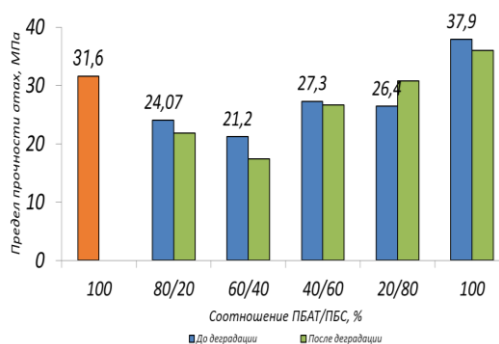
Биорезорбируемые полимеры являются актуальными также вследствие их способности выводиться из организма без хирургического вмешательства [1, 2]. Однако не все из перечня данных материалов оказываются подходящими для узкой специализации ввиду сильно отличающихся от оптимальных физико-механических и технологических характеристик для применения их чистом виде. Например, ПБАТ [3] (полибутиленадипат терефталата) имеет высокую эластичность, но низкую прочность. ПБС [4] (полибутиленсукцинат) имеет большую прочность, но плохую эластичность.

Сочетание разных материалов позволяет получить оптимальные показатели [5]. В данной работе были исследованы композиции ПБАТ/ПБС для получения композиций с оптимальными физико-механическими свойствами для возможного использования изготовления билиарных стентов.

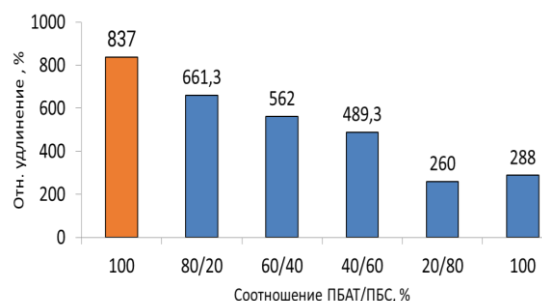
Композиции получали путем смешения полибутиленадипат те-

рефталата с полибутиленсукцинатом на лабораторном смесителе ЭНТ 350 Brabeder при температуре 145°C, поскольку она обеспечивала хорошее смешение ввиду приближенности к температуре плавления ПБАТ и ПБС, 130°C и 135°C соответственно. Далее производилось дробление полученных композитов и последующая экструзия с формированием лент. Температура экструзии по зонам 1–5 была установлена 150–180°C, что обеспечивало наилучшую формуемость ввиду высокой вязкости расплава ПБАТ. Из изготовленных лент вырубались образцы в виде двухсторонних лопаток и исследовалась прочность при разрыве до и после ускоренной биodeградации и относительное удлинение (ГОСТ Р 11262-80), а также показатель текучести расплава (ПТР) (ГОСТ 11645-2021) для определения технологических свойств материала.

Смеси ПБАТ/ПБС были приготовлены в следующих соотношениях: 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 и 0/100 в % масс. Результаты определения прочности при разрыве до и после биodeградации показаны на рисунке 1а. Как видно из диаграммы прочность чистых полимеров в отдельности выше, чем их композиции, наиболее прочным и которых является соотношение 40/60. На рисунке 1б показаны значения относительного удлинения. Видно, что эластичность понижается по мере увеличения содержания ПБС.



а)



б)

- а) зависимость предела прочности от соотношения полимеров в композициях;
 б) зависимость относительного удлинения от соотношения полимеров в композициях

Рисунок 1 - Физико-механические показатели композиций на основе ПБАТ/ПБС

Для сравнения технологических характеристик были произведены испытания ПТР, данные по которым представлены на рисунке 2. Среди композиций наиболее текучим продемонстрировала себя смесь в соотношении 60/40. Также наблюдалось снижение ПТР по мере увеличения содержания ПБАТ в составе.

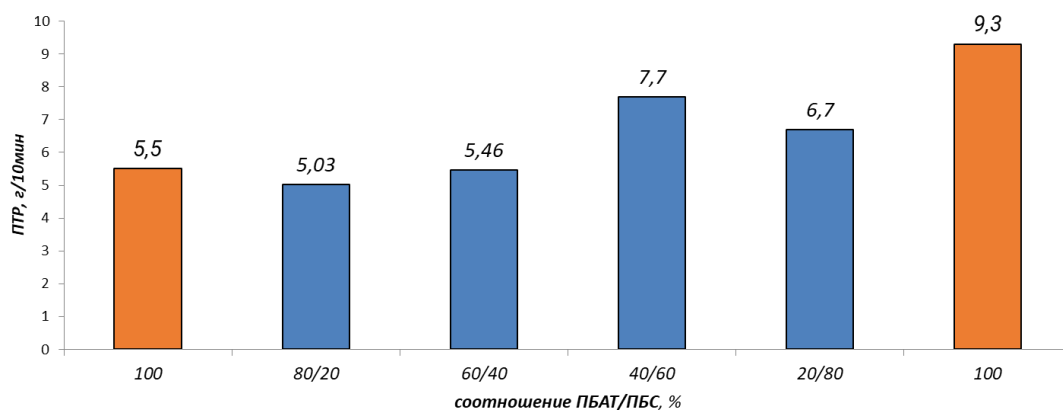


Рисунок 2 – Зависимость значения ПТР от соотношения полимеров в композициях ПБАТ/ПБС

По результатам анализа испытаний смесь ПБАТ/ПБС 40/60 показала оптимальное сочетание прочности и относительного удлинения при разрыве, а также ПТР. Таким образом для дальнейших испытаний было выбрано данное сочетание двух биорезорбируемых полимеров в качестве потенциально применимого в изготовлении библиарных стентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хисамиева Д. Р., Шарафиев И. А., Агатиева Э. А., Никифоров А. А., Галимзянова Р. Ю., Ксембаев С. С., Хакимуллин Ю. Н., Вольфсон С. И. // Вестник современной клинической медицины. – 2024. – Т. 17, №1. – С. 119–126.
2. Сайфутдинов И. М., Славин Л. Е., Галимзянов А. Ф., Зимагулов Р. Т. // Практическая медицина. – 2013. – Т. 2. – С. 67.
3. Mohamed Dammak, Yesmine Fourati // Industrial Crops and Products. – 2020. – Vol. 144. – P. 112061.
4. Massimiliano Barletta, Clizia Aversa // Progress in Polymer Science. – 2022. – Vol. 132. – P. 101579.
5. Роговина С. Б., Прут Э. В., Алексанян К. В., Крашенинников В. Г., Перепелицина Е. О., Шашкин Д. П., Берлин А. А. // Высокомолекулярные соединения. – 2019. – Серия Б. – Т. 61, №3. – С. 226–232.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА БЛЕСК СТИРОЛАКРИЛОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Способ отверждения лакокрасочных материалов с помощью УФ-излучения в настоящее время считается одним из наиболее перспективных методов и основан на способности УФ - излучения инициировать реакцию полимеризации материалов [1–2].

К основным преимуществам УФ-отверждения относится существенное сокращение времени получения готового покрытия, высокая скорость отверждения и формирование защитно-декоративных свойств покрытия, возможность компактного размещения оборудования, высокая производительность и малые затраты энергии.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния УФ-излучения на блеск стиролакриловых покрытий на основе ВД-АК-1179. Актуальность исследования блеска покрытий, отвержденных при УФ-излучении связана с тем, что блеск является одним из аспектов зрительного восприятия.

Отверждение проводилось под УФ-излучением в течение 15, 30, 45 и 60 мин. Источником УФ-излучения служила эксимерная лампа на основе газовой смеси криптон-бром (KrBr), излучающая ультрафиолетовое излучение с длиной волны 207 нм (ИСЭ СО РАН, г. Томск) [3–4]. Измерение блеска осуществлялось сразу после отверждения с помощью блескомера БФ-60/60-В7. Динамика изменения блеска оценивалась путем сравнения с результатами измерения блеска через неделю после начала эксперимента.

На рисунке 1 представлены результаты исследования блеска стиролакриловых покрытий на основе ВД-АК-1179, отвержденных при УФ-облучении. Видно, что у покрытий после отверждения УФ-излучением блеск, в сравнении с блеском контрольных образцов, падает. В частности, при обработке в течение 15, 30, 45 и 60 мин значения блеска в сравнении с контрольным образцом уменьшаются на 53%, 53%, 47% и 47% (при 20°), а при 60° блеск для образцов, отвержденных в течение 15, 30, 45 и 60 мин, уменьшается на 46,5%, 46,5%, 43% и 43% в сравнении с контрольными образцами. Анализ приведённых выше данных показывает, что с течением времени обработки блеск увеличивается.

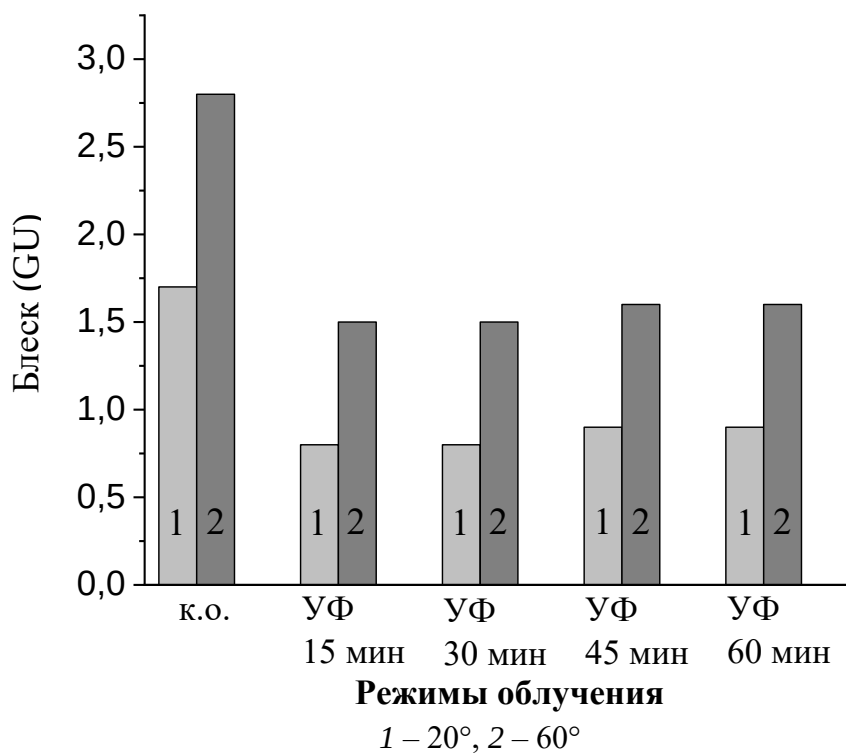


Рисунок 1 – Гистограмма значений блеска сразу после отверждения

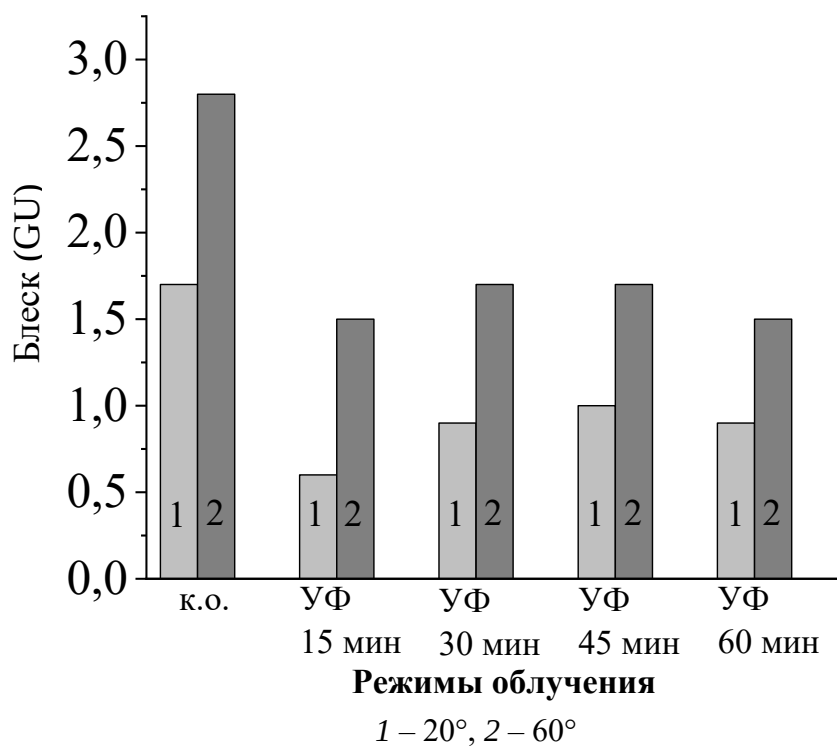


Рисунок 2 – Гистограмма значений блеска через неделю после отверждения

При проверке значений блеска через неделю видно, что для 1, 2, 3 и 4 образцов блеск, в сравнении с контрольным образцом, уменьшается на 65%, 48%, 41,2% и 53% (при 20°). Значение блеска для 1, 2, 3 и 4 образцов, в сравнении с контрольным образцом, уменьшается на 46,5%, 39,3%, 39,3% и 46,5% (при 60°).

Результаты исследования блеска стиролакриловых покрытий сразу после отверждения и через неделю после отверждения, позволяют заключить, что значение блеска уменьшается при обработке в течение 15 и 60 мин., и увеличивается при обработке в течение 30 и 45 мин. При этом стоит отметить, что значение блеска контрольного образца стиролакрилового покрытия на основе ВД-АК-1179 очевидно выше значения блеска после УФ отверждения. Таким образом обнаружено, что УФ отверждение снижает блеск лакокрасочных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валько Н. Г., Богдевич Д. И. Исследование влияния ультрафиолетового излучения на структуру и эксплуатационные свойства пентафталевых покрытий // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальная тэхніка і кіраванне. – 2023. – Т. 13. – № 2. – С. 71–78.

2. Валько Н. Г., Богдевич Д. И. Влияние ультрафиолетового излучения на механические свойства акриловых защитно-декоративных лакокрасочных покрытий // Технология органических веществ [Электронный ресурс] : материалы 87-й науч.-технич. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников, аспирантов (с междунар. участием), Минск, 31 января – 17 февраля 2023 г. – Минск : БГТУ, 2023. – С. 344–345.

3. Валько Н. Г., Анищик В. М., Богдевич Д.И. Исследование влияния рентгеновского излучения на коррозионную стойкость стирол-акриловых лакокрасочных покрытий // Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 15-й Междунар. конф., Минск, 26–29 сентября 2023 г. – Минск : БГУ, 2023. – С. 212–214.

4. Валько Н. Г., Обрядова А.А. Влияние УФ-облучения на защитные свойства стирол-акриловых лакокрасочных покрытий // Технология органических веществ [Электронный ресурс] : материалы 88-й науч.-технич. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников, аспирантов (с междунар. участием), Минск, 29 января – 16 февраля 2024 г. – Минск : БГТУ, 2024. – С. 247–249.

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

НОВЫЙ ПОДХОД В ИССЛЕДОВАНИИ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПАР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В современном высокотехнологическом мире всё более остро возникает вопрос совместимости полимеров в различных отраслях промышленности. Создание смесей полимеров обычно мотивировано очень важной целью – приданием будущему изделию уникальных свойств, отличных от аналогов, изготовленных из одного полимера. Примером тому выступают полимерные электролиты, которые активно разрабатываются и изучаются по всему миру, как потенциальное будущее химических источников тока.

Традиционно разработка полимерных электролитов сводится к выбору полимерной матрицы, а также генератора иона – солей металлов. При этом выбор полимера обосновывается его строением, механической устойчивостью и возможностью взаимодействия с ионами металлов [1, 2]. Но более перспективными выступают электролиты на основе двух полимеров с различными степенями совместимости [3–5]. Их большая эффективность, по нашему мнению, связана с образованием межфазного слоя в электролитной матрице и диффузии в него ионов, возникших при сольватации соли.

Подходы к прогнозу совместимости полимеров постоянно улучшаются, однако большая их часть основана на оценке параметров совместимости, определяемых по теории Флори-Хаггинса [6]. Например, широко распространённый метод Аскадского [7], определяющий изменение изобарно-изотермического потенциала в зависимости от соотношения полимеров в промежутке между температурами деформации и стеклования, что представлено в одной из наших предыдущих работ [8].

Вышеперечисленная группа методов несовершенна, так как построена на расчёте энергетических инкрементов отдельных атомов или атомных группировок, что не отражает действительного строения макромолекул. Поэтому более перспективными выступают квантово-химические методы расчёта, позволяющие с большей точностью рассчитывать свойства молекулярных систем с учётом закономерностей, свойственных соединениям. Одним из наиболее подходящих для прогноза совместимости квантовохимических методов выступает полу-

эмпирический РМЗ, созданный специально для расчёта органических молекул. При этом расчётные модели полимеров должны соответствовать длинам сегментов Куна того или иного полимера для учёта гибкости макромолекул в расчёте [9].

В настоящей работе был проведён расчётный прогноз совместимости полуэмпирическим методом РМЗ в программном пакете HyperChem v. 8.0 (HyperChem for Windows AC Release 8.0. HyperCube Inc. 2007 s/n 12-800- 1501700060). При проведении расчётов выбраны соотношения [полимер 1]:[полимер 2] = 2:1, 1:1 и 1:2 по числу сегментов Куна в виртуальной расчетной модели.

Критерием совместимости полимерной пары предлагается использовать изменение полной энергии системы, которая рассчитывается по формуле:

$$\Delta E = E_{\text{смеси}} - (E_a + E_b), \quad (1)$$

где $E_{\text{смеси}}$ – полная энергия полимерной пары, ккал/моль, $E_{a,b}$ – полные энергии отдельных полимеров а и b, ккал/моль.

Условием совместимости выбрано отрицательное значение изменения полной энергии системы ΔE , что аналогично самопроизвольно протекающим реакциям и саморегулирующимся системам, оцениваемым по величине изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG .

Выбор полимеров обосновывался их функциональным назначением и наличием экспериментальных данных о совместимости. Расчёт проводился как в чистом рабочем поле программы, так и в периодическом боксе (рис.1), с условиями, позволяющими аппроксимировать условно бесконечную систему к размерам элементарной ячейки.

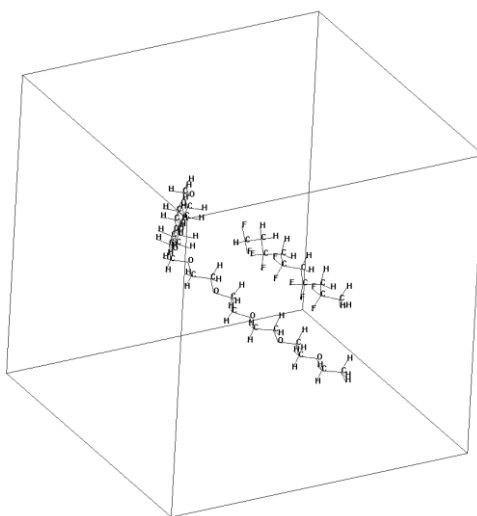


Рисунок 1 – Виртуальная расчётная модель ПВДФ-ПЭО в периодическом боксе

Таким образом, макромолекула полимера может быть обоснованно представлена расчётной схемой. Приближение предполагает, что расчётные сегменты при перемещении за границу бокса не покидают его, а «выходят» из его противоположной грани, участвуя дальше в расчёте. В отличие от расчёта в чистом рабочем поле программы, расчёт в боксе исключает свободное пространство. Данное допущение исходных данных соответствует системам полимер-полимер, представляющим собой сплавы или смеси полимеров [10].

Таблица 1 – Результаты совместимости полимерных пар полуэмпирическим методом РМЗ в «чистом рабочем поле» программы и с использованием периодического бокса

Соотношение полимеров		Параметры системы					
		Е _а ккал/ моль	Е _б ккал/ моль	Е _{Системы} , ккал/ моль	ΔЕ, ккал/ моль	Е _{Системы} (бокс), ккал/моль	ΔЕ (бокс), ккал/ моль
СКЭП	ПЭ						
2	1	–137913,0	–55588,2	–193506,0	–4,8	–193506,0	–4,8
1	1	–62447,7	–55588,2	–118041,0	–5,1	–118042,0	–6,1
1	2	–62447,7	–110474,0	–172921,0	0,7	–172911,0	10,7
ПВДФ	ПЭО						
2	1	–265725,0	–68802,0	–334235,0	292,3	–334232,0	295,3
1	1	–133067,0	–68802,0	–201870,0	–0,7	–201870,0	–0,7
1	2	–133067,0	–136892,0	–269967,0	–8,0	–269961,0	–2,0
ГБНК	ПЭО						
2	1	–268545,0	–68802,3	–337570,0	–222,7	–337568,0	–220,7
1	1	–134632,0	–68802,3	–203653,0	–218,7	–203654,0	–219,7
1	2	–134632,0	–136892,0	–271941,0	–417,0	–271940,2	–416,2

По данным таблицы видно, что совместимость наблюдается для пар СКЭП-ПЭ и ГБНК-ПЭО во всех соотношениях при расчёте в чистом рабочем поле программы, а также с использованием периодического бокса. Для пары ПВДФ-ПЭО совместимость наблюдается при соотношениях 1:1 и 1:2 для обоих методов расчёта.

Прогноз совместимости по изменению полной энергии системы может применяться для различных соотношений полимеров с электроотрицательными группами. Для полимеров, не содержащих электроотрицательных групп, устойчивость результатов падает, что может быть связано с различием числа мономерных звеньев в сегментах Куна полимера и сополимера, используемых при про-

гнозе. Также стоит отметить бесперспективность применения полимеров без электроотрицательных групп для разработки полимерных электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития / О. В. Ярмоленко, К. Г. Хамтуллина // Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – № 3. – С. 59–76.
2. Новые твердые полимерные электролиты на основе полиэфирдиакрилата для литиевых источников тока / К. Г. Ишмухаметова, О. В. Ярмоленко, Л. М. Богданова [и др.] // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 594–599.
3. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries / A. Manuel Stephan, K. S. Nahm // Polymer. – 2006. – V. 47. – P. 5952–5964.
4. Development of the PEO Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid State Lithium Ion Batteries // Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma [and other] // Polymers. – 2018. – V. 10. – №11. – P. 1–13.
5. A trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries / Y. Zhu, S. Xiao, Y. Shi [and other] // Journal of Materials Chemistry. – 2013. – V. 26. – P. 7790–7797.
6. Прогнозирование совместимости полимеров, анализ состава микрофаз и ряда свойств смесей / А. А. Аскадский, Т. А. Мацеевич, М. Н. Попова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2015. – Т. 57. – С. 162–175.
7. Введение в физикохимию полимеров / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М.: Научный мир, 2009. – 380 с.
8. Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов / О. В. Завидов, И. Д. Иванов, Д. В. Ежов [и др.] // Химическая технология и техника: материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 31 января – 17 февраля 2023 г. – Минск: БГТУ, 2023. – 401 с.
9. Лачинов М. Б., Литманович Е. А., Пшежецкий В. С. Общие представления о полимерах. Кафедра высокомолекулярных соединений МГУ. – Москва, 2003. – 30 с.
10. Кулезнев В. Н. Смеси и сплавы полимеров. – СПб: Научные основы и технологии, 2013. – 216 с.

О. В. Карманова, д-р. техн. наук, зав. каф.,
А. С. Казакова, канд. техн. наук, доц.,
А. А. Солодова, асп.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
А. В. Касперович, канд. техн. наук, зав. каф.,
В. В. Боброва, канд. техн. наук, науч. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ШИННЫХ РЕЗИН ПРИ СОЧЕТАНИИ РАДИАЦИОННОЙ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Производство шин для легковых автомобилей в России в 2024 году увеличилось на 13%. Кроме того, в последние годы отмечается увеличение мощностей шинных производств и рост рыночного спроса на автомобильные покрышки и в других регионах мира. Основным фактором, влияющим на рынок автомобильных шин, является рост продаж транспортных средств как следствие увеличения располагаемых доходов и урбанизации. В связи с этим перед шинными компаниями одновременно с вопросом повышения качества готовых изделий появляется новый вызов – увеличение объемов выпускаемой продукции [1]. Кроме того, растёт спрос на экологичные или «зелёные» шины, которые в сравнении с обычными шинами обеспечивают меньшее потребление топлива и сокращение количества выбросов углекислого газа. В связи с этим особенно актуальной становится задача поиска и использования инновационных технологий и материалов для повышения долговечности и эксплуатационных характеристик шин и снижения воздействия на окружающую среду.

Среди достижений последних лет в области переработки полимеров значительный интерес вызывает применение радиационных технологий, использование которых позволяет создать продукты, получение которых экономически не выгодно или физически невозможно с применением традиционных методов – химических, термических и др., а также совершенствовать технологию получения широко востребованных продуктов [2].

Основным компонентом шинных резин является каучук или, как правило, несколько видов каучуков. Известно, что большая часть каучуков принадлежит к группе полимеров, преимущественно сшивающихся при воздействии ионизирующего излучения. При этом следует учитывать, что способность образовывать поперечные связи зависит от природы каучука и строения полимерной цепи, морфоло-

гии полимера и условий радиационной обработки [3–4]. Таким образом, достойным внимания является применение ионизирующих излучений для модификации шинных резин.

В качестве объектов для исследования использованы три типа шинных резиновых смесей, предназначенных для изготовления различных деталей шины – каркаса, боковины и беговой части протектора.

Образцы для испытаний получены сочетанием термохимической серной и радиационной вулканизаций. Термохимическая вулканизация проводилась по трем режимам – до степени вулканизации 70, 80 и 90%, а затем образцы подвергались радиационной обработке на установке «Электроника У-003» в интервале поглощенных доз 10–60 кГр.

Для определения времени термохимической вулканизации помощью реометра MDR 200 были определены вулканизационные характеристики исследуемых резиновых смесей при температуре 170°C в соответствии с ГОСТ 12535-84.

Оценку влияния комбинированной вулканизации проводили по изменению физико-механических показателей, измеренных в соответствии с ГОСТ Р 4553-2019 в зависимости от условий обработки. Полученные результаты представлены на рисунках 1–2.

Установлено, что наиболее высокие значения условной прочности при растяжении достигаются в интервале поглощенных доз 10–30 кГр для резин боковины и беговой части протектора и в интервале 10–20 кГр для резин каркаса. Относительное удлинение при разрыве для резин беговой части протектора слабо возрастает в области малых доз, а затем уменьшается.

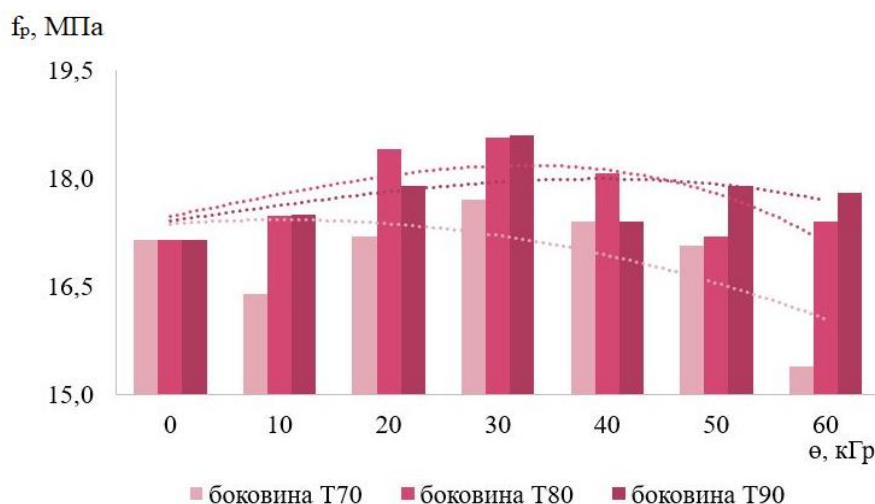


Рисунок 1 – Зависимости условной прочности при растяжении резины боковины грузовой шины от величины дозы радиационной обработки и режима термохимической вулканизации



Рисунок 2 – Зависимости условной прочности при растяжении резины беговой части протектора грузовой шины от величины дозы радиационной обработки и режима термохимической вулканизации

Для образцов боковины данный показатель монотонно снижается. Для резин каркаса, полученных при степени вулканизации 70% и 90%, относительное удлинение также снижается с возрастанием поглощенной дозы, а для образцов, полученных при степени вулканизации 80% - возрастает в интервале доз 30–60 кГр.

Анализ полученных данных показал, что комбинированное воздействие ионизирующего излучения в области низких доз (до 30 кГр) и термохимической вулканизации на шинные резины позволяет получить эффект усиления по основным упруго-прочностным свойствам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касперович А. В., Шашок Ж. С., Каюшников С. Н. Основные процессы шинного производства. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2013. – 115 с.
2. Каблов В. Ф., Новопольцева О. М., Спиридонова М. П., Кочетко В. Г. Технология производства и технические характеристики шин для современных транспортных средств: Электронное учебное пособие – Волжский: Волгоградский государственный технический университет, 2017. – 104 с. – ISBN 978-5-9948-2753-6.
3. Tikhomirov S. G., Karmanova O. V., Podvalny S. L., Khvostov A. A., Karmanov A. V. Research into kinetics of radiation destruction of elastomers // Advanced Materials and Technologies. – 2018. – № 2. – P. 9–17.
4. Wolff-Fabris F., Altstädt V., Arnold U., Döring M. Electron beam curing of composites // Electron Beam Curing of Composites. – 2010. – P. 1–129.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БИОМОДИФИКАТОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

Потребность в битумных материалах постоянно растет, около 85% от общего потребления которых используется в строительстве дорожных покрытий. Существующие тенденции увеличения глубины переработки нефти и постепенное истощение ее запасов оказывает негативное влияние на доступность ресурсов для производства дорожных вяжущих. В результате наблюдается дефицит качественных нефтяных битумов, так как для их производства необходимо вовлечение в технологию дорогостоящих компонентов. Для продления срока службы асфальтового покрытия рекомендуется использовать модифицированные битумы. Многочисленные исследования показали [1, 2], что наилучшим вариантом для модификации битумов являются полимеры. Модифицированный полимерами битум улучшает качество и эксплуатационные характеристики асфальтобетонных смесей, продлевая срок службы дорожных покрытий. Однако получение полимерно-битумных вяжущих (ПБВ) осуществляется с использованием невозобновляемых и небiorазлагаемых материалов. Анализ литературных данных показывает [3], что возросший спрос на ПБВ привел к негативному воздействию на окружающую среду. Кроме того, процедуры производства этих модификаторов часто являются дорогостоящими и сложными, что противоречит идее «зеленой экономики». В настоящее время исследователи сосредоточены на поиске материалов, которые были бы экономичными, устойчивыми и экологически чистыми, чтобы решить эти проблемы.

Растительные масла и их производные показали большой потенциал в качестве пластификаторов и восстановителей асфальтобетонных смесей с многообещающими характеристиками [4, 5]. Представляет интерес способ получения вяжущего, в котором в качестве компонента битумного материала используются отработанные растительные масла и продукты их модификации. Введение отработанного растительного масла в битум не только позволяет рационально утилизировать его, но и оказывает положительное влияние на сохранение невозобновляемых ресурсов нефтяного битума. Показано [6, 7], что отработанное растительное масло снижает вязкость и высокотемпературные характеристики битума. Такая добавка улучшает низкотемпературную трещиностойкость битумного материала и может выступать антиокислительным агентом, предотвращая старение вяжущего, что делает масло по-

тенциальным компонентом для повышения качества и продления срока службы битума. Кроме того, биомасла также могут применяться в качестве восстановителя свойств битума в отработанных асфальтобетонных смесях. Биоасфальт производится путем смешивания биомасла со старым асфальтом при определенных условиях. Поскольку биомасло близко по составу к нефтяному битуму, оно обладает удовлетворительным совместимостью с ним. Для Республики Беларусь наиболее распространенным техническим маслом является рапсовое.

В связи с этим, целью данной работы являлось изучение возможности использования рапсового масла как добавки к битумам и изучения влияния рапсового масла на его качественные характеристики и устойчивость к термоокислительному и ультрафиолетовому старению.

В качестве объектов исследования выступали битумные вяжущие, полученные путем смешения битума марки БНД 70/100 с рапсовым маслом в количестве 5% мас. Температура приготовления битумного вяжущего составляла $140 \pm 5^\circ\text{C}$ при продолжительности перемешивания 0,5 часа.

В качестве методов исследования использовали стандартные методы: пенетрация (ГОСТ 11501), температура размягчения (ГОСТ 11506), температура хрупкости (ГОСТ 11507), стойкость к термоокислительному старению (ГОСТ 18180). Влияние ультрафиолетового облучения на битум оценивали путем облучения образцов вяжущих в чашах Петри под ультрафиолетовой лампой в течение 24, 48 и 96 часов. Для оценки изменения структурно-группового состава битумов использовали ИК-спектроскопию. ИК-спектры полученных образцов снимали в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с применением Фурье-спектрометра ФСМ 1202. Оценку условного содержания углеводородных компонентов определенной структуры проводили путем расчета спектральных коэффициентов: коэффициента ароматичности, карбонильного индекса, сульфоксидного индекса, коэффициента ароматичности.

Влияние рапсового масла на стабильность битума отражено в таблице. Установлено, что при введении рапсового масла в битум в количестве 5% мас. карбонильный индекс и индекс ароматичности снижается в 4 и 2 раза соответственно, при этом изменение сульфоксидного индекса практически не наблюдается.

Введение рапсового масла в количестве 5% мас. в битум приводит к уменьшению сульфоксидного индекса в 1,6 раза после 24 часов УФ-облучения и в 2 раза – через 48 часов. Ингибирующее действие рапсового масла, вероятно, обусловлено образованием положительно заряженного сульфониевого иона при взаимодействии жирных кислот рапсового масла с кислородом сульфоксидной группы [8].

Таблица – Изменение структурно-группового состава битумов

Вяжущее			Коэффициент ароматичности	Карбонильный индекс	Сульфоксидный индекс	Коэффициент раз- ветвленности ал- канов
Битум	Продолжительность термоокисления, ч	0	0,018	0,007	0,21	2,55
		5	0,039	0,033	0,30	1,70
	Продолжительность УФ-облучения, ч	0	0,018	0,007	0,21	2,55
		24	–	0,025	0,24	–
		48	–	0,022	0,24	–
		96	–	0,016	0,27	–
Битум + рапсовое масло 5% мас.	Продолжительность термоокисления, ч	0	0,025	0,016	0,28	2,43
		5	0,020	0,008	0,24	2,15
	Продолжительность УФ-облучения, ч	0	0,025	0,016	0,28	2,43
		24	–	0,015	0,15	–
		48	–	0,011	0,13	–

Было установлено, что с увеличением времени термоокисления битума коэффициент разветвленности алканов незначительно уменьшается, и через 5 часов старения он снижается в 1,5 раза. Битумные вяжущие после 5 часов термоокислительного старения, содержащие в своем составе рапсовое масло в количестве 5% мас., обладают более высокими коэффициентами разветвленности алканов по сравнению с чистым битумом (в 1,5 раза), что делает их более устойчивыми к температурным воздействиям окружающей среды. Установлено, что оптимальная концентрация рапсового масла в битуме составляет 5 % мас., так как при этой концентрации наблюдается ингибирование процессов окисления, что подтверждается снижением количества карбонильных групп в 1,5 раза в битумном вяжущем как при воздействии высоких температур, так и при длительном УФ-облучении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунова Т.Н., Усов Б.А. Свойства и модификация битумных вяжущих // Системные технологии, 2017. – № 22. – С. 72–88.
2. Соломенцев А.Б. Классификация и номенклатура модифицирующих добавок для битума // Наука и техника в дорожной отрасли, 2008. – № 1. – С. 14–16.
3. Худякова Т.С., Масюк А.Ф., Калинин В.В. Особенности структуры и свойств битумов, модифицированных полимерами // Дорожная техника, 2003. – № 7. – С. 174–181.

4. Azahar W.N.A.W., Jaya R.P., Hainin M.R., Bujang M., Ngadi N. Chemical modification of waste cooking oil to improve the physical and rheological properties of asphalt binder // Construction and Building materials, 2016. – V. 126. – P. 218–226.

5. Behnood A. Application of rejuvenators to improve the rheological and mechanical properties of asphalt binders and mixtures: A review // Journal of Cleaner Production, 2019. – V. 231. – P. 171–182.

6. Wang J., Songtao L., Liu J., Peng X., Lu W., Wang Z., Xie N. Performance evaluation of aged asphalt rejuvenated with various bio-oils based on rheological property index // Journal of Cleaner Production, 2023. – № 385. – P. 135593.

7. Zhou X., Zhang Z., Wang H., Chen M., Wu S., Xu S., Zhou X., Ran M., Li L., Lu G., Ma Z. Review on the properties and mechanisms of asphalt modified with bio-oil and biochar // Journal of Road Engineering, 2024. – № 4. – P. 421–432.

8. Zhang H., Yu J., Wu S. Effect of waste cooking oil on the properties of aged bitumen // Journal of Materials in Civil Engineering, 2012. – № 24. – P. 746–750.

УДК 665.6:504.054:665.765

В. И. Жолнеркевич, асп.,
А. О. Шрубок, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ

В настоящее время наблюдается быстрый рост объемов производства смазочных материалов. Среднегодовой темп роста производства масел составляет 3% и по прогнозам к 2030 году составит 55 млн. т. в год [1]. Рост производства масел приведет к увеличению объемов образующихся отработанных масел, переработка которых в настоящее время практически не ведется. Только около 19% отработанных масел подвергаются переработке, 15% используется как котельное топливо, а 66% сбрасывается в почву и водоемы, загрязняя окружающую среду [2]. Само отработанное масло состоит из масляной части, которая составляет 59%, остальная часть представляет собой механические примеси, воду, полициклические ароматические углеводороды, серу и топливную фракцию, удалив которые можно получить масляную основу для дальнейшего использования [3]. Кроме того, известно, что из 25 л отработанных масел можно получить 10 л товарного масла, для производства которого потребовалось бы 220 л

сырой нефти [4]. Анализ научно-технической информации показал, что с 2020 года возрос рост публикационной активности в области регенерации отработанных масел (рисунок), что подтверждает актуальность данной тематики.

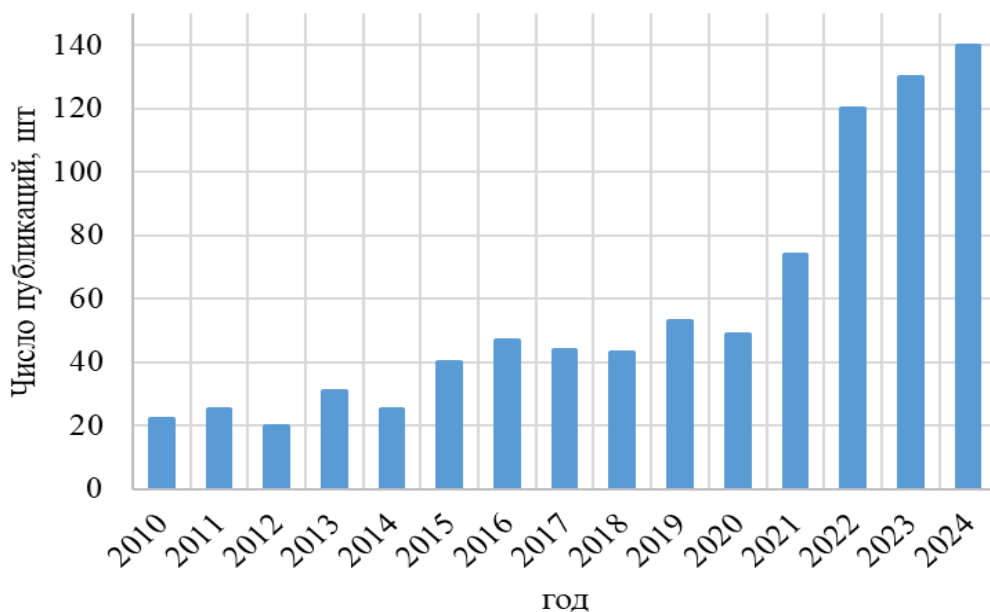


**Рисунок – Число публикаций в научных журналах по годам
(по данным ScienceDirect.com)**

Существующие способы очистки отработанных масел можно разделить на три категории [5]: физические, химические и физико-химические. К физическим относят отстаивание, фильтрование, перегонку и адсорбцию. Недостатком таких методов является удаление только твердых частиц загрязнений и воды. К химическим способом очистки относят кислотную и щелочную очистку. Несколько лет назад, кислотная очистка использовалась довольно часто. Она позволяет удалить не только механические примеси и воду, но и продукты старения. Однако с ростом содержания присадок в маслах расход кислоты и сорбентов при сернокислотной очистки растет. В результате возрастает количество трудно утилизируемых и экологически опасных отходов, что привело к отказу от этого метода. К физико-химическим способам очистки относят коагуляцию различными реагентами, в роли которых могут выступать соли, амины, поверхностно-активные вещества (ПАВ). Также сюда относят селективную очистку растворителями. Недостатками таких методов являются частичное удаление механических примесей и необходимость стадии отделения используемых реагентов. Кроме того, в случае селективной очистки требуется большой расход растворителя. Данные способы очистки не

позволяют в полной мере удалить все загрязнения с получением масел, отвечающих требованиям, предъявляемые к базовым маслам, поэтому применяют комбинацию методов очистки. Как правило, комбинированные методы предполагают стадии предварительной очистки: удаление примесей, воды, после чего идет стадия удаления легких фракций. Далее в зависимости от конечной желаемой продукции используют комбинацию различных методов. Каждая комбинированная технология имеет свои плюсы и недостатки [6]. Так технология с применением термического крекинга позволяет получить разнообразные продукты (печное топливо, битум, бензин, кокс). Однако эффективность данного процесса снижается, если в составе отработанного масла есть синтетические составляющие. Большой практический интерес представляет процесс регенерации с применением гидроочистки, который позволяет получить базовые масла по своим свойствам, не уступающие маслам, полученным из нефти. Недостатком данного процесса является потребление большого количества водорода, а порог экономической целесообразности составляет 200–400 тыс. т. в год. Процессы регенерации с применением ректификации предполагают стадии удаления отработанных присадок и механических примесей в процессе коагуляции. При этом, в зависимости от типа перерабатываемого сырья используют различные коагулянты или их композиции, что требует предварительных лабораторных испытаний.

Несмотря на многообразие способов очистки отработанных масел до сих пор не осуществляется крупномасштабная переработка. Одна из причин – экономический фактор [6]. Получить базовое масло из нефти дешевле в два раза, чем выделить с применением процесса гидроочистки и почти в три раза дешевле в случае регенерации с применением ректификации. Еще одна причина – это непостоянство состава. На территории Республики Беларусь не осуществляется отдельный сбор отработанных масел, что приводит к необходимости регулирования технологического процесса на каждой стадии очистки. Кроме того, для технологических установок необходимо непрерывная поставка сырья. Совокупность этих факторов приводит к необходимости разработки технологически простой схемы процесса регенерации отработанных масел, что позволит снизить стоимость конечной продукции. Как было показано выше, первым этапом очистки отработанных масел является удаления механических примесей и воды. Как правило, эта стадия осуществляется за счет добавления специальных реагентов, т.е. происходит процесс коагуляции. Подобрать реагент, который позволит удалить не только механические примеси и воду, а и продукты старения, позволит сократить количество последующих стадий очистки отработанных масел. В качестве коагулянтов используют различные реаген-

ты [7], из которых самым дешевым и доступным являются водные растворы солей, которые позволяют удалить только механические примеси и воду. Известно применение [8] смеси аминов с кислотами и солями, которые позволяет также удалять продукты окисления. Кроме того, встречаются литературные данные об очистке отработанных масел водными растворами ПАВ и смесью ПАВ с растворами солей. Такие системы позволяют удалять как продукты окисления, так металлы, поэтому они представляют интерес для очистки отработанных масел. Таким образом, показано, что перспективным направлением очистки отработанных масел является процесс коагуляционной очистки, а разработка новых эффективных реагентов – актуальной задачей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lubricants Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Automotive, Industrial, Marine, Aerospace), By Base Oil (Mineral Oil, Synthetic Oil, Bio-based Oil), By Region, And Segment Forecasts, 2024–2030. URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/lubricants-market> (дата обращения 01.02.2025).
2. Дьяков М. С., Солдатенко Н. А., Глушанкова И. С. Обоснование выбора ресурсосберегающих технологий утилизации отработанных масел // Экология и промышленность России. – 2011. – № 5. – С. 16–19.
3. Черномазова Т. Г. Обоснование способа регенерации отработанного моторного масла NESTE TURBO SAE 10W-40 // Актуальные проблемы науки и техники глазами молодых ученых : материалы Международной научно-практической конференции, Омск, 08–09 февраля 2016 года. – Омск: 2016. – С. 99–106.
4. Озеренко А. А., Куликов А. Б., Фросин С. Б., Дунаев С. В., Лесин А. В. Переработка отработанного моторного масла (обзор) // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2023. – № 1. – С. 21–27.
5. Абашкин Р. И., Алехин А. В. Анализ способов очистки отработанных моторных масел // Наука и Образование. – 2022. – Т. 5. – № 2. – EDN KVBFEV.
6. Кутепова Ж. В. Методы утилизации отработанных моторных масел // Вестник МАДИ. – 2010. – Вып. 3 (22). – С. 92–96.
7. Kun-Chin Hung, Bing—Hung Chen, Liya E. Yu. Cloud-point extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants // Separation and Purification Technology. – 2007. – Vol. 57. – P. 1–10.
8. Wael I. Mortada. Recent developments and applications of cloud point extraction: a critical review // Microchemical Journal. – 2020. – Vol. 157. – 105055.

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ РЕГЕНЕРАТА И ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВУЛКАНИЗАТА ДЛЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Технология полимеров, как и других материалов, уже давно идет по пути создания композиционных материалов, в которых за счет направленного сочетания компонентов стремятся получить требуемый комплекс свойств. Возможности для этого в полимерах поистине огромны. Однако несмотря на достаточно широкое использование композиционных полимерных материалов, научно обоснованные принципы создания таких материалов с заданным комплексом свойств все еще отсутствуют. Это особенно относится к материалам, содержащим лишь полимерные компоненты, таких как: смеси полимеров, блок- и привитые сополимеры и др.

Эффективность процессов и взаимодействие между компонентами системы наполнитель – вяжущее зависит не только от свойств компонентов, но и от условий, в которых происходит формирование структуры на их основе (рН системы, влажность среды, температура), и от факторов, определяемых элементами технологического процесса (режим перемешивания, порядок смешения компонентов, давление при уплотнении, время формирования структуры материала и др.).

От качества перемешивания – равномерности распределения вяжущего, характеризуемого однородностью смеси вяжущего, зависит образование адгезионных связей, предопределяющих физико-механические свойства композиционных материалов.

Однако достичь высокой степени однородности при смешении наполнителей и вяжущих на дороге с помощью существующих машин (например, дорожных фрез) практически невозможно. Поэтому получаемые материалы уступают по своим свойствам материалам, получаемым в установках. Индустриальные способы получения композиционных материалов в установках в значительной степени позволяют улучшить физико-механические свойства материалов.

Как путь к достижению равномерного распределения вяжущего в мелкодисперсном материале исследуется процесс смешения компонентов в «кипящем» слое.

Свойства композиционных материалов зависят от эффективности процессов уплотнения. От степени уплотнения смеси зависит расстояние между частицами и реагентами, а следовательно, вероятность образования необходимого числа связей между компонентами и ско-

рость обновления удельной площади поверхности частиц, приведенных в соприкосновение с реагентами.

Радиус действия поверхностных сил частиц заполнителя составляет 0,25–0,5 мкм. При этом следует иметь в виду, что ионное взаимодействие с увеличением расстояния уменьшается медленнее, чем взаимодействие за счет ван-дер-ваальсовых сил. Полнота контакта вяжущего с поверхностью частиц предопределяет прочность материала, отсутствие полноты контакта, необходимого для образования оптимального числа связей между вяжущим и заполнителем, приводит к снижению прочности, водо- и морозостойкости. Кроме того, пустоты от недоуплотнения станут в процессе эксплуатации очагами разрушения, так как действующие нагрузки будут распределяться неравномерно, в результате чего в отдельных местах значения напряжения могут превысить допустимые, и материал разрушится.

На свойства материалов оказывает влияние порядок смешения компонентов, от которого зависит механизм образования структуры материала и его однородность, предопределяющие физико-механические свойства.

Композиционные материалы являются макронеоднородными с нерегулярной структурой. Это многофакторные системы, внутренние и внешние причинно-следственные связи в которых глубоко не изучены. В них элементы макроструктуры расположены в пространстве хаотически, а структурные параметры их можно оценивать лишь статистическими характеристиками.

Неоднородность композиционных материалов определяется гранулометрическим составом заполнителей (наполнителей), неравномерностью распределения вяжущего и добавок, степенью увлажнения и т.д. Однако соответствующих количественных зависимостей в настоящее время не существует.

Получение определенной структуры композиционного материала достигается совокупностью методов подготовки исходных компонентов, их смещением и уплотнением. Все они относятся к технологическим аспектам получения материала. Однако, формирование структуры последнего происходит не только за счет совокупности методов воздействия на компоненты и смесь, но и благодаря процессам, протекающим при взаимодействии их на физическом, химическом и физико-химическом уровнях.

Физические процессы – это обновление поверхностей частиц и изменение вязкости и фазового состояния компонентов системы, физическая адсорбция реагентов к поверхности частиц (и в порах), образование связей между компонентами за счет ван-дер-ваальсовых сил. Химические – образование вяжущих из мономеров (или олигомеров),

реагентов и дисперсных компонентов, отверждение смол холодного отверждения и твердение гидравлических вяжущих (гидратация, гидролиз, образование новых соединений), химическое взаимодействие реагентов с поверхностью частиц заполнителей (топохимические реакции) с образованием электровалентных и донорно-акцепторных связей. Физико-химические – растворение, растекание (смачивание), физико-химическое взаимодействие (через образование водородных связей), вытеснение молекул воды с поверхности частиц заполнителя.

Исследования по разработке рецептуры проводили на основе регенерата и измельченного вулканизата для резинотехнических изделий.

Данная композиция предназначена для использования при переработке ее в крупногабаритные изделия. Однако, важным моментом для изготовления изделий является время их изготовления. Время изготовления изделий зависит от времени вулканизации. Время вулканизации определяется качественным и количественным составом вулканизирующей группы. В качестве маточной смеси использовали состав, содержащий регенерат, резиновую крошку, наполнители, пластификаторы строго определенного состава и всегда одного. В составе композиции, в данном случае, изменялись только количественный и качественный состав вулканизирующей группы: композиции с серусодержащей вулканизирующими группами, содержащей каптакс (один вариант группы) и сульфенамид Ц с тиурамом (второй вариант группы).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что оба варианта вулканизирующих систем можно использовать для изготовления изделий. Однако, более высокие и более стабильные свойства наблюдались у образцов, содержащих серу, сульфенамид Ц и тиурам Д.

Исследование влияния времени вулканизации при изготовлении изделий показали, что оптимальным временем является 150 минут, т.к. уменьшение времени вулканизации до 130 минут или увеличение времени вулканизации до 160 минут показали, что резко ухудшаются показатели твердости и удлинения, особенно резко при увеличении времени вулканизации до 170 минут.

Нами изучались вопросы влияния вулканизирующих агентов на физико-механические показатели композиций и их влияние на технологические параметры изготовления.

Использование той или другой группы вулканизирующих агентов может влиять на скорость вулканизации, а следовательно, на время вулканизации и на физико-механические показатели, а все вместе на технологические параметры процесса изготовления материала для покрытий.

С увеличением времени вулканизации происходит ухудшение всех физико-механических показателей вулканизатов. Наилучшее со-

четание комплекса физико-механических показателей наблюдается при температуре 155°C и времени вулканизации 150 минут. Уменьшение общего содержания вулканизирующей группы в составе композиции приводит к тому, что вулканизаты обладают лучшим комплексом физико-механических показателей.

Таким образом нами изучена возможность использования регенерата и резиновой крошки в качестве полимерной матрицы разрабатываемой композиции. Исследовано влияние соотношения компонентов на качество композиции.

Показано влияние качественного и количественного составов на физико-механические показатели композиции.

Разработана рецептура композиции для полимерных покрытий. Разработана технология изготовления композиции для полимерного покрытия.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что оптимальные физико-механические свойства достигаются:

- или при содержании серы 1,26–1,27, а каптакса 0,87–0,88 массовых долей на 100 массовых долей маточной смеси, времени вулканизации 150 минут при температуре 155°C;

- или при содержании серы 0,96–0,99; сульфенамида Ц 0,96–0,99; тиурама Д – 0,03–0,04 массовых долей на 100 массовых долей маточной смеси, времени вулканизации 150 минут при температуре 155°C.

УДК 678.4

С. В. Чернышов, асп.,
Л. Р. Люсова, д-р техн. наук, зав. каф.
(ИТХТ им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА,
г. Москва, Российская Федерация)

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛИИЗОПРЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА КАК ЗАМЕНА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Основой любой резины является каучук и в том числе импортный натуральный каучук (НК), который является незаменимым полимером при производстве различных резиновых изделий, включая авиационные, цельнометаллические и крупногабаритные шины, которые состоят более чем на 85% из него. В России с 60-х годов XX века существует производство синтетического аналога НК – синтетического изопренового каучука марки СКИ-3, но данный каучук уступает натуральному каучуку по ряду показателей. Одним из основных его недостатков по сравнению с НК является низкая когезионная прочность резиновых

смесей на его основе, которая важна при заготовительно-сборочных операциях. Когезионная прочность является важнейшей характеристикой технологических свойств резиновых смесей и во многом определяет их качество [1–3]. В то же время необходимо, чтобы сохранялись на должном уровне все остальные показатели резиновых смесей и резин.

В результате анализа литературных данных было установлено, что существует несколько путей решения проблемы замены натурального каучука в резиновых изделиях [2, 4]. Одним из наиболее доступных и перспективных является использование смесей полимеров, например совмещение синтетического полиизопрена с различными полимерами (с термопластами или эластомерами).

Целью данной работы являлось разработка эластомерных материалов на основе СКИ-3 с повышенной когезионной прочностью и улучшенными усталостными характеристиками путем совмещения СКИ-3 с небольшими добавками полиэтилена и бутадиенового каучука СКД-777.

Для повышения когезионной прочности резиновых смесей вводили два типа полиэтилена: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки ПНД 277-73 производства ООО «Ставролен» и линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) LLDPE 218 BJ производства SABIC, а для улучшения эксплуатационных свойств вводили бутадиеновый каучук марки СКД-777 (содержание 1,2 звеньев – 77,4%) производства ПАО «Сибур Холдинг».

Изготовление модельных резиновых смесей, наполненных техническим углеродом N330, проводили в резиносмесителе НААКЕ PolyLab в течение 9 минут с последующей доработкой на вальцах (вводили серу в течение 1,5 минут). Исходя из ранее полученных данных [5], была выбрана температура смешения резиновых смесей с добавлением ПЭВП – 140°C, ЛПЭНП – 130°C, а резиновые смеси на основе СКИ-3 и НК изготавливали при температурах 120, 130 и 140°C.

На основании проведенных исследований (рисунок 1) было установлено, что полиэтилен обоих типов значительно повышает когезионную прочность резиновых смесей (вплоть до уровня натурального каучука: 0,50–0,88 МПа).

Для повышения когезионной прочности до уровня резиновой смеси на основе натурального каучука и выше требуется введение 7–10 мас. % полиэтилена. Однако введение как ПЭВП, так и ЛПЭНП в количестве 10 мас. ч. и выше приводит к заметному снижению относительного удлинения при растяжении резиновой смеси и снижению времени начала реверсии при вулканизации.

Введение как полиэтилена ПЭВП, так и ЛПЭНП в количестве до 7 мас. ч. не существенно влияет на физико-механические и эксплуата-

ционные характеристики вулканизатов, однако наблюдается тенденция их снижения. Стоит выделить увеличение остаточного удлинения при разрыве, уменьшение эластичности по отскоку и усталостных характеристик. При содержании 10 мас.ч. происходит заметное снижение физико-механических и усталостных характеристик (рисунок 2).

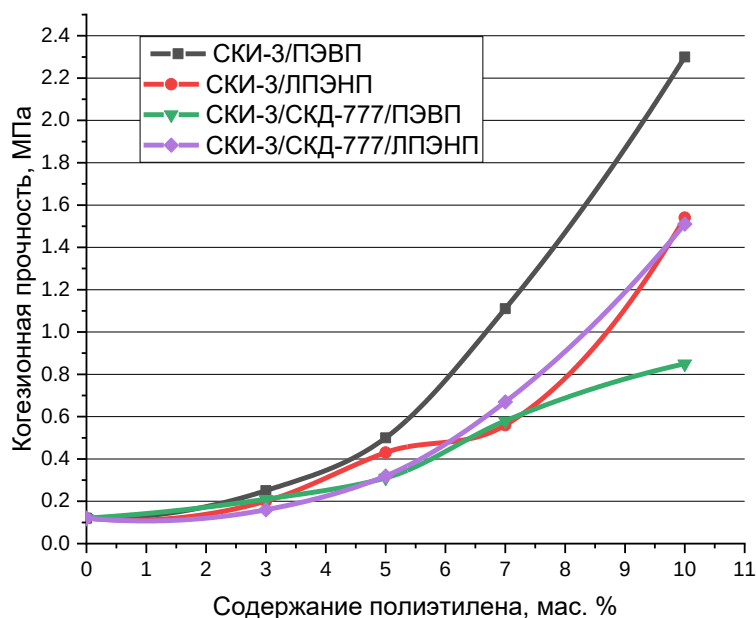


Рисунок 1 – Когезионная прочность резиновых смесей

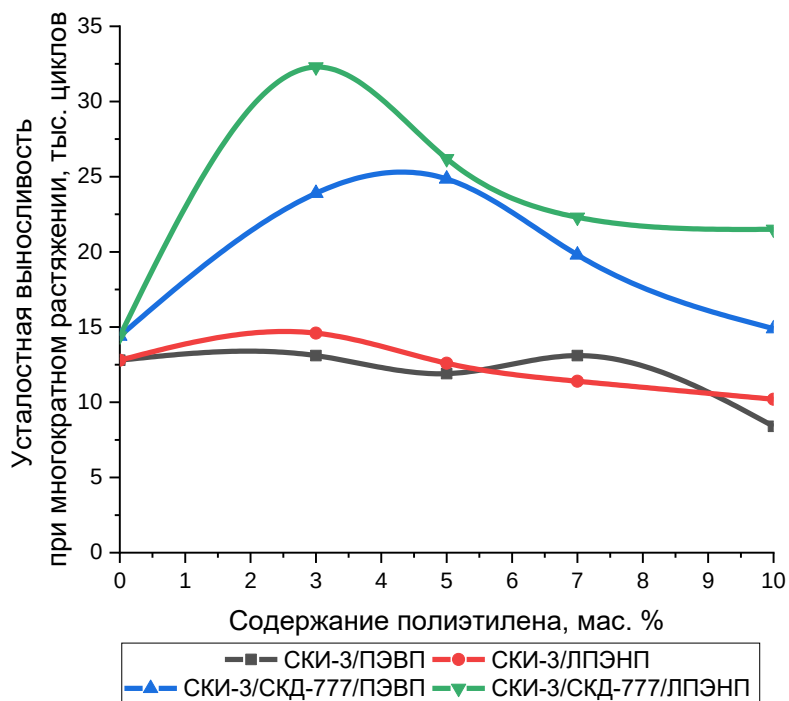


Рисунок 2 – Усталостная выносливость резин при многократном растяжении ($\epsilon=125\%$, частота 3 Гц)

В работе показано, что введение каучука СКД-777 в количестве 10 мас. % в эластомерные материалы на основе СКИ-3 и полиэтилена улучшает ряд ключевых свойств: повышается время начала реверсии резиновых смесей при вулканизации, улучшаются усталостные характеристики и эластичность по отскоку резин. Однако СКД-777 в количестве 10 мас. % приводит к снижению когезионной прочности на 23% и адгезионной прочности при отрыве от латуни на 16% по сравнению с эластомерными композициями на основе смеси СКИ-3 и полиэтилена.

Таким образом, показано, что введение, как полиэтилена высокой плотности, так и линейного полиэтилена низкой плотности в резиновую смесь на основе СКИ-3 позволяет повысить когезионную прочность до уровня резиновой смеси на основе натурального каучука. Впервые рассмотрено совместное использование 1,2-полибутадиена и полиэтилена для улучшения технологических и эксплуатационных свойств эластомерных материалов на основе СКИ-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Modification of synthetic polyisoprene by combination with high-density polyethylene / S.V. Chernyshov, L.R. Lyusova, M.B. Zharylganova, D.Y. Nebratenko // Military Technical Courier. – 2024. – Vol. 72, No. 4. – P. 1977–1991.

2. Натуральный и синтетические изопреновые каучуки, полученные с использованием катализаторов Циглера-Натта / А.А. Зуев, В.Л. Золотарев, И.П. Левенберг [и др.] // Тонкие химические технологии. – 2024. – Т. 19, № 2. – С. 139–148.

3. Effect of linear low-density polyethylene on the properties of elastomeric materials based on synthetic polyisoprene / S.V. Chernyshov, L.R. Lyusova, M.B. Zharylganova, L.A. Konyaeva // Polyolefins Journal. – 2024. – Vol. 11, No. 4. – P. 213–218.

4. Афанасьев С.В. Пути повышения когезионной прочности эластомеров: тем. обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. – 68 с.

5. Эластомерные композиции с повышенной когезионной прочностью на основе синтетического полиизопрена, 1,2-полибутадиена и полиэтилена высокой плотности / С.В. Чернышов, Л.Р. Люсова, С.Р. Махмудова [и др.] // Каучук и резина. – 2024. – Т. 83, № 4. – С. 194–199.

Д. А. Кусаковский, магистрант,
А. К. Шилин, асп., В. В. Климов, канд. хим. наук, доц.,
Е. В. Брюзгин, д-р хим. наук, проф.
А. В. Навроцкий, д-р хим. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «ВолГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Влага оказывает негативное воздействие на эксплуатируемые материалы, снижается срок службы металлических, бетонных конструкций и других материалов. В промышленности для защиты изделий от пагубного воздействия среды, применяются различные лакокрасочные составы (ЛКМ), образующие барьер для воздействия внешних факторов, таких как вода, УФ-излучение, кислород воздуха и т.д. [1]. Однако традиционные ЛКМ обеспечивают лишь физическое препятствие для проникновения агрессивных сред. Альтернативным подходом является создание супергидрофобных покрытий, характеризующимися краевыми углами более 150° и углом скатывания менее 10° [2]. Супергидрофобное состояние можно достичь сочетанием многомодальной топологией поверхности и низкой поверхностной энергией на границе раздела фаз [3, 4]. Придание поверхности низкой свободной энергии можно осуществить высокомолекулярными гидрофобизирующими агентами, например, сополимерам глицидилметакрилата с гексилметакрилатом соединениями, имеющими в своем составе оксиановые и алкильные группы [5, 6]. В работе, в качестве наполнителя полимерных композиций, для придания шероховатости использовали коммерчески доступный диоксид кремния, характеризующийся безвредностью для окружающей среды, низким классом пожаро- и взрывоопасности [7]. Кроме того, в соответствии с тенденциями развития «зеленой химии» предпочтительно использование более экологичных вододисперсионных составов [8, 9].

Целью работы является одностадийное получение устойчивых высоко и супергидрофобных покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата с гексилметакрилатом (ГеМА) и исследование влияния концентрации наполнителя и пленкообразователя на формируемую шероховатость и гидрофобные свойства покрытий.

Синтез сополимера поли-(ГеМА-со-ГМА) проводили по свободно-радикальному механизму аналогично ранее описанной методике [10] в смесевом растворителе марки 646 при 70°C в течение 24 часов.

Из полученного сополимера готовили растворы в смесевом рас-

творителе марки 646 с концентрацией 5 масс. %, к растворам добавляли навески наполнителя, соблюдая одинаковые массовые соотношения наполнитель: полимерное связующее, соотношение наполнителя к полимерному связующему варьировалось (0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2).

От полученной суспензии отбирали 2 мл и распыляли на предметное стекло размером 25×75 мм. Далее образцы ступенчато сушили, поднимая температуру от 20 до 140°C. В ходе работы проводили изучение лиофильных свойств покрытий в зависимости от соотношения массовых долей наполнителя к полимерному связующему.

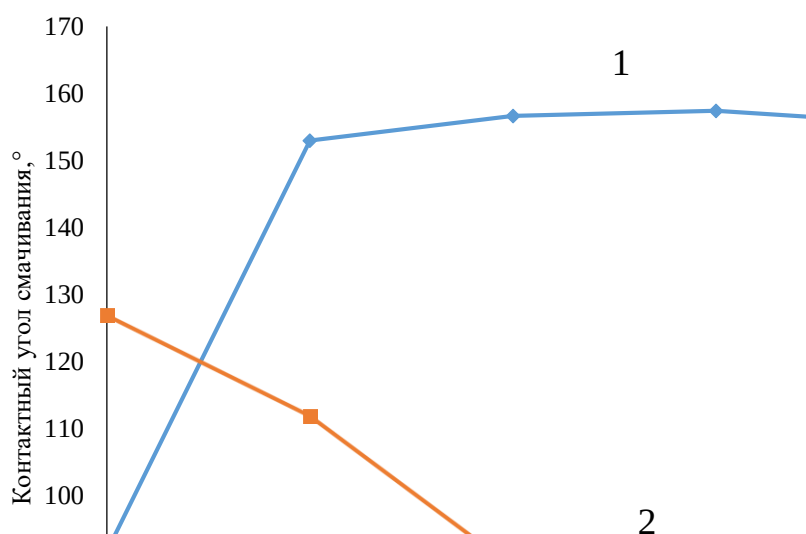


Рисунок 1 – Зависимость краевого угла смачивания и угла скатывания от соотношения наполнителя к полимерному связующему Поли-(ГеМА-со-ГМА): 1 – Краевой угол смачивания °; 2 – Угол скатывания °

Из рисунка 1, видно, что покрытие без добавления частиц обеспечивает гидрофобную поверхность с контактным углом до $91,5 \pm 1^\circ$. Увеличение количества наполнителя приводит к супергидрофобному, характеризующемуся значением краевых углов более 150° . Можем наблюдать, что при концентрации наполнителя в диапазоне $0,8 \div 1,2$ наблюдаются минимальные значениями углов скатывания в диапазоне. Увеличение значения угла скатывания может объясняться, образованием агломератов, приводящих к уменьшению шероховатости.

Из рисунка видно, что увеличение соотношения наполнителя к полимерному приводит к увеличению стабильности супергидрофобных свойств покрытий. Для образцов с соотношением наполнитель: полимер = $0,4 \div 0,8$ наблюдается снижение КУ в течение первых 9 часов контакта с дальнейшим выходом на плато с КУ $116 \pm 2^\circ$ и $140 \pm 2^\circ$, соответственно. При увеличении соотношения наполнитель: полимер до $1,2 \div 2$ наблюдается сохранение супергидрофобных свойств покрытия после 24 часов контакта с каплей воды.

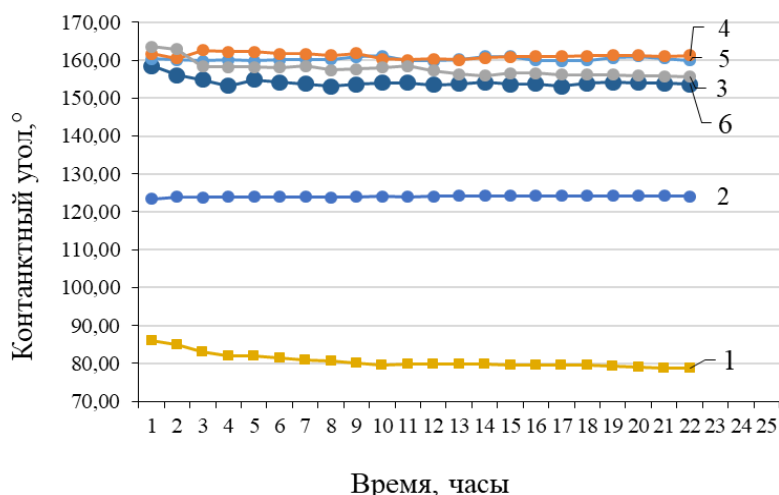


Рисунок 2 –Зависимость углов смачивания от времени контакта капли воды с поверхностью полимерных покрытий поли-(ГеМА-со-ГМА), для диапазона соотношения [наполнитель]:[полимерное связующее]:
1 – 0.4; 2 – 0.8; 3 – 1.2; 4 – 1.6; 5 – 2

В результате исследования полимерных покрытий на основе водно-неорганических эмульсий поли-(ГеМА-со-ГМА) 5 масс. %, при варьировании массового соотношения наполнитель: полимер в диапазоне $0 \div 2$, показано влияние формируемой шероховатости на гидрофобные свойства покрытий. Введение неорганического наполнителя в гидрофобный пленкообразователь приводит к увеличению гидрофобных свойств покрытий и позволяет достигнуть супергидрофобного состояния с углами смачивания до 157° , углами скатывания $6,1 \pm 1^\circ$ и стабильностью супергидрофобных свойств в течение 24 часов контакта с водой, оптимальная концентрация неорганического наполнителя по отношению к связующему находится в диапазоне наполнитель: полимер = $0,8 \div 1,6$.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ
 в рамках проекта № 23-73-00094*

ЛИТЕРАТУРА

1. Winnik M. A. Latex film formation // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 1997. – Vol. 2, № 2. – P. 192–199.
2. Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 619–638.
3. Makaryan, I. A., Sedov, I. V., Mozhaev, P. S. Current state and prospects of development of technologies for the production of superhydrophobic materials and coatings // Nanotechnol Russia. – 2016. – Vol. 11. – P. 679–695.
4. Одностадийный способ получения супергидрофобных покрытий, содержащих частицы наполнителя / А. К. Шилин, Д. А. Кусаков-

ский, А. С. Глущенко [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2023. – № 12(283). – С. 61–69.

5. Супергидрофобные покрытия на основе модифицированных наночастиц диоксида кремния / М. Д. Ле, В. В. Климов, Е. В. Брюзгин [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2024. – № 12(295). – С. 72–80.

6. The Superhydrophobic State Stability of Coatings Based on Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates on Cotton Fabric Surface / E. Bryuzgin [et al.] // *Fibers and Polymers*. – 2020. – Vol. 21, № 5. – P. 1032–1038.

7. Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency / H. Ogihara [et al.] // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28, № 10. – P. 4605–4608.

8. No-organic solvent, no-fluorinated waterborne superhydrophobic coatings based on SiO₂ and IBTS / Y. Yang [et al.] // *J of Applied Polymer Sci*. – 2024. – Vol. 141, № 25. – P. e55537.

9. Persistent pollutants: focus on perfluorinated compounds and kidney / F. Ferrari [et al.] // *Current Opinion in Critical Care*. – 2019. – Vol. 25, № 6. – P. 539–549.

10. An investigation of the hydrophobic property stability of grafted polymeric coatings on a cellulose material surface / V. V. Klimov [et al.] // *Polym. Sci. Ser. D*. – 2016. – Vol. 9, № 4. – P. 364–367.

УДК 678

С. В. Котова, канд. техн. наук, доц.
(РТУ МИРЭА, г. Москва, Российская Федерация)

СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ИХ ИССЛЕДОВАНИЮ И РАЗРАБОТКЕ

На кафедре химии и технологии переработки эластомеров уже более восьмидесяти лет ведётся научная работа, направленная на изучение адгезионных характеристик эластомеров и разработку клеев на их основе. За это время был собран значительный объём экспериментальных данных. В последние годы, благодаря развитию новых математических методов, активно развиваются современные подходы к исследованию адгезионных свойств [1].

В области изучения эластомерных клеевых составов Люсова Л.Р. впервые провела комплексный научный анализ изменений адгезионных свойств в зависимости от структуры эластомеров и их поведения в растворе. Это позволило создать широкий спектр новых и улучшенных клеевых эластомерных составов. В частности, было обнаружено, что между

молекулярной массой каучуков и свойствами клеевых составов существует экстремальная зависимость. Были разработаны принципы выбора оптимальных молекулярных масс с использованием коэффициента асимметрии в качестве критерия влияния молекулярно-массового распределения на адгезионные свойства эластомеров. Также была установлена линейная зависимость между коэффициентом асимметрии и адгезионными свойствами некоторых хлорсодержащих полимеров [2].

Установлены и другие корреляции типа «структура-свойство» применительно к эластомерным адгезионным материалам. На примере изготовления мебельных клеевых композиций показаны возможности по выбору марки бутадиен-стирольного термоэластопласта (БСТЭП) по линейным зависимостям между показателем текучести расплава и содержанием связанного стирола в термоэластопласте, твердостью, условной прочностью при растяжении и относительным удлинением эластомерных материалов на основе БСТЭП; температурой стеклования полистирольной фазы и прочностью связи резина/резина и ткань/ткань [3].

При разработке эластомерных материалов важно рассматривать их адгезионные характеристики комплексно, поскольку большинство рези нотехнических изделий представляют собой многослойные конструкции. Для моделирования процесса сборки полуфабрикатов необходимо оценивать клейкость смесей. Для прогнозирования эксплуатационных свойств готовых изделий важно понимать, как взаимодействуют между собой резина и конструкционные клеи. Стоит отметить, что компоненты резиновой смеси по-разному влияют на её адгезионные свойства.

Помимо физико-химических характеристик, которые влияют на способность полимеров соединяться друг с другом, необходимо создавать методы тестирования, которые позволяют наиболее точно имитировать работу клеевого соединения в реальных условиях эксплуатации. На примере разработки материалов из эластомеров с улучшенными адгезионными свойствами на основе бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) показано, насколько эффективен комплексный подход к изучению адгезионных свойств. Он включает в себя исследование прочности соединения в статических и динамических условиях, а также определение поверхностных характеристик и работы адгезии с помощью оптического прибора ОСА 15ЕС [4].

В процессе создания, изготовления и использования резино-кордных изделий крайне важно обеспечить надёжное сцепление между резиной и непрерывным наполнителем. Однако, существующие методы оценки адгезии не всегда позволяют точно предсказать поведение материала в реальных условиях эксплуатации, поскольку изделия обычно подвергаются динамическим нагрузкам, включающим многократное растяжение, сжатие или изгиб. Метод определения

прочности связи в резинокордных системах с использованием образца с «косой нитью» (ОКН) позволяет смоделировать в лабораторных условиях напряжения и деформации, возникающие на границе «корд-резина» в массе резины между нитями корда. Это позволяет воспроизвести реальные условия эксплуатации резинотехнических изделий [5].

Для полноты оценки уровня адгезионной прочности модельных резин на основе БНК с различным содержанием нитрила акриловой кислоты (НАК) с текстильным кордом марки 18 ПДУ использовали несколько методов. При испытании по традиционному методу определения прочности связи резина-корд (Н-метод по ГОСТ 14863-69), наблюдается повышение значения показателя адгезии в момент выдергивания нити из резинового блока относительно образцов с содержанием НАК 18 % для образцов с НАК 28% – на 35%, для образцов с НАК 40% – на 65%. В статических условиях испытания отличие между значениями прочности образцов с содержанием НАК 40% и НАК 18% составляет 17%. В динамических условиях значения усталостной выносливости определены на приборе MonTech FT 3000 при растяжении 85%, прочность образцов отличается на 47%. Также метод ОКН применялся для оценки действия различных модификаторов адгезии – модификатор РУ, талловая смола ТМ, талловая смола ТН и канифоль. Для статических условий характерны высокие прочностные характеристики для всех образцов, в том числе без модификатора. Как и при испытании по Н-методу наблюдается незначительное увеличение прочности резинокордных образцов с добавкой модификатора РУ (на 17%) по сравнению с немодифицированным. Введение смол ТН и ТМ приводит к увеличению прочности на 7% и 12% соответственно. Введение канифоли имеет обратный эффект, понижая прочность на 31%. В динамических условиях совершенно иная картина, показатели образцов со смолой ТН, модификатором РУ находятся на уровне образца без модификатора, на 23 и 14% соответственно. Напротив, введение канифоли повышает эксплуатационные параметры на 45%, а смола ТМ на 86%. Таким образом, в результате проведенных исследований было выявлено положительное влияние добавки канифоли и талловых смол на адгезионные параметры резин на основе БНК. Показано отличие эксплуатационных параметров резин не только от типа адгезионной добавки, но также от условий и метода испытаний. По результатам испытаний можно предположить положительный эффект использования канифоли в составе РТИ, эксплуатируемых преимущественно в динамических условиях. Введение в рецептуру изделий опытной смолы ТМ можно рекомендовать для изделий широкого профиля, эксплуатируемых как в статических, так и в динамических условиях. На адгезионные свойства резин также оказывает влияние смачиваемость поверхности, что определяет во многих случа-

ях полноту контакта на границе раздела фаз и создает благоприятные условия для межмолекулярного взаимодействия. Для определения поверхностного натяжения, являющегося критерием оценки свободной поверхностной энергии образцов резин, был выбран метод Оуэнса–Вендта (ОВ), основанный на определении краевых углов смачивания поверхности материалов различными жидкостями с известным поверхностным натяжением. Полученные значения краевых углов используются для расчета суммарной поверхностной энергии с помощью математической модели, согласно которой она представляет собой сумму двух составляющих – дисперсионной и полярной.

Полученные результаты расчета составляющих поверхностной энергии в достаточной степени коррелируют с фактически наблюдаемым смачиванием поверхности подложки полярными жидкостями (например, клеем на основе полихлоропрена), несмотря на погрешности в определении полярной составляющей. Описанные в работе промоторы адгезии оказывают влияние на обе составляющие поверхностной энергии. Показано, что более высокие адгезионные свойства демонстрируют образцы, имеющие более высокие значения полярной составляющей поверхностной энергии, а именно, содержащие смолу ТМ, что соответствует полученным значениям при испытаний клеевых соединений в динамических и статических условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Люсова Л. Р., Наумова Ю. А., Котова С. В. Развитие направления «эластомерные клеи» на кафедре химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ-МИРЭА // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2022. – № 10. – С. 3–12.
2. Люсова Л. Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных клеевых композиций: дис...докт. техн. наук: 05.17.06. – М., 2007. – 272 с.
3. Lyusova L. R., Naumova Y. A., Kotova S. V. On the results of application of correlation analysis during the investigation of the structure and properties of butadiene–styrene thermoplastic elastomers // Polymer Science. Series D. – 2021. – Т. 14, № 4. – С. 493–498.
4. Боброва И. В., Люсова Л. Р., Котова С. В., Забуга Н. Н. Исследование модификаторов адгезии для резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2022. – № 2. – С. 18–23.
5. Гамлицкий Ю. А., Мудрук В. И., Веселов И. В. Образец для лабораторных испытаний резинокордных композитов, позволяющий воспроизводить реальные условия нагружения // Каучук и резина. – 2022. – Т. 81, № 3. – С. 140.

О. В. Карманова, д-р техн. наук, зав. каф.,

А. А. Голякевич, асп.

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

А. В. Лешкевич, канд. техн. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск);

А. Ю. Люштык, нач. лаб.-гл. химик,

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

(ОАО «Белшина», г. Бобруйск)

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОГО АКТИВАТОРА ВУЛКАНИЗАЦИИ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ И УПРУГО-ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ШИННЫХ РЕЗИН

Получение резин с высокими показателями технологических и упруго-прочностных свойств невозможно без использования большой номенклатуры химикатов и различных технологических добавок. Современные резины могут эксплуатироваться в жёстких климатических условиях, при высоких механических нагрузках, а также в различных агрессивных средах без ухудшения свойств в течение длительного времени. Формирование такого комплекса свойств происходит в процессе вулканизации, за счёт образования сшитой структуры полимера.

На сегодняшний день для резиновой промышленности разрабатываются системы полифункционального действия, позволяющие сократить количество компонентов в рецептурах, а также существенно снизить удельные энерго- и ресурсозатраты на всех этапах производства [1]. Особое внимание уделяется сокращению опасных веществ, негативно влияющих как на человека, так и на окружающую среду.

В качестве активатора серных вулканизирующих систем широко применяется оксид цинка, который оказывает существенное влияние на образование поперечных связей и технические свойства готовых изделий [2]. Однако недостатком оксида цинка является его гидрофильный характер, который контрастирует с гидрофобной природой каучука, что влечет за собой его высокий расход для достижения хорошего распределения в полимерной матрице, это приводит к выделению оксида цинка в окружающую среду в процессе жизненного цикла резиновых изделий, в особенности при износе протекторов шин [3]. Несмотря на то, что проведены исследования по применению в качестве альтернативных активаторов вулканизации оксидов металлов, карбоксилатов и других соединений [4], полностью исключить оксид цинка из рецептуры резиновых смесей без их ущерба технологических, вулканизационных свойств и эксплуатационных характеристик резин не удастся. В связи с этим поиск безопасных заменителей окси-

да цинка является актуальным направлением исследований.

Цель работы – изучить возможность замены активаторной группы в промышленных рецептурах протекторных резин грузовых и сельскохозяйственных шин на комплексный активатор вулканизации марки «Вулктив С» производства ООО «Совтех», г. Воронеж.

В производственных условиях изготовлены резиновые смеси, в которых заменяли цинковые белила БЦОМ и стеариновую кислоту на продукт «Вулктив С» в эквимольном соотношении.

Проведен комплекс испытаний и определены: вулканизационные характеристики резиновых смесей, физико-механические, динамические и упруго-гистерезисные свойства вулканизатов (таблицы 1–2).

Таблица 1 – Вулканизационные и физико-механические свойства протекторных резин

Наименование показателей	Грузовая		Сельско- хозяйственная
	серийная	опытная	
Вулканизационные характеристики			
M _{min} , дН·м	2,7	2,9	2,8
M _{max} , дН·м	18	17,6	16,5
τ _s , мин	6,4	6,8	6,9
τ ₉₀ , мин	22,3	21,4	21,7
Δτ , мин ⁻¹	6,28	6,85	6,75
Физико-механические показатели*			
M ₃₀₀ , МПа	11,5	14,5	12,7
f _p , МПа	18,7	20,8	22,4
ε _p , %	438	420	505
θ , %	18	16	20

Примечание. $M_{\min}$ – минимальный крутящий момент; $M_{\max}$ – максимальный крутящий момент; τ_s – время начала вулканизации; τ_{90} – время достижения 90% степени вулканизации; $\Delta\tau$ – скорость вулканизации; M_{300} – условное напряжение при удлинении на 300%; f_p – условная прочность при растяжении; ϵ_p – относительное удлинение при разрыве; θ – относительное остаточное удлинение.

Анализ вулканизационных свойств исследуемых резиновых смесей показал некоторое ускорение вулканизации при использовании продукта «Вулктив С».

В ходе испытаний установлено, что при использовании активатора вулканизации «Вулктив С» показатели условной прочности при растяжении оставались на уровне эталонных образцов, а условное напряжение при 300 % удлинении возрастало, что свидетельствует о формировании вулканизационной структуры большей плотности. Динамические свойства опытных резин при испытании на многократное сжатие и усталостную выносливость при заданной деформации были

выше, чем у серийных резин. Значения тангенса механических потерь у опытных образцов сопоставимы с серийными либо выше (при температуре -20°C).

Таблица 2 – Динамические показатели протекторных резин

Наименование показателей	Сельско-хозяйственная		Грузовая	
	Серийная	Опытная	Серийная	Опытная
Сопротивление многократному сжатию E ср., %	1,41	1,66	1,26	1,31
Теплообразование по Гудричу (Δt), $^{\circ}\text{C}$	25	27	16	17
Усталостная выносливость в условиях заданной деформации ($E_0=150\%$), т.ц.	2,43	4,0	6,2	8,7
Истираемость, мЗ/ТДж	73	89	65	76

Таким образом, показано, что применение нового активатора вулканизации «Вулкатив С» позволяет заменить цинковые белила в промышленных рецептурах шин без ухудшения технологических и эксплуатационных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухутдинов А. А., Нелюбин А. А., Ильясов Р. С. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин. – Казань: ФЭН, 1999. – 400 с
2. Mostoni S., Milana P., Di Credico B., D'Arienzo M., Scotti R. Zinc-Based Curing Activators: New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process // Catalysts. – 2019. – № 9. – P. 664. – DOI: 10.3390/catal9080664.
3. Карманова О. В., Калмыков В. В Особенности формирования структуры вулканизатов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006 – Т. 8, № 2 – С. 112–116.
4. Карманова О. В., Лынова А. С., Шутилин Ю. Ф. Формирование вулканизационной структуры резин в присутствии различных активаторов вулканизации // Каучук и резина. – 2020 – Т. 79, № 3 – С. 150–153.

С. Г. Тихомиров, д-р техн. наук, проф.,
М. А. Кулигина, асп.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
Ж. С. Шашок, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск);
А. Ю. Люштык, нач. лаб.-гл. химик,
С. Н. Каюшников, канд. техн. наук, нач. инж.-техн. центра
(ОАО «Белшина», г. Бобруйск)

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗИН ПРИ ВВЕДЕНИИ В ИХ РЕЦЕПТУРУ РАДИАЦИОННОГО БУТИЛРЕГЕНЕРАТА

Производство и потребление полимерных материалов неуклонно возрастает в различных областях. Переработка резиновых изделий, вышедших из эксплуатации, их регенерация и таким образом, возвращение в технологический цикл углеводородного сырья является актуальными задачами.

На территории РФ с 2019 года запрещено захоронение многих видов отходов, в их числе отработанных пневматических шин, включающих изделия, армированные текстильным кордом, металлокордом, резиновых комплектующих машин, механизмов, технологического оборудования. В то же время рост количества автотранспорта обусловил увеличение производства и потребления автомобильных шин и резиновых изделий, применяемых при их производстве, поэтому проблема переработки отходов отработанных резиновых изделий приобретает все большее значение [1].

Существующие в настоящее время методы регенерации основаны на использовании сложного оборудования, являются многоступенчатыми, подразумевают использование химических соединений в качестве активаторов регенерации, характеризуются образованием побочных продуктов - сточных вод, летучих соединений и т. д [2–4].

Использование ионизирующего излучения при регенерации отработанных резин на основе насыщенных каучуков позволит решить некоторые из указанных проблем и получить регенерат с прогнозируемыми свойствами за счет варьирования условий обработки материала на его технические свойства [5–6].

В качестве объектов исследования использованы образцы диафрагменной резины, которые были подвергнуты воздействию ускоренных электронов при поглощенной дозе 35 кГр. Дополнительно проведена термомеханообработка полученных облученных по двум режимам:

- 1) на вальцах в течение 30 мин при зазоре 2 мм (шифр образца РБР-1);

2) в резиносмесителе в два стадии при 30%-ой загрузке камеры: I стадия – 35 мин при скорости вращения роторов 45 об/мин, II стадия – 15 мин при 60 об/мин (шифр образца РБР-2).

Использование данных режимов позволяет смоделировать процесс термомеханообработки и дальнейшие свойства бутилового регенерата с использованием оборудования валкового и роторного типа.

На основе полученных бутилрегенератов были изготовлены две резиновые смеси: контрольная и модельная (таблица 1). Модельная смесь предусматривает частичную замену хлорбутилкаучука на радиационный бутилрегенерат. Резиносмещение проводили в две стадии: I стадия – изготовление маточной резиновой смеси с последующей доработкой на вальцах при зазоре 2 мм и вылежкой в течение не менее 4 ч; II стадия – введение вулканизирующей группы. Двухстадийное смешение позволяет избежать негативного явления – подвулканизации, вызванного повышением температуры маточной смеси в камере пластикодера.

Таблица 1 – Рецепты резиновых смесей

Наименование компонентов	Шифры образцов и содержание компонентов, мас.ч.	
	контрольный образец	модельная смесь
Натуральный каучук	10	10
Бутадиен-стирольный каучук	20	20
Хлорбутилкаучук	70	60
Регенерат РБР-1 или РБР-2	–	20
Ингредиенты по рецепту	110	110
Всего:	202	202

Для физико-механических испытаний образцы вулканизовали по режиму 170°C×10 мин. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Установлено, что при введении в рецептуру 20 мас. ч. бутилрегенерата РБР снижение условной прочности при разрыве составило 1 МПа, при этом относительное удлинение вулканизата на основе РБР-1, которое составило 460% было выше контрольного образца (430%).

Проведено исследование влияние термического старения на полученные вулканизаты на основе РБР и контрольного образца. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.024-74, режим термического старения: 100°C×72 ч. Снижение прочностных характеристик вулканизатов для контрольной резины составило 20%, для опытных образцов – 22–25%.

Таблица 2 – Физико-механические показатели вулканизатов

Наименование показателей	Шифры образцов		
	контроль- ный образец	РБР-1	РБР-2
Условное напряжение при удлинении на 300%, МПа	4,0	3,6	3,8
Условная прочность при разрыве, МПа	6,6	5,5	5,5
Относительное удлинение при разрыве, %	430	460	416
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	8,5	8,5	9,0

Полученные экспериментальные данные дополнили базу данных, которая формировалась для разработки математических моделей, описывающих кинетику деструкции основных и поперечных связей молекулярной структуры облученных и теромеханообработанных резин, динамику моментов её молекулярно-массового распределения, предназначенных для прогнозирования свойств резин при использовании бутилрегенерата разного качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tikhomirov S. G., Karmanova O. V., Podvalnyi S. L., Khvostov A. A., Karmanov A. V. Investigation of the kinetics of the radiation destruction of elastomers // *Advanced Materials & Technologies Founders*. – № 2. – 2018. – P. 29–42.
2. Karmanova O. V., Tikhomirov S. G., Kayushnikov S. N. Obtaining and using of reclaimed butyl rubber with the use of ionizing radiation // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2019. – Vol. 159. – P. 154–158.
3. Хакимуллин Ю. Н. Структура, свойства и применение радиационных регенератов резин на основе бутилкаучука. – Казань. – 2011. – 188 с.
4. Дроздовский В. Ф. Применение модифицированных и немодифицированных измельченных вулканизатов // *Каучук и резина*. – 1997. – № 2. – С. 48.
5. Дроздовский В. Ф. Переработка и использование невозстанавливаемых изношенных шин. – Москва: ВЕСКОМ. – 2018. – 370 с.
6. Zaharescu T., Cazac C., Jipa S., Setnescu R. Assessment on radiochemical recycling of butyl rubber // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. – 2001. – Vol. 185. – P. 360–364.

УДК: 539.23+691.175.2

В. В. Николайчук, асп.,
В. И. Куликовская, канд. хим. наук, зам. дир.
(ИХНМ НАН Беларуси, г. Минск);
Д. В. Стрельченя, студ. (БГУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НАНОКОМПОЗИТА ХИТОЗАН-СЕРЕБРО С ПЕКТИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

Интерполиэлектродитные комплексы (ИПЭК) представляют собой особый класс полимерных соединений, образующихся чаще всего в результате взаимодействия противоположно заряженных полиэлектролитов. Уникальность ИПЭК заключается в возможности получения на их основе различных композиционных материалов с заданными свойствами (деформационно-прочностными, сорбционными, структурно-механическими и др.) путем варьирования их состава. На основе ИПЭК можно получать широкий спектр функциональных материалов (в том числе макропористые матрицы), физико-химические и биологические свойства которых будут определяться природой и структурой используемых полиэлектролитов (молекулярной массы, конформации макромолекул, плотности заряда), а также условиями их формирования (рН и ионной силы раствора, температуры, концентрации и соотношения компонентов) [1]. Особое внимание уделяется потенциалу применения ИПЭК на основе полисахаридов в качестве раневых покрытий в медицине, что обусловлено их высокой гемо- и биосовместимостью, ранозаживляющим действием, а также схожестью по структурной организации с биологическими материалами [2].

Целью данной работы являлось получение и изучение закономерностей формирования интерполиэлектродитных комплексов на основе наноконпозитов хитозан-серебро с пектином и его производными.

В качестве поликатиона в работе использовали наноконпозит хитозан-Ag (Хит-Ag, гидродинамический диаметр 111 ± 57 нм, дзета-потенциал 47 ± 6 мВ), а качестве полианиона – пектин (Пект, Classic, 89 кДа, степень этерификации 38%), окисленный пектин (Пект-8, 8 ммоль альдегидных групп на 1 г пектина), наноконпозит пектин-Ag (Пект-Ag, гидродинамический диаметр 22 ± 6 нм, дзета-потенциал -61 ± 5 мВ).

Интерполиэлектролитные комплексы Хит-Ag/Пект, Хит-Ag/Пект-8 и Хит-Ag/Пект-Ag получали путем сливания растворов в объемном соотношении полианион:поликатион от 0,1 до 2 (концентрация растворов по полимеру 1 мг/мл). Молярное соотношение NH_2 -групп хитозана к CHO -группам пектина, рассчитанное на основании степени деацетилирования хитозана и величины йодного числа пектина, составило от 0,19 до 3,76 (Пект) и от 0,06 до 1,27 (Пект-8). Спустя 3 часа после сливания отмечали помутнение растворов и выпадение грубодисперсного осадка (рисунок 1).

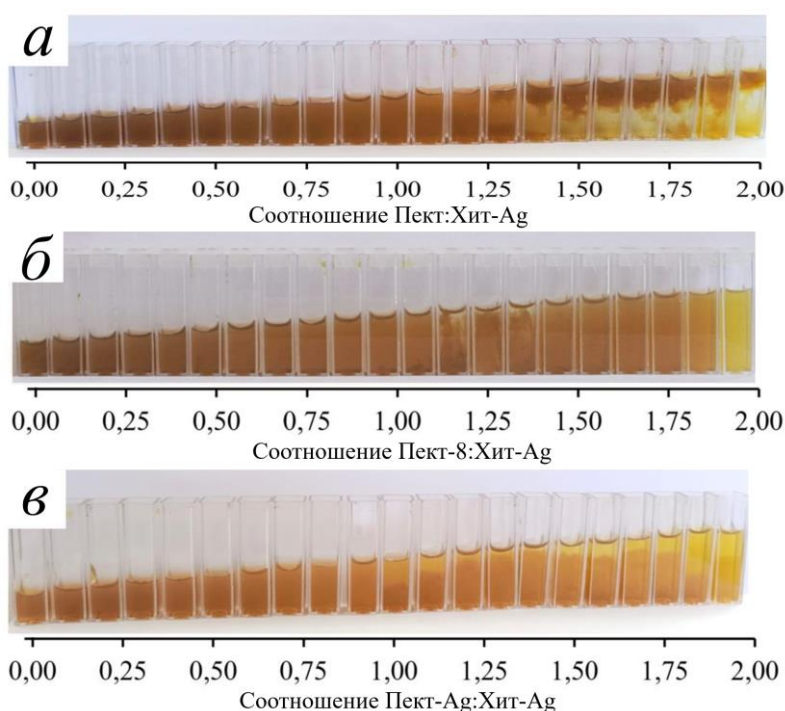


Рисунок 1 – Внешний вид комплексов Хит-Ag/Пект (а), Хит-Ag/Пект-8 (б) и Хит-Ag/Пект-Ag (в)

Образование комплексов за счет электростатического взаимодействия между компонентами было подтверждено изменением дзета-потенциала комплексов, который исследовали методом электрофоретической подвижности на Zetasizer Nano ZS (Рис. 2 а-в). Средняя величина дзета-потенциала исходного нанокомпозита Хит-Ag составляла $47,0 \pm 1,3$ мВ, при взаимодействии с полианионом наблюдалось его постепенное снижение. Изoeлектрическая точка (полная нейтрализация зарядов компонентов) наблюдалась при объемном соотношении Пект:Хит-Ag=1,63, Пект-8:Хит-Ag=1,23 и Пект-Ag:Хит-Ag=1,24.

Методом динамического рассеяния света установлено, что с увеличением количества полианиона в реакционной смеси увеличивался гидродинамический диаметр частиц, и при объемных отношениях полианион:поликатион 1,3, 1,2 и 0,8 в комплексах Хит-Ag/Пект,

Хит-Ag/Пект-8 и Хит-Ag/Пект-Ag соответственно размер частиц превышал 1 мкм.

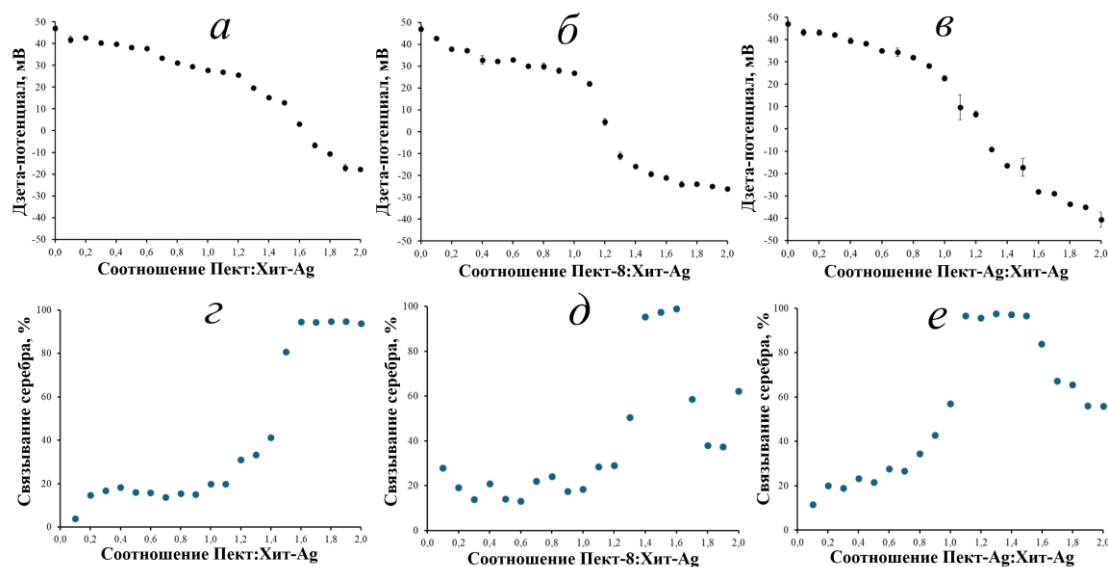


Рисунок 2 – Дзета-потенциал (а-в) и связывание серебра (г-е) для комплексов Хит-Ag/Пект (а, г), Хит-Ag/Пект-8 (б, д) и Хит-Ag/Пект-Ag (в, е)

При взаимодействии нанокompозита Хит-Ag с пектином и его производными наблюдалось связывание серебра в нерастворимый комплекс. Количество связанного серебра оценивали спектрофотометрически по площади пика до и после центрифугирования (рисунок 2 г-е). Так, при объемных отношениях Пект:Хит-Ag $\geq 1,6$, Пект-8:Хит-Ag от 1,4 до 1,6 и Пект-Ag:Хит-Ag от 1,1 до 1,5 доля связанного серебра составляла более 95%.

На основе полученных данных выбраны соотношения полианион:поликатион для дальнейшего получения структурированных матриксов на основе ИПЭК.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект X24B-002).

ЛИТЕРАТУРА

1. Интерполиэлектролитные комплексы: достижения и перспективы применения / В. А. Изумрудов, Б. Х. Мусабаева (Кушикбаева), Ж. С. Касымова [и др.] // Успехи Химии. – 2019. – Т. 88, № 10. – С. 1046–1062.
2. Pharmaceutical and Tissue Engineering Applications of Polyelectrolyte Complexes / S. Raj, P. Kumar Sharma, R. Malviya // Current Smart Materials. – 2018. – Т. 3, № 1. – С. 21–31.

В. В. Бердников, асп.,
О. В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
А. В. Фирсова, канд. техн. наук, зав. лаб.
(ВФ ФГБУ «НИИСК» им. академика С.В. Лебедева,
г. Воронеж, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ ДЛЯ ШИННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

На протяжении последнего десятилетия наблюдается существенное ужесточение требований к эксплуатационным характеристикам шин. Особое внимание уделяется обеспечению надежности езды, снижению расхода топлива и повышению экологичности. Современные шины должны обладать высокими сцепными характеристиками, как на сухом, так и на влажном и обледенелом дорожном покрытии, низким сопротивлением качению, высокой износостойкостью. Как показывает общемировой опыт, «растворный» бутадиен-стирольный каучук с повышенным содержанием 1,2-звеньев структур, содержащий функциональные группы в составе полимерной цепи, способен удовлетворить современным требованиям, предъявляемым к протекторным резинам [1].

В настоящее время «растворные» бутадиен-стирольные каучуки (ДССК), получаемые методом анионной полимеризации в присутствии литийорганических инициаторов, находят все более широкое применение в производстве так называемых «зеленых» легковых шин нового поколения, в рецептурах протекторных резин которых в качестве наполнителей используются кремнеорганические наполнители [1–3].

Известно [4], что использование высокодисперсного кремнеземного наполнителя, характеризующегося большой площадью удельной поверхности, позволяет добиться уменьшения сопротивления качению на 40% и снижения теплообразования на 30% без снижения сцепления шин на мокрой дороге и без ухудшения показателей износостойкости. Однако, как следует из результатов многолетней практики, кремнеорганические наполнители (белая сажа) достаточно плохо совмещаются с каучуками ДССК, в связи с чем, при производстве резиновых смесей в каучуки вводятся ускоряющие агенты сочетания, например Si-69, количество которых составляет 10–12% на каучук. Но даже агент сочетания не в должной степени обеспечивает взаимодействие каучука с белой сажой, и шины имеют недостаточно высокие эксплуатационные свойства, что особенно ярко проявляется у скоростных легковых шин [5]. Одним из способов решения данной про-

блемы является получение модифицированных бутадиен-стирольных сополимеров, содержащих функциональные полярные группы в составе полимерной цепи, наличие которых позволяет увеличить сродство макромолекул каучуков к поверхности кремнеземных наполнителей, что позволяет в свою очередь улучшить динамические свойства шинных резин на их основе [6].

Существует несколько видов функционализации растворных бутадиен-стирольных «литиевых» каучуков, позволяющих ввести функциональные полярные группы как по концам, так и вдоль полимерной цепи [3, 7, 8]. Особый интерес представляет получение каучуков ДССК, функционализированных вдоль полимерной цепи, что дает возможность введения в состав макромолекул гораздо большего количества полярных групп, чем в случае функционализации каучука по концам цепи и позволяет значительно улучшить взаимодействие каучука с белой сажей. На сегодняшний день в литературных источниках приведено небольшое количество сведений о проведении исследований в области получения каучуков ДССК, функционализированных вдоль полимерной цепи. В связи с чем, работы в данном направлении представляются перспективными и практически значимыми.

Осуществление функционализации каучука ДССК вдоль полимерной цепи может быть реализовано проведением сополимеризации бутадиена со стиролом и дополнительным мономером, содержащим функциональные группы. В Воронежском филиале ФГБУ «НИИСК» впервые разработан способ получения модифицированного растворного бутадиен-стирольного каучука, содержащего функциональные метильные группы вдоль полимерной цепи, осуществляемый проведением сополимеризации бутадиена, стирола и дополнительного мономера – альфаметилстирола (при массовом соотношении стирол:альфа-метилстирол=1:1) в среде углеводородного растворителя, с использованием в качестве иницирующей системы литийорганического соединения – *n*-бутиллития и модифицирующей добавки, которая представляет собой смешанный натрий-кальциевый алкоголь на основе смеси высококипящих спиртов – N,N,N',N'-тетра(оксипропил)этилендиамина и тетрагидрофурфурилового спирта [7].

Реакция образования комплексного инициатора протекает в растворе мономеров (шихте) в режиме «*in situ*», после чего происходит иницирование сополимеризации, протекающей в гомогенной среде с достижением значения конверсии мономеров 98% за 1 час.

Результаты испытаний показали, что новый функционализированный бутадиен-стирольный каучук обладает улучшенной перерабатываемостью, о чем свидетельствуют показатели усадки сырых резиновых смесей, более высоким комплексом физико-механических и упруго-

гистерезисных свойств, чем серийный нефункционализированный каучук ДССК: высокая прочность при разрыве (не менее 20 МПа), увеличенное относительное удлинение при разрыве (не менее 600%), высокая устойчивость к динамическим нагрузкам (более 500 тыс. циклов), пониженные значения тангенса угла механических потерь при 60°C

ЛИТЕРАТУРА

1. Фирсова А. В., Харитонов А. Г., Карманова О. В., Лынова А. С. Функционализированные сополимеры бутадиена со стиролом на основе усовершенствованных металл-алкоголятных систем // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2021. – Т. 83, № 4 (90). – С. 302–307.

2. Фирсова А. В., Карманова О. В., Глуховской В. С., Ситникова В. В. Синтез бутадиен-стирольных статистических сополимеров на магнийсодержащем инициаторе // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2015. – № 1 (63). – С. 159–163.

3. RU 2644775 С2. Глуховской В. С., Ситникова В. В., Фирсова А. В., Блинов Е. В. Способ получения функционализированных сополимеров бутадиена со стиролом.

4. Глуховской В. С., Литвин Ю. А., Ковтуненко Л. В. Основные направления научных исследований по полимерам анионной полимеризации // Каучук и резина. – 2009. – № 2. – С. 9–15.

5. Гусев А. В., Рачинский А. В., Ситникова В. В., Ефремов А. А., Ткачев А. В., Бочаров В. Д., Киреев В. В., Глуховской В. С. Свойства промышленных высоковинильных бутадиен-стирольных растворных каучуков // Каучук и резина. – 2010. – № 1. – С. 14–16.

6. Фирсова А. В., Бердников В. В., Харитонов А. Г., Комаров Е. В. Новые функционализированные сополимеры бутадиена со стиролом на основе металл-алкоголятных систем // В сборнике: Инновации в области химии и технологии высокомолекулярных соединений. Polymer material contest. – Материалы IX международной конференции-конкурса. – Воронеж, 2021. – С. 84–85.

7. Фирсова А. В., Полухин Е. Л., Харитонов А. Г., Бердников В. В., Игуменова Т. И., Михалева Н. А., Лынова А. С. Способ получения модифицированных сополимеров бутадиена со стиролом, альфаметилстиролом и композиций на их основе // В сборнике: Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии. – Материалы XXVII научно-практической конференции. – Москва, 2022. – С. 42–43.

8. Фирсова А. В., Карманова О. В., Глуховской В. С. Новые модификаторы для функционализации бутадиен-стирольных каучуков // В сборнике: Проблемы и инновационные решения в химической технологии (ПИРХТ-2019). – 2019. – С. 356–357.

А. С. Москалев, канд. техн. наук, доц.,
Ю. Ф. Шутилин, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ПРИМЕНЕНИЕ БУТИЛРЕГЕНЕРАТА В РЕЗИНАХ ВОДОНАБУХАЮЩИХ УПЛОТНИТЕЛЕЙ

Для гидроизоляции стыков сборных железобетонных конструкций, «холодных швов» при бетонировании, при строительстве тоннелей, для уплотнения мест вывода коммуникаций и т. п. применяют эластомеры, характеризующиеся высокой водонабухающей способностью [1]. В условиях экономических санкций со стороны стран ЕЭС, США и их союзников возникла проблема обеспечения российского рынка водонабухающими эластомерными материалами (ВЭМ) с высокими технологическими и эксплуатационными показателями.

При разработке высоконаполненных эластомерных материалов, включающих различные типы каучуков, наполнителей, модификаторов, технологических добавок и др. необходимо обеспечить равномерность распределения компонентов по всему объему материала и исключить их вымывание в процессе эксплуатации. При разработке водонабухающих материалов следует учитывать, что увеличение сорбционной емкости полимерного композита приводит к ухудшению упруго-прочностных свойств материала. Поэтому актуальной научно-технической задачей является выбор оптимального состава композиций и параметров технологических процессов, обеспечивающих получение водонабухающих эластомерных материалов с высоким комплексом технологических и эксплуатационных показателей.

Предложено производить ВЭМ на основе отходов шинной промышленности (регенерат бутилкаучука) и легкодоступных дешевых наполнителей, которые добываются в Воронежской области, что позволит снизить затраты на транспортировку, а также снизить себестоимость и, соответственно, рыночную стоимость ВЭМ. Использование в составе эластомера регенерата бутилкаучука помимо экономической целесообразности, имеет огромное экологическое значение, позволяя снизить объем промышленных отходов и тем самым улучшить экологическую обстановку.

В рецептуре в качестве полимерной основы композитов использовали регенерат на основе бутилкаучука БК-1675 (ТУ 2294-021-4815-8319-2012), полученный при обработке ионизирующим излуче-

нием – ускоренными электронами [3], в качестве водопоглощающей добавки использовали бентонит марки П1Т2 производства АО «Журавский охровый завод» (Воронежская область) (ГОСТ 280177-89) и бентонит марки П1Т1 производства ООО «АзРосПромИнвест» Даш-Салахлинского месторождения (ГОСТ 28-177-89) (Азбентонит), а также водонабухающую добавку на основе полиакриламида Полифлок (ТУ 2414-002-74301823-2007).

Для активации бентонита использовали комбинацию хлорида натрия (ГОСТ Р 51574-2018), карбоната натрия (ГОСТ 5100-85) [3]. В качестве наполнителя использовали белую сажу марки БС-100 (ГОСТ 18307-78). В качестве диспергатора компонентов использовали технологическую добавку ТАД-КЦ (ТУ 20.59.56-004-31273447-2023). Рецептуры резиновых смесей приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Рецептуры резиновых смесей

Шифр	Компоненты	Содержание, мас. ч.
БРЖ100-20	Каучук БК-1675	50
	Бутилрегенерат	50
	Азбентонит	100
	Технологическая добавка ТАД-КЦ	5
	Белая сажа Б-120	10
	Полиакриламид (ПАА)	20
БРА100-20	Каучук БК-1675	50
	Бутилрегенерат	50
	Бентонит производства АО «Журавский охровый завод» марки П1Т2, активированный NaCl и Na ₂ CO ₃	100
	Технологическая добавка ТАД-КЦ	5
	Белая сажа	10
	Полиакриламид (ПАА)	20

Эластомерные композиции изготавливали на вальцах ЛБ 320 160/160 с фрикцией 1:1,14 при температуре 60–70°С. Образцы водонабухающих эластомерных материалов вырубали из листов резиновой смеси штанцевым ножом в виде лопаток.

Регенераты, получаемые при переработке резинотехнических изделий, на сегодняшний день являются наиболее востребованными видами вторичного сырья. В работе проводили двухступенчатую механообработку бутилрегенерата (резиносмеситель совместно с вальцами) для достижения необходимых технологических свойств. Был подобран режим, позволяющий получить показатель вязкости по Муни, обеспечивающий удовлетворительные условия

смешения и равномерное распределение компонентов в получаемой композиции. Были изготовлены эластомерные композиции на основе бутилрегенерата с использованием активированных бентонитов и полиакриламида. Их показатели вязкости по Муни представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели вязкости по Муни водонабухающих материалов на основе различных добавок

Образец	Вязкость по Муни, усл. ед.
БРЖ100-20	74
БРА100-20	65

Начальная вязкость бутилрегенерата составляла 48 единиц. Смешение регенерата с большим количеством бентонита закономерно привело к увеличению вязкости, поэтому в композицию также добавляли технологические добавки, снижающие вязкость и улучшающие переработку.

В итоге получены композиции с довольно высокой вязкостью по Муни 65 и 74 единицы, что, тем не менее, позволяет получить из них образцы с необходимыми технологическими свойствами.

Была проведена оценка максимальной степени набухания образцов в пресной и минерализованной воде и изучена кинетика водопоглощения в течение 168 ч (таблица 3).

Введение бентонита Журавского месторождения обеспечивает максимальную степень набухания образцов в течение 72–96 ч, а Азбентонита – за 24–72 ч с последующим увеличением степени набухания в зависимости от состава композиций. Отмечено, что образцы на основе Азбентонита имеют более высокую набухающую способность.

Максимальная скорость набухания отмечалась в первые 12 ч для образцов БРЖ100-20 и в течение 6 ч для образцов БРА100-20.

Для образцов БРЖ100-20 максимальная степень набухания составила 70%, БРА100-20 – достигала 105%.

Таблица 3 – Степень набухания образцов ВЭМ

Время, ч	Степень набухания, %/ образец			
	пресная вода		минерализованная вода	
	образец БР-БЖ100-ПАА20	образец БР-АБ100-ПАА20	образец БР-БЖ100-ПАА20	образец БР-АБ100-ПАА20
1	2	3	4	5
0,5	2,15	8,09	1,66	4,00
1	3,04	11,90	2,53	5,90
2	4,74	17,70	3,80	9,72

Продолжение таблицы 3

3	6,17	23,42	5,14	11,83
4	6,94	28,30	5,90	14,48
1	2	3	4	5
5	8,64	31,37	6,72	17,21
6	9,59	35,18	7,52	18,81
24	20,23	70,54	15,21	40,17
48	26,82	87,00	20,69	51,00
96	30,50	102,23	24,70	61,46
120	32,78	102,74	26,69	62,85
144	33,19	107,99	27,26	67,83
168	34,36	105,90	28,06	69,29

Таким образом, предложенные технологические решения производства водонабухающих эластомерных материалов позволяют получить конкурентоспособную продукцию из доступного сырья и снизить отходы полимерных материалов, что окажет благоприятное влияние на экологическую обстановку в регионе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малбиев С. А., Горшков В. К., Разговоров П. Б. Полимеры в строительстве: учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2008 – 456 с.
2. Mathematical modeling of the thermomechanical destruction process of elastomers treated with ionizing radiation / A. K. Pogodaev, S. G. Tikhomirov, O. V. Karmanova [et al.] // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2019. – Vol. 54, No. 5. – P. 902–908.
3. Эластомерные невулканизованные гидроизоляционные материалы строительного назначения / О. В. Карманова, А. С. Москалев, Ю. Ф. Шутилин, Л. А. Власова // Вестник ВГУИТ. – 2016. – № 4. – С. 228–232.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ ЛАТЕКСОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗВЕНЬЯМИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

Полимерные водные дисперсии широко применяются в промышленности для формирования пленочных покрытий на различных поверхностях. При изготовлении защитных покрытий особый интерес представляют водные дисперсии, синтезированные с участием хлорсодержащего мономера. Пленки из таких латексов обладают комплексом свойств, обеспечивающих масло-, бензо-, огне- и химическую стойкость. Винилиденхлорид (ВДХ) является наиболее подходящим мономером для включения необходимых хлор-групп в состав сополимера. ВДХ – один из самых первых мономеров, используемых в производстве винильных мономеров. Полимеры на его основе ограничено используются в чистом виде из-за трудностей при переработке. Чаще всего ВДХ подвергается сополимеризации в эмульсии с другими мономерами [1]. Модифицируя состав сополимеров путем применения различных мономеров и изменяя соотношение компонентов, можно создать широкий спектр материалов, применимых в разных сферах промышленности.

В работах [2–4] представлены исследования, на основании которых были разработаны условия синтеза хлорсодержащих латексов с улучшенными характеристиками по одностадийной и двухстадийной технологиям. При расширении линейки типов синтетических латексов возрастает потребность в исследовании процессов пленкообразования, структуры и свойств формируемых из них пленок. Целью данной работы являлось исследование закономерностей пленкообразования новых типов хлорсодержащих латексов.

На пилотной установке опытного цеха Воронежского филиала НИИСК были получены эмульсионной сополимеризацией опытные партии латексов из следующих мономеров: бутадиен, акрилонитрил, метакриловая кислота и винилиденхлорид. По одностадийной технологии были получены латексы марок БНВК и БНВ, по двухстадийной БНВ-ГК. Для сравнения были также исследованы импортные хлорпреновые латексы (LiprenB, DispercoolC74) Характеристики латексов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства хлорсодержащих латексов

Показатели	БНВК	БНВ	БНВ-ГК	Lipren B	Dispercool C74
с.о., %	42,0	54,5	54,0	52,1	57,6
σ , мН/м	31,5	31,5	40,9	40,0	40,7
pH	7,4	9,9	8,5	13,2	13,3
d, нм	157,5	125	198,8	166,4	164,9
Жесткость по Дефо, гс	1250	1210	1350	–	–
Вязкость по Муни, МБ (1+4) 100°C	68,5	33,2	63	–	–

Известно [5], что процесс пленкообразования проходит через несколько стадий, включая концентрирование латекса посредством испарения воды, превращение низковязкой системы в капиллярную структуру и последующее образование полимерной пленки под воздействием межмолекулярных сил. На этапе сжатия промежуточного геля (синерезиса) частицы подвергаются деформации и упорядочению, что ведет к формированию равномерной структуры неразрушающейся гель-пленки. После высушивания эта гель-пленка за счёт сил аутогезии преобразуется в гомогенную пленку. Учитывая эти положения, особое внимание было уделено исследованию процесса формирования сырого латексного геля из изучаемых латексов (таблица 2), поскольку значение этого параметра важно для предотвращения возникновения дефектов в процессе сушки и определения конечной структуры и свойств плёнок.

Таблица 2 – Эластичность сырого латексного геля хлорсодержащих латексов

Показатель	БНВК	БНВ	БНВ-ГК	Lipren B	Dispercool C74
Эластичность сырого геля, %	От 1000 до 1600	От 0 до 50	От 1080 до 1510	От 800 до 1050	От 900 до 1000

Из исследуемых образцов латексов наилучшие характеристики показали марки БНВК и БНВ-ГК в сравнении с образцами хлоропреновых латексов.

Следующим шагом исследования стал анализ когезионных упруго-прочностных характеристик пленок, полученных из латексов (рисунок). Эти свойства материала отображают его способность сохранять свою целостность и противостоять разрушению под влиянием внешних нагрузок. Они необходимы для оценки долговечности и надежности изделий в условиях механических воздействий. Результаты показали, что среди винилиденхлоридсодержащих латексов выделяется марка БНВК, которая обладает более высоким модулем упругости и прочностью по сравнению с остальными образцами. Увеличе-

ние количества полярных групп на каждое мономерное звено усиливает взаимодействие между молекулами, повышает энергию когезии и, соответственно, улучшает прочностные характеристики материала. Что касается относительного удлинения, то испытания пленки из латекса марки БНВ продемонстрировали результаты, сопоставимые с показателями импортных хлоропреновых латексов.

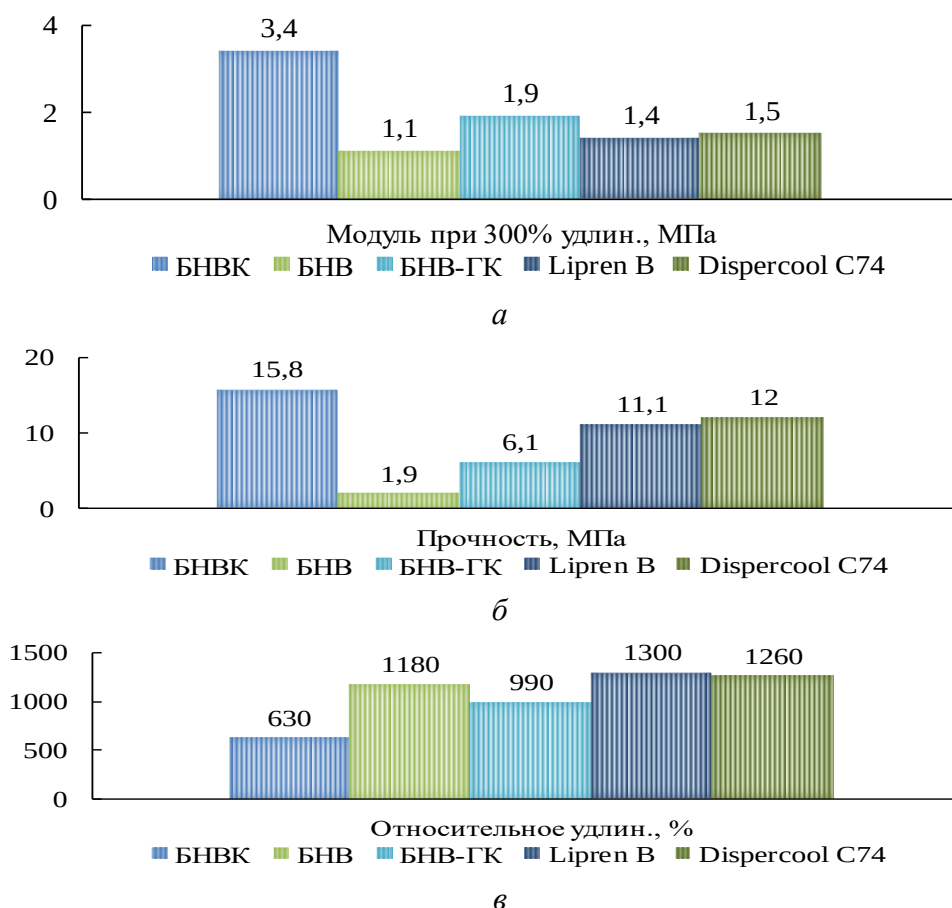


Рисунок – Когезионные упруго-прочностные свойства латексных пленок:
а – модуль при 300% удлинении, **б** – прочность, **в** – относительное удлинение

Таким образом, продемонстрирована важность изучения новых типов хлорсодержащих латексов и их влияния на процессы пленкообразования, а также подтверждена высокая эффективность использования винилиденхлорида в составе сополимеров для улучшения характеристик защитных покрытий. Установлено, что латексы марок БНВК и БНВ-ГК обладают лучшими характеристиками по сравнению с импортными хлоропреновыми латексами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордон Г. Я. Хлористый винилиден и его сополимеры. – М.: Госхимиздат, 1957. – 123 с.

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

3. Боголепова О. В., Гринфельд Е. А., Седых В. А. Получение малоэмульгаторных хлорсодержащих латексов // В сборнике Всероссийской конференции «Современные проблемы науки о полимерах», 13–17 ноября 2023. – СПб, 2023. – С. 101.

4. Боголепова О. В., Гринфельд Е. А., Каширцева Е. Р. Изучение свойств хлорсодержащих высококарбоксилированных латексов // Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии: доклады XXIX научно–практической конференции, Москва, 27–31 мая 2024. – М.: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП», 2024. – С. 42–44.

5. Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебное пособие для студентов вузов. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.

УДК 544.723.5

Е.В. Чурилина, канд. хим. наук, доц.,
О. В. Карманова, д-р техн. наук, зав. каф.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКРИЛАТНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Для получения наибольшего урожая в регионах России возможно применение наиболее перспективных разработок, включающих внедрение в почву новых компонентов, отвечающих за водопоглощение излишней влаги и контролирующее высвобождение воды при её нехватке в почве. В качестве такого компонента используют гидрофильные полимеры, имеющие трехмерно-сшитую структуру – гидрогели [1]. Актуальной задачей при разработке рецептуры влагоабсорбента является сохранение его механических свойств, отвечающих за цикл набухание – сушка, при одновременном присутствии биodeградирующей составляющей, которая позволит материалу, разложиться на безопасные для природы компоненты после истечения срока эксплуатации. В основе российских и зарубежных исследований последних лет лежат два подхода к решению данной задачи: создание натуральных гидрогелей, состоящих только из полисахаридов или полипептидов и создание синтетических гидрогелей на основе акриловой кислоты и её производных с добавлением биodeградируемого компонента. В качестве такой добавки используют: крахмал, хитозан, гуаровую

камедь, желатин, пектин и др. Цель работы – изучить влияние различных биodeградируемых добавок на основе полисахаридов и их дозировки на основные характеристики акрилатных гидрогелей.

Суперабсорбенты с различным содержанием хитозана, пектина и карбоксиметилцеллюлозы получены методом осадительной растворной сополимеризацией акриловой кислоты и акриламида при 80°C с использованием в качестве инициатора и сшивателя персульфата калия и N,N-метилден-бисакриламида соответственно. Синтез проведен согласно методике, описанной в работе [2].

Равновесную степень набухания (водопоглощение) Q , определяли гравиметрическим методом после выдерживания в дистиллированной воде в течение 24 ч и рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0},$$

где m_0 и m_1 – масса сухого и набухшего образцов, г, соответственно.

Каждый эксперимент повторялся трижды. На рисунке 1 представлены результаты эксперимента по изучению влияния строения и количества полисахарида на равновесную степень набухания.

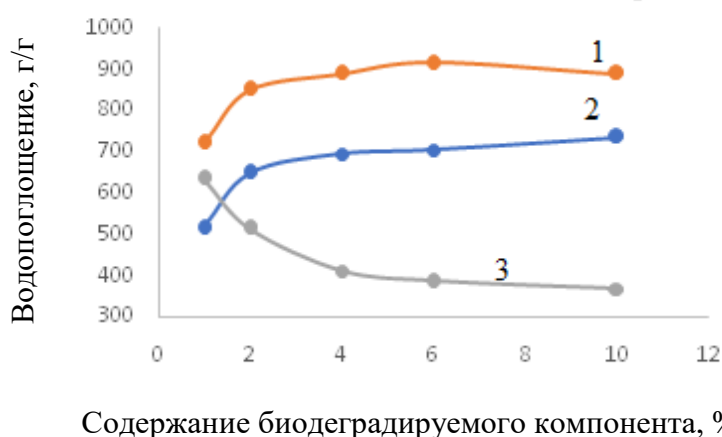


Рисунок 1 – Зависимость содержания полисахаридов на водопоглощение гидрогелей на основе пектина (1), карбоксиметилцеллюлозы (2) и хитозана (3)

Как видно, с увеличением содержания хитозана в акрилатной матрице значения равновесной степени набухания уменьшаются в отличие от других полисахаридов. Максимальное значение рассматриваемого параметра достигается для полимера, содержащего 1% мас. хитозана и составляет 650 г/г. Эксплуатация гидрогеля в сельском хозяйстве возможна только при условии высокой прочности материала. При использовании суперабсорбента за один сезон количество циклических изменений объема может достигать 10–5. Как видно из полученных данных (рисунок 2), наибольшее количество циклов «набухание – сушка» и

большее водопоглощение показывает гидрогель с добавлением хитозана.

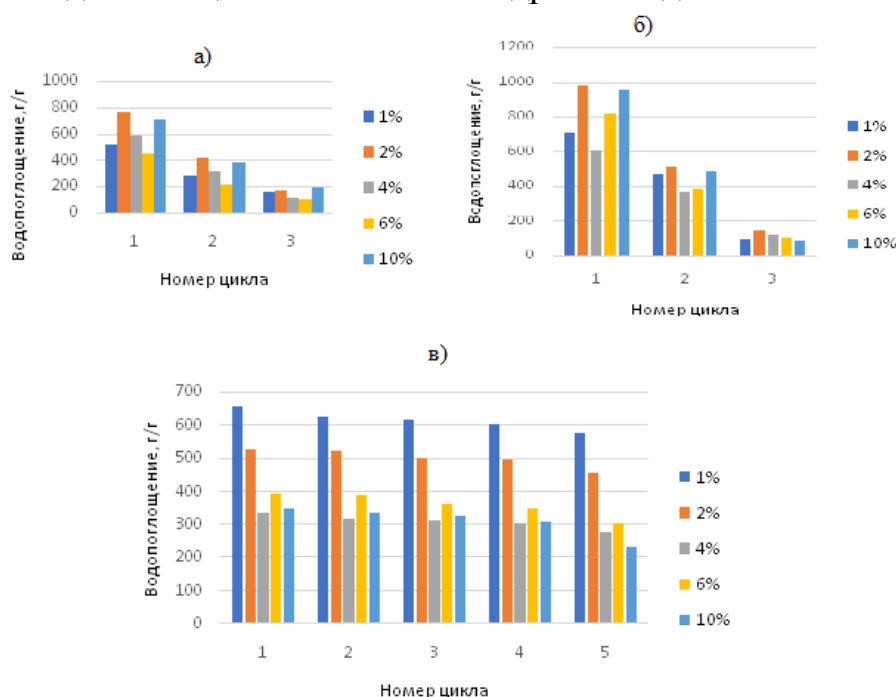


Рисунок 2 – Циклические изменения объема поглощаемой воды гидрогелей на основе карбоксиметилцеллюлозы (а), пектина (б) и хитозана (в)

Это объясняется тем, что он включен в состав композиционного сорбента в отличие от образцов на основе пектина и карбоксиметилцеллюлозы. Сорбенты, синтезированные с добавлением этих полисахаридов, выдерживают маленькое количество циклов. Это связано, по-видимому, с тем, что данные компоненты находятся в матрице геля в виде наполнителей, хорошо растворимы в воде из-за чего легко вымываются из полимерной композиции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабаданов Р. Г. Абсорбционные свойства сильно набухающих полимерных гидрогелей, используемых в сельском хозяйстве // Аграрная Россия. – 2017. – № 6. – С. 2–7.
- 2 Влияние акрилатных гидрогелей на основные параметры культивирования и антагонистическую активность агрономически полезных бактерий / А. В. Крыжко, С. В. Дидович, А. В. Сорокин // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2023. – Т. 13, № 1 (44). – С. 88–98.

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

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФЛАВОНОИД- И КАРОТИНОИДСОДЕРЖАЩИХ МЕДИЦИНСКИХ МАЗЕЙ НА ОСНОВЕ НЕОМЫЛЯЕМЫХ ЛИПИДОВ

В настоящее время современная медицина уделяет повышенное внимание производству лекарственных препаратов (в том числе лечебных мазей), получаемых с использованием природных продуктов. Особое внимание уделяется производству фармацевтических изделий на основе растительного сырья, содержащего биологически активные вещества (БАВ).

При изготовлении медицинских мазей в качестве жировой основы применяют различные масла, воск, животные жиры, стеарин, ланолин [1]. Данная лекарственная форма характеризуется наибольшей глубиной проникновения действующего вещества и предназначена для нанесения на кожу, раны.

Цель выполняемой работы – разработка способа получения лечебных мазей с использованием природных и модифицированных природных биологически активных органических соединений, обладающих антиоксидантными, ранозаживляющими и капилляроукрепляющими свойствами с использованием в качестве жировой основы масла ши, обогащенного неомыляемыми веществами.

В качестве БАВ нами использовались природные и модифицированные флавоноидные и каротиноидные соединения.

Природные флавонолы в виде водорастворимых гликозидов выделяли из шелухи лука репчатого *Allium* сера методом водного экстрагирования в трехгорлой колбе с подогревом экстракционной смеси на кипящей водяной бане. Экстрагирование проводили до момента достижения максимального постоянного значения содержания сухих веществ в составе экстракта. В качестве сырья для получения природных водорастворимых антоцианов (гликозидов) использовали лепестки красных роз (Blakmagic).

Процесс экстрагирования антоцианов проводили аналогично извлечению флавонолов, но с использованием в качестве экстрагента 2N водного раствора соляной кислоты.

Модификацию химической структуры природных флавоноидных соединений (флавонол- и антоциан-гликозидов) осуществляли гидролизом гликозидной связи в присутствии ортофосфорной кислоты при нагревании.

В результате гидролиза отщепляется высокогидрофильный углеводный остаток с образованием гидрофобного флавоноид-агликона, нерастворимого в воде и выпадающего в осадок. Выделившиеся в ходе реакции осадки флавоноид-гликонов отфильтровывали и высушивали при комнатной температуре.

В качестве растительного сырья для получения каротиноидных соединений использовали широко распространенные в России корнеплоды моркови посевной (*Daucus Sativus* Roehl), листья крапивы двудомной (*Urtica dioica* L.) и лепестки цветов календулы лекарственной (*Calendula officinalis* L.).

Спирто-водорастворимые каротиноидные соединения из корнеплодов моркови посевной получали термолитической гидрофилизацией углеводородсодержащего полиенового растительного сырья путем его градиентно-ступенчатой термообработки с последующим экстрагированием пигментов полярным растворителем типа этанола или глицерина.

Каротиноиды из листьев крапивы двудомной и лепестков цветов календулы лекарственной выделяли экстрагированием глицерином.

В качестве эмульгаторов в рецептуре вырабатываемых мазей использовали соевый лецитин (представляющий собой смесь фосфолипидов (65–75%) с триглицеридами, производимый в промышленности из масла сои после очистки).

При проведении исследований окраски экстрактов флавонолов, антоцианов и каротиноидов, а также получаемых мазей использовали RGB – цветометрию.

При оценке окраски считали, что цвет является триплетом из значений цветовых компонентов. Значение каждого цветового компонента в RGB – модели измеряется от 0 до 255 у.е.

Для экспериментального анализа цветовых характеристик растворов использовали планшетный сканер HP ScanJet 3570 C с применением компьютерной обработки изображений в цветовом режиме RGB.

При анализе цвета использовали данные, полученные обработкой цифровых изображений некоммерческой программой ImageJ 1.46.

Цветность мазей изучалась сканированием изображения приготовленного продукта с его размещением между двух стеклянных пластин.

Изучив свойства природных и модифицированных флавоноидов и масла ши, обогащенного неомыляемыми веществами, было принято решение растворять полифенолы в глицерине, а затем на разогретой водяной бане смешивать жировую основу и растворенные флавоноиды. Идеальным соотношением глицерина к жировой основе составило 1:2. Флавоноиды добавляли в процентном соотношении от общей массы смеси 1:100.

Для гомогенизации мази добавляли эмульгатор соевый лецитин в соотношении с жировой основой 1:4. Представленные варианты состава мази после нанесения на кожу человека не оставляли следов, хорошо смывались (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики лечебных мазей на основе обогащенными неомыляемыми веществами масла ши с использованием природных и модифицированных флавоноидов

Название мази	Компоненты	Органолептические характеристики
Флавонолагликоновая мазь	Глицериновый раствор флавонол-агликона, соевый лецитин, масло ши, обогащенное неомыляемыми веществами	Мазь гелеобразной консистенции с равномерно распределенными в ней компонентами темно-желтого цвета
Флавонолгликозидная мазь	Глицериновый раствор флавонол-гликозида, соевый лецитин, масло ши, обогащенное неомыляемыми веществами	Мазь гелеобразной консистенции с равномерно распределенными в ней компонентами желто-коричневого цвета
Антоциановая мазь	Глицериновый раствор антоциан-агликона, соевый лецитин, масло ши, обогащенное неомыляемыми веществами	Мазь гелеобразной консистенции с равномерно распределенными в ней компонентами темно-вишневого цвета

Для получения каротиноидсодержащих мазей готовили глицериновые экстракты каротиноидов, добавляли к маслу ши с последующим внесением в смесь соевого лецитина в качестве эмульгатора.

Композиционная смесь перемешивалась механической мешалкой до однородного состояния.

Приготовленные мази имели желто-оранжевые цвета, обладали однородностью, хорошо наносились на кожу человека и не вызывали ее окраски (таблица 2).

Таблица 2 – Характеристики мазей с каротиноидными соединениями

Название мази	Компоненты	Органолептические характеристики
Каротиноидная мазь из моркови	Глицериновый экстракт гидрофилизированных каротиноидных пигментов корнеплодов моркови, соевый лецитин, масло ши, обогащенное неомыляемыми веществами	Мазь плотной консистенции суспензионного типа, состоящая из основы и равномерно распределенных в ней действующих веществ, светло-оранжевого цвета
Каротиноидная мазь из крапивы	Глицериновый экстракт каротиноидных пигментов крапивы двудомной, соевый лецитин, масло ши, обогащенное неомыляемыми веществами	Мазь плотной консистенции суспензионного типа, состоящая из основы и равномерно распределенных в ней действующих веществ, желтого цвета
Каротиноидная мазь из календулы	Глицериновый экстракт каротиноидных пигментов календулы лекарственной, соевый лецитин, масло ши, обогащенное неомыляемыми веществами	Мазь плотной консистенции суспензионного типа, состоящая из основы и равномерно распределенных в ней действующих веществ, светло-желтого цвета

Приготовленные по разработанной рецептуре лечебные мази при хранении в условиях комнатной температуры в темноте в течение трех месяцев (обычные сроки хранения мазей) практически не изменили своих свойств и цветовых характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краснюк И. И., Валевко С. А., Михайлова Г. В. Фармацевтическая технология. Технология лекарственных форм: учебник для вузов. – М.: Академия, 2006. – 592 с.

Е. Д. Хлабыстов, асп.,
В. А. Седых, канд. техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);
А. В. Фирсова, канд. техн. наук, зав. лаб.,
В. Н. Папков, канд. техн. наук, сов. дир. по научн. деят.,
Е. И. Антман, ст. науч. сотр.,
(ВФ ФГБУ «НИИСК» им. академика С.В. Лебедева,
г. Воронеж, Российская Федерация)

ОЦЕНКА НОВЫХ АНТИАГЛОМЕРАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ВОДНОЙ ДЕГАЗАЦИИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ РАСТВОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Среди широкого ассортимента полимерных материалов в отдельную группу можно выделить блок-сополимеры, обладающие уникальным набором свойств. Данный тип полимеров в промышленности получают анионной полимеризацией в среде органического растворителя. Основные этапы производства диен-винилароматических термоэластопластов (ТЭП) включают: подготовка мономеров и растворителя, синтез, стабилизация антиоксидантом, выделение из раствора, сушка [1]. Выделение полимера из раствора можно производить водным и безводным способами. Безводный способ является более пожароопасным, и большинство крупных производств выделяют термоэластопласты методом водной дегазации.

Для предотвращения слипания крошки в процессе выделения в водный раствор добавляют антиагломераторы – вещества, создающие барьеры для процесса агломерации и позволяющие получать полимер в виде отдельных частиц. При дегазации термоэластопластов с высоким индексом расплава и обладающих повышенной липкостью (в особенности изопрен-стирольных блок-сополимеров) и склонных к комкованию, эффективность антиагломератора заметно снижается, что приводит к образованию агломератов и сильному варьированию размера образующейся крошки [2].

В качестве антиагломераторов используются: стеарат кальция или магния со щелочью, гидроксиды магния или алюминия, сополимер стирола с малеиновым ангидридом (стиромаль), поливиниловый спирт, производные целлюлозы, а также цинковых или кальциевых солей стеариновой кислоты, калий-цинковой соли стиромалья [3]. Несмотря на высокую эффективность стиромалья в качестве антиагломератора, он не получил широкого промышленного применения из-за высокой токсичности при попадании в сточные воды. Ан-

тиагломератор на основе стеаратов кальция, магния и цинка требует стадии приготовления антиагломератора из натриевого мыла стеариновой кислоты и хлоридов указанных металлов. Применение указанного антиагломератора эффективно предотвращает слипание крошки синтетического каучука, обеспечивает ее легкий отжим от воды после водной дегазации и ее транспортировку до стадии сушки. Однако, полученный таким способом в виде суспензии стеарат кальция обладает недостаточной дисперсностью и агрегативной устойчивостью, для поддержания которой требуется сильное защелачивание до pH (10–12) [4].

Наиболее современными антиагломераторами являются растворы солей кальция алкилбензолсульфоновых кислот с углеводородной цепью C₁₂-C₂₆ в минеральных и синтетических маслах с массовой долей солей 20–40%. Антиагломератор предотвращает слипание крошки каучука, но его расход при этом составляет от 1,73 до 4,8 кг на 1 тонну каучука, наличие сульфогрупп приводит к сильному пенообразованию, а используемое в составе масло попадает в возвратный растворитель.

В рамках настоящей работы ставится задача модернизации существующего метода выделения растворных термоэластопластов за счет исключения использования малеинизированных токсичных и биоразлагаемых компонентов, а также устранения этапа подготовки антиагломератора. При этом антиагломератор должен обеспечивать получение однородной, неслеживающейся крошки требуемого размера с уменьшенным содержанием зольных примесей в термоэластопластах.

В качестве антиагломератора рассматривался полимерный продукт БП-40И – соль сополимера бутилметакрилата с итаконовой кислотой с содержанием итаконовой кислоты 20–40 мольных процентов (рисунок 1). Сополимер используется в виде аммонийной соли с диэтаноламином, полученной обработкой 1 мас. ч. сополимера и 0,2–0,3 мас. ч. диэтаноламина, растворенного в изопропиловом спирте.

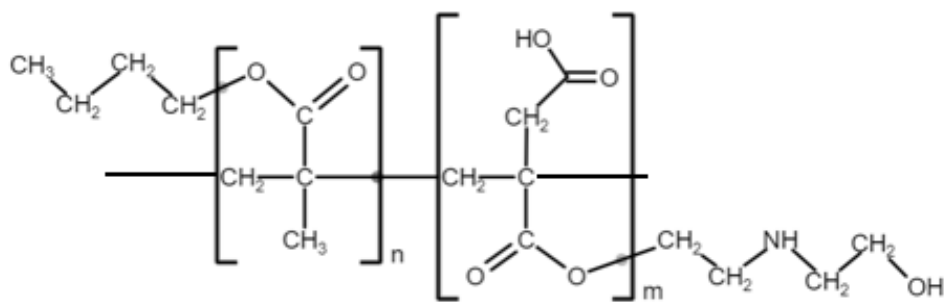


Рисунок 1 – Структура БП-40И

Продукт БП-40И выпускается серийно на опытном производстве Воронежского филиала ФГБУ «НИИСК» (ТУ 2499-003-00151555-2023). Продукт нетоксичный, хорошо адсорбируется на полимерной крошке и регулирует ее размер при водной дегазации, а хлорид кальция препятствует слипанию крошки [5].

Для получения крошки с однородными размерами вместо формунки предварительно проводится эмульгирование раствора эластомера с водой в высокоинтенсивном смесителе при массовом соотношении полимеризат:вода равном (50–70):(50–30)% мас., после чего полученная тонкая эмульсия подается в дегазатор. Такой метод обеспечивает получению мелкой крошки с узким распределением по размерам при одинаковой дозировке антиагломератора, что иллюстрируется на рисунке 2.

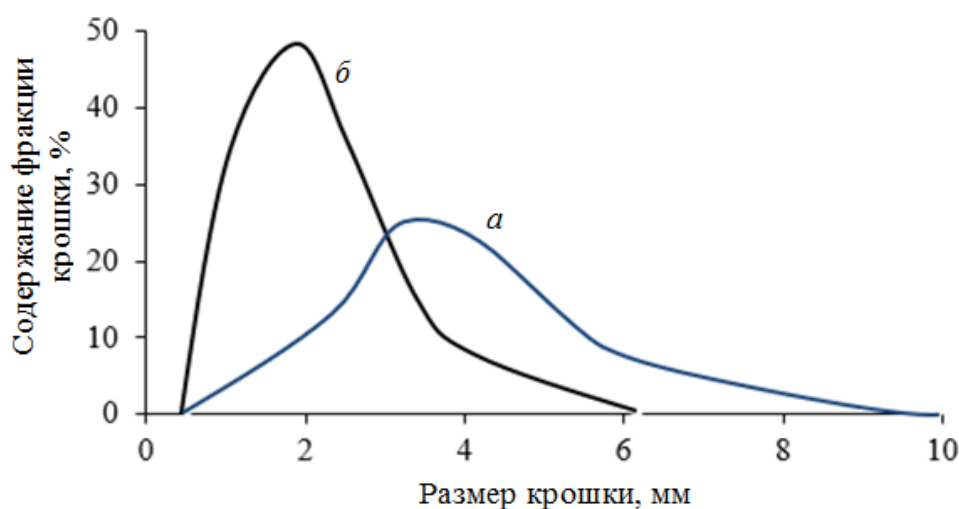


**Рисунок 2 – Гравиметрический анализ фракций крошки, выделенной:
а) из раствора; б) из эмульсии**

Дегазация проводилась в 2-х литровом стеклянном реакторе, снабженном рубашкой, системой конденсации паров и мешалкой. В реактор загружался 1 л дистиллированной воды, расчётные количества БП-40И и хлорида кальция, взятых в различных соотношениях, вода нагревалась до температуры 95°C. Перед дегазацией в интенсивном смесителе проводилось эмульгирование раствора стабилизированного полимера с водой в течение 2–3 минут. Затем, полученная эмульсия подавалась через нижний штуцер под слой воды со скоростью потока 20–30 мл/мин при включенной мешалке.

Удаление растворителя осуществлялось в течение 15–30 минут при температуре 90–95°C. Далее раствор охлаждался до 30°C при включенной мешалке, после чего полученная крошка извлекалась. Установлены условия выделения методом водной дегазации.

Таблица – Условия выделения и свойства крошки ТЭП

Наименование показателя		Марка эластомера			
		ДСТ-30 Р-01	ДСТ-30 Р-814	ДМСТ-Р	ИСТ-30
Массовые соотношение эластомер:вода		70:30	50:50	60:40	50:50
Массовое соотношение БП-40И:хлорид кальция		1:0,4	1:0,35	1:0,2	1:0,5
Дозировка антиагломератора, кг на тонну эластомера		0,8	1,2	0,5	1,5
Диаметр крошки, мм		0,5–3	1–5	1–3,5	2–6
Содержание золы, % мас.	Норма по ТУ	н/б 0,2	–	н/б 0,2	–
	Результат	0,04	0,09	0,035	0,13

Опытным путём установлена дозировка антиагломератора в количестве 0,5–1,5 кг на тонну эластомера. Применение описанного способа позволяет получать нужный размер крошки эластомера, исключает попадания в сточные воды продуктов малеинизации, обеспечивает низкое содержание золы в термоэластопласте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lazzari M., Torneiro M. Aglobalviewonblockcopolymers // Polymers. – 2020. – Vol. 12, № 4. – Р. 869.
2. Хакимуллин Ю. Н., Охотина Н. А. Термоэластопластичные материалы на основе блок-сополимеров: учебное пособие. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2017. – 84 с.
3. Технология производства каучуков растворной полимеризации / В. А. Седых [и др.]. – Воронеж: ВГТА, 2010. – 308 с.
4. Кирпичников П. А. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука: учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1986. – 224 с.
5. Способ выделения эластомеров растворной полимеризации: пат. 2819288 Рос. Федерация. № 2023109456; заявл. 12.04.2023; опубл. 16.05.2024. – Бюл. № 14. – 8 с.

С. С. Никулин, канд. техн. наук, проф.,
Л. С. Власова, канд. техн. наук, доц.,
Н. Ю. Санникова, канд. хим. наук, доц.,
А. И. Семеняченко, асп.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж,
Российская Федерация);
Н. С. Никулина, канд. техн. наук, ст. преп.
(ФГБУ ГПС МЧС России, г. Воронеж,
Российская Федерация)

МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА НА СТАДИИ ЕГО ПРОИЗВОДСТВА

Производство синтетических каучуков во всем мире активно развивается. Полимерные материалы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Это связано с тем, что высокомолекулярные соединения как природные, так и синтетические невозможно заменить другими существующими в настоящее время материалами [1–3].

В производстве синтетических полимеров широко используется полимеризация в эмульсии [4]. Это связано с тем, что данный технологический процесс обладает рядом преимуществ перед другими способами производства высокомолекулярных соединений. Достоинствами данного процесса являются:

- улучшенные условий теплосъема и возможность регулирования поддержания температурного режима;
- низкая вязкость латексной дисперсии;
- невысокая чувствительность полимеризуемой системы к микропримесям;
- возможность легкого регулирования молекулярной массы получаемых полимеров;
- меньшая пожаро- и взрывоопасность технологического процесса, так как в качестве дисперсионной среды используется вода и др.

Шинная и резинотехническая промышленность активно используют каучуки, получаемые эмульсионной полимеризацией в своих производствах. Изделия с использованием эмульсионных каучуков обладают уникальными свойствами, долговечностью, безопасностью и др. [5]. Расширение ассортимента выпускаемой продукции требует создание полимерных материалов обладающих комплексом свойств, которые не имеют известные композиционные материалы. В качестве модификаторов, вводимых в полимеры, могут использоваться различные соединения, выступающие в качестве

наполнителей или активных добавок. К числу основных проблем, возникающих при модификации полимеров, относят необходимость введения дополнительной стадии и неравномерность распределения вводимых добавок в объеме полимерной матрицы. Показатели получаемых резинотехнических изделий можно регулировать за счет целевых добавок, вводимых в состав резиновых смесей на стадии их производства.

Однако и до настоящего времени модификации бутадиен-стирольных каучуков на стадии их производства должного внимания уделено не было. Хотя введение нового мономера и получение тройного сополимера на основе бутадиен-стирольного каучука может быть весьма перспективным, особенно в тех случаях, если подобная добавка будет доступной, недефицитна и нетоксична.

Цель данной работы – модификация бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30АРК 1-винилнафталином путем его введения в процесс эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом. В данном случае процесс осуществляли путем частичной замены стирола на 1-винилнафталин в составе мономерной смеси. Общее содержание винилароматических мономеров (стирол и 1-винил-нафталин) выдерживали 30%, бутадиена – 70%.

Для проведения процесса эмульсионной сополимеризации бутадиена с винилароматическими мономерами готовится дисперсная система, в которой дисперсная фаза (смесь бутадиена с винилароматическими мономерами) распределена в дисперсионной среде (водная фаза, включающая поверхностно-активные вещества, диспергатор и другие целевые компоненты). Содержание анионных ПАВ – смесь калиевых солей на основе диспропорционированной канифоли таллового масла – 5,4 мас. ч.; диспергатора НФ-1 (лейка-нол) – 0,2 мас. ч.; соды – 0,2 мас. ч.; инициатора гидропероксидапина 0,08 мас. ч. на 100 мас. ч. мономеров; воды 200 мас. ч. и других добавок.

Процесс сополимеризации проводили в течение 10 ч с периодическим отбором проб для определения конверсии мономеров.

Латекс получен низкотемпературной сополимеризацией бутадиена с винилароматическими мономерами при температуре 4–6°C и представляет собой эмульсию каучука в воде белого цвета, не горюч. Степень адсорбционной насыщенности латексов составляет около 40–42%. Средневязкостная молекулярная масса находится в пределах от 150000 до 400000. Полученный образец относится к аморфным полимерам, не способным к кристаллизации.

Проведенные исследования показали, что замена стирола на 1-винилнафталин не оказывает доминирующего влияния на протека-

ние сополимеризационного процесса (таблица).

Выход сополимеров составлял от 70 до 74%. Однако, при этом необходимо отметить, что частичная замена стирольного компонента на 1-винилнафталин приведет к возрастанию выхода сополимера с увеличением содержания 1-винилнафталина с 1,0 до 10% в мономерной смеси. Это связано с активностью используемой добавки на основе 1-винилнафталина, который по своей активности в 2000 раз превосходит стирол [6]. Особенно это было заметно на количестве образующегося сополимера на начальных стадиях полимеризационного процесса.

**Таблица – Влияние продолжительности сополимеризации
бутадиена с винилароматическими мономерами на выход сополимеров**

Содержание 1-винилнаф-талины, %	Выход сополимеров, % от продолжительности сополимеризации, ч				
	2	4	6	8	10
0	17,3	30,9	45,1	61,2	70,4
1	17,5	31,1	45,6	62,0	70,5
4	18,4	31,9	46,0	62,4	71,0
7	19,6	32,7	46,8	62,9	71,7
10	20,1	33,6	47,2	63,3	72,0

Выделение каучука из латекса проводили с использованием в качестве коагулирующего агента водного раствора хлорида натрия (концентрация 20%), а подкисляющего агента – водного раствора серной кислоты с концентрацией 2,0%. Процесс проводили по методике, описанной в работе [7] при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Полнота выделения каучука из латекса возрастала с увеличением расхода хлорида натрия 140–150 кг/т каучука. Введение третьего сомономера в состав бутадиен-стирольного каучука не оказало влияния на расход солевого коагулянта. Повышение температуры коагуляции до 60°C не отразилось на расходе хлорида натрия. рН коагулирующей системы 3,0–3,2.

На основе полученных сополимеров были приготовлены резиновые смеси и вулканизаты. Испытаниями было установлено, что вулканизаты, приготовленные на основе тройного сополимера, особенно с повышенным содержанием 1-винилнафталина обладают повышенной устойчивостью к тепловому старению.

Таким образом, частичная замена стирола на 1-винилнафталин не оказывает доминирующего влияние на протекание сополимеризационного процесса. Установлено, что дополнительное введение 1-винилнафталина не оказывает отрицательного влияние на полимеризационный процесс и выход троинного сополимера.

Латексная дисперсия включающая в свой состав макромолекулы тройного сополимера обладает такой же агрегативной устойчивостью, что и двойного сополимера бутадиена со стиролом.

Вулканизаты, приготовленные на основе тройного сополимера, особенно с повышенным содержанием 1-винилнафталина, обладают повышенной устойчивостью к тепловому старению [8–10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Шафигуллин Л.Н., Лахно А.В., Аношкин П.И., Бобрышев А.А. Высокотехнологичные полимерные композиционные материалы для изделий машиностроения. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 184 с.
2. Косенко Е.А., Баурова Н.И., Зорин В.А. Природоподобные материалы и конструкции в машиностроении. – М.: МАДИ, 2020. – 304 с.
3. Каблов В.Ф. Проблемы современной технологии полимеров. – Волгоград: ВолгГТУ, 2019. – 325 с.
4. Папков В.Н., Ривин Э.М., Блинов Е.В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. – Воронеж: ВГУИТ, 2015. – 315 с.
5. Коренев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М.: Истек, 2009. – 504 с.
6. Никулина Н.С., Дмитренко А.И., Никулин С.С., Власова Л.А., Санникова Н.Ю. Перспектива применения для модификации древесных материалов А-винилнафталина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – № 2. – С. 73–79.
7. Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. – М.: Издательский дом Академии Естествознания, 2011. – 124 с.
8. ГОСТ 54547-2011. Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение, вулканизация. Оборудование и методы. – М.: Издательство стандартов, 1997. – 19 с.
9. ГОСТ ISO 188-2013. Резина и термоэластопласты. Испытание на ускоренное старение и теплостойкость. – М.: Стандартинформ, 2014. – 24 с.
10. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – М.: Издательство стандартов, 2008. – 11 с.

Е. В. Комарова, канд. техн. наук, доц.,
В. М. Болотов, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Нами проводились исследования по расширению эксплуатационных свойств природных биологически активных соединений, получаемых из растительного сырья.

Объекты исследования были выбраны экстракты природных БАС из смеси сырья в различных соотношениях: лекарственных трав – ромашки, календулы, мать и мачехи, мелиссы, мяты, крапивы, травы горца, измельченных плодов шиповника, боярышника, а также экстракты, полученные из термообработанного растительного сырья (плодов красного болгарского перца, рябины красной, черемухи обыкновенной, плодов облепихи).

Внешний вид экстрактов – прозрачные, ярко окрашенные жидкости от лимонно-желтого и светло зеленого до оранжево-красного и красного-коричневого цвета.

Основные пигменты образцов смесевых БАС: желтые – флавоны, флавонолы, халконы, каротиноиды; красные – антоцианы (могут иметь и синий или фиолетовый цвет в зависимости от условий среды), антрахиноны, бетацианы, некоторые каротиноиды; зеленые – хлорофилл и др.

Навески предварительно подготовленного измельченного и высушенного сырья обрабатывали этанолом (40 об. д. %, 70 об. д. %, 96 об. д. %) при температуре 20, 40 и 60°C и водой при таких же температурах экстрагента.

Полученные экстракты отделяли от исходного сырья, объединяли, отстаивали при температуре 10–20°C в течение 6–10 часов с последующей фильтрацией и концентрированием путем отгонки этанола при атмосферном давлении. Спиртовые растворы готовили путем совместного смешения экстрактов сырья в различных соотношениях.

Полученные экстракты изучали спектрофотометрическим методом (на приборе UVmini-1240, Shimadzu) и сканерометрическим методом (методом компьютерной цветометрии).

Для анализа на приборе UVmini образцы помещали в кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм и определяли значение оптической плотности в диапазоне длин волн 400–600 нм. Спектральные характеристики приведены на рисунке 1.

Определены максимумы поглощения этанольных и водно-этанольных экстрактов БАС исследованного растительного сырья. Для

всех растворов наблюдался четко выраженный сдвиг в длинноволновую область, т.к. антоциановые красители имеют более яркую окраску, чем каротиноидные (каротиноидные красители в этаноле имеют пик в области 460 нм, антоциановые – 549 нм, смесь красителей – 547 нм).

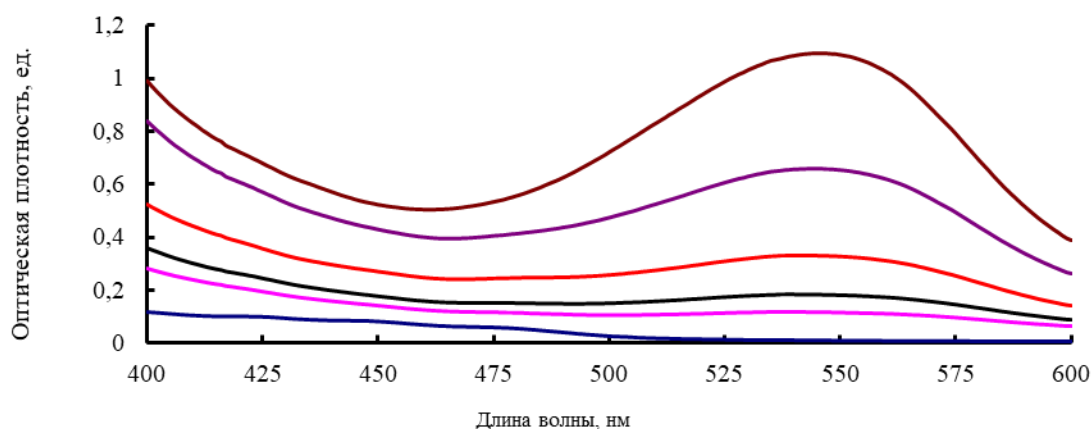


Рисунок 1 – Оптическая плотность водно-спиртовых растворов при соотношении экстрактов сырья трава горца: боярышник: 1 – 95:5; 2 – 50:50; 3 – 40:60; 4 – 30:70 – 20:80; 6 – 5:95

Исследована сохранность образцов смесей колорантов при хранении в течение 90 суток (1 серия) и 120 суток (2 серия).

Установлено, что изменение спектральных характеристик происходит незначительно в течение всего времени хранения. Суммарные потери цветности в течении месяца хранения составляют порядка 5% от первоначального значения.

Образцы экстрактов БАС изучали методом компьютерной цветометрии, основанным на использовании цифровых изображений, получаемых с помощью планшетного сканера со слайд-адаптером и специальной насадкой. Изменение цвета образцов контролировали в течение 40 суток, используя кювету с толщиной оптического слоя 10 мм. Для анализа цветности создан пакет программ в среде MathCAD 11. Графический файл данных, содержащий изображения всех образцов, формировали в программе AdobePhotoshop полуавтоматически с использованием встроенной функции формирования листа уменьшенных копий из меню Файл–Автоматизация–ContactShet II. Этот прием позволяет анализировать за один раз всю серию изображений образцов, что существенно ускоряет процесс получения калибровочной зависимости и обработки большого количества анализируемых проб. Программа автоматически рассчитывала средние значения кодов цветности в выбранной области анализируемых участков изображения. Полученные значения цветности вносили в таблицу, по данным которой автоматически по трём цветовым компонентам (R, G, B) строили три калибровочные кривые (рисунок 2).

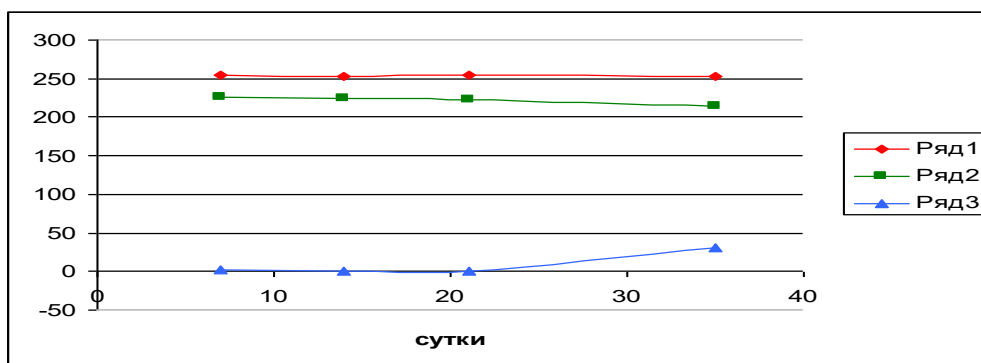


Рисунок 2 – Цветометрические характеристики этанольного экстракта каротиноидных пигментов при соотношении сырья шиповник: мята 50:50

Данные цветометрического исследования показали, что отклонения от модельной окраски по всем RGB компонентам цвета происходили незначительно во всех изученных образцах экстрактов БАС.

Получение смесевых БАС растительного сырья позволяет расширить ассортимент и функциональность пищевых продуктов, косметических и фармацевтических препаратов с их применением, соответственно появляется новый сегмент рынка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комарова Е. В., Болотов В. М. Исследование свойств модифицированных БАС сельскохозяйственного растительного сырья. Продовольственная безопасность: научное, кадровое и информационное обеспечение. Сборник научных статей и докладов XI Международной конференции ВГУИТ. – Воронеж: ВГУИТ, 2024. – С. 170–175.

УДК 547.97

И. Н. Воронцов, асп.,
В. М. Болотов, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ВЛИЯНИЕ САХАРНЫХ КОЛЕРОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОГЕЛЕЙ

В настоящее время сахарные колеры активно используются в пищевой промышленности для окраски продуктов питания и улучшения их визуальных характеристик [1]. Таким образом, область применения данного пищевого красителя ограничена [2].

В данной работе нами предлагается использование сахарного колера E150d для окраски гидрогелей, что позволит расширить сферу его применения.

Нами проведены исследования физико-химических свойств гидрогелей, окрашенных с использованием сахарного колера E150d.

Объектом исследования был выбран гидрогель марки «Агрикола», который в настоящее время используется в почве для длительной подкормки растений благодаря его высокой абсорбирующей способности.

Для определения степени набухания гидрогеля использовали растворы на основе красителя E150d с концентрацией 5%, 10%, 15% в мерных колбах объемом по 100,00 см³. Навески гидрогеля 1,00 г количественно перенесли в растворы и оставили набухать на 24 часа. По истечению времени взвесили полученные образцы и рассчитали степень набухания (таблица 1). В дальнейшем время набухания установили равным 5,00; 10,00; 20,00; 30,00 минут (таблица 2).

Таблица 1 – Характеристика степени набухания гидрогеля «Агрикола» в растворах сахарного колера E150d спустя 24 часа

№ образца	Концентрация растворов красителя С, %	Масса исходного образца гидрогеля m_0 , г	Масса набухшего образца гидрогеля m , г	Степень набухания гидрогеля Н
1	5	1,00	20,89	0,0478
2	10	1,00	15,79	0,0633
3	15	1,00	11,45	0,0873

Определена зависимость степени набухания анализируемых образцов гидрогеля от концентрации исследуемых растворов красителя E150d с разной концентрацией (рисунок 1).

Таблица 2 – Количественные характеристики набухания гидрогеля «Агрикола» для фиксированного значения времени

№ образца	Концентрация растворов красителя С, %	Степень набухания образца гидрогеля от времени Н _t			
		5 минут	10 минут	20 минут	30 минут
1	5	0,0892	0,0731	0,0731	0,0609
2	10	0,1035	0,0959	0,0787	0,0634
3	15	0,1379	0,1375	0,0957	0,0919

Также полученные набухшие образцы гидрогеля растворили в ортофосфорной кислоте с концентрацией 15%.

У окрашенных растворов изучили спектры на приборе СФ-56 (рисунки 2–3).

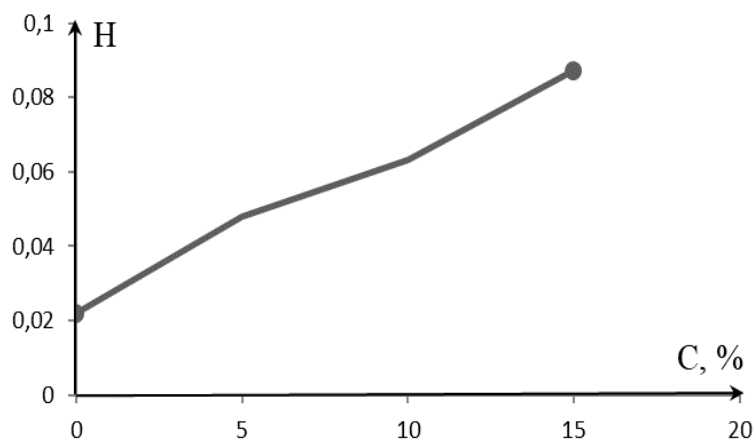


Рисунок 1 – Зависимость степени набухания гидрогеля от концентрации исследуемых растворов

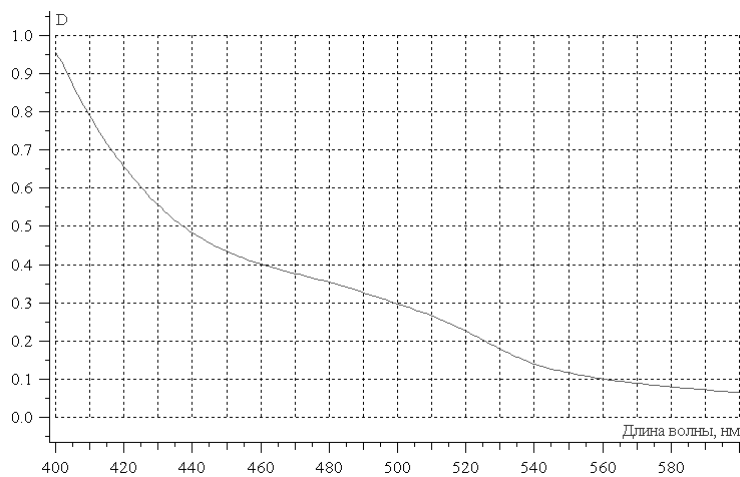


Рисунок 2 – Спектральная характеристика раствора гидрогеля на основе красителя с концентрацией 5% и ортофосфорной кислоты

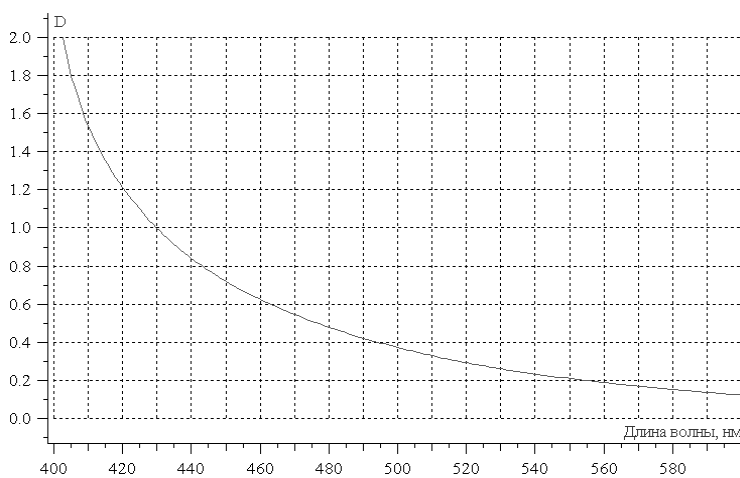


Рисунок 3 – Спектральная характеристика раствора гидрогеля на основе красителя с концентрацией 10% и ортофосфорной кислоты

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- экспериментально доказано, что наибольшая степень набухания гидрогеля достигалась в исследуемом растворе красителя с концентрацией 15%;
- выявлено, что с увеличением концентрации сахарного колера Е150d в растворе возрастает степень набухания гидрогеля;
- установлен максимум поглощения, наблюдаемый в исследуемом растворе гидрогеля при длине волны 281 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болотов В. М., Нечаев А. П., Сарафанова Л. А. Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. – СПб.: ГИОРД, 2008. – 240 с.
2. Щербань А. И., Болотов В. М., Голыбин В. А. Химия углеводов и свеклосахарного производства: учеб. пособие. – Воронеж: ВГТА, 2009. – 90 с.

УДК 678.746.22

В.А. Седых, канд. техн. наук, проф.,
Е.В. Королева, ассист.,
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ОЦЕНКА АДГЕЗИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БУТИЛКАУЧУКОВОГО МАСТИЧНОГО ПОКРЫТИЯ

В связи с развитием современной техники, эксплуатируемой в условиях воздействия давления или вакуума, высоких и низких температур, агрессивных сред, проблема уплотнения становится актуальной. В качестве уплотняющих материалов все чаще стали использовать каучуковые и олигомерные герметики [1].

Герметики – это пастообразные, вязкотекучие массы, отверждающиеся в зазорах и соединениях конструкций с образованием эластичных прослоек или покрытий, предотвращающих утечки рабочих сред.

Широкое распространение нашли отверждающиеся герметики на основе реакционноспособных каучуков малой неопределенности.

Отверждающиеся герметики являются реактопластами, которые под воздействием нагрева, влаги или химически отверждающих агентов – переходят в резиноподобное, эластичное состояние.

Каучуковые растворные мастики низкотемпературного отверждения широко используются для создания многочисленных уплотнительных элементов (уплотнительные кольца, прокладки и другие детали). Эти материалы обладают высокой устойчивостью к воздействию воды, масел и других агрессивных сред, что делает их идеаль-

ным выбором для использования в разнообразных условиях.

Ограниченность ассортимента импортных растворных эластичных атмосферостойких покрытий низкотемпературного отверждения повышает интерес к отечественным разработкам.

В работе отрабатывались рецептура и процедура получения многослойных каучуковых покрытий, а также методики испытания их технических показателей. Для низкотемпературного отверждения бутылкаучука (БК 1675Н ТУ 2294-021-48158319-2001) использовалась вулканизирующая система – п-хинондиоксид (ПХДО) в присутствии окислителей [2–4]. Для перевода ПХДО в действительный агент вулканизации его окисляли до – п-динитрозобензоладиоксида марганца или органической гидроперекиси.

Мастичное двухслойное герметизирующее покрытие предусматривало грунтовый слой, наполненный крошкой эластичного наполнителя в матрице товарного БК и финишный слой, так же на основе товарного БК, отвержденные системой ПХДО+ окислитель.

Грунтовый слой наполняли крошкой бутилрегенерата (БР). Бутилрегенерат (БР) – продукт переработки изношенных автомобильных камер, диафрагм и варочных камер, представляет собой пластичный каучукоподобный материал. БР получают в результате пластикации исходного сырья в резиносмесителе с добавлением пластификаторов или после предварительного облучения и дальнейшей доработкой на рафинировочных вальцах [5].

Бутилрегенерат используют в производстве грунтовок для поверхностей, которые будут покрыты резиновыми материалами. Такая грунтовка обеспечивает хорошую адгезию резиновых материалов к поверхности, повышает их прочность и устойчивость к воздействию окружающей среды. Исходный БР вальцевали и дробно вводили бентонит. Далее при перемешивании, в расчетное количество раствора товарного БК добавлялись вулканизирующие агенты – ПХДО+диоксид марганца или органическая гидроперекись (ГПО), а также крошка наполненного бутилрегенерата (нБР).

Полученные мастичные составы были использованы для низкотемпературной совулканизации листов как нБР и резины на основе каучуков общего назначения, так и для соединения только листов нБР.

Степень совулканизации поверхности крошки нБР к товарному БК оценивалась по прочности связи при расслаивании соединения.

На листы нБР и резины наносили слой мастики и после открытой выдержки 10 мин, соединяли между собой. Выдержанное 24 ч при 20°C соединение расслаивали согласно ГОСТ 6768-75.

Оценивали влияния содержания вулканизирующих агентов на прочность связи при расслаивании «резина-регенерат».

Снижение содержания вулканизирующих агентов в 2 раза (с 10 до 5% на каучук) привело к снижению в 1,5–2,0 раза степени совулканизации при сохранении адгезионного типа разрушения (следы мастики остались на поверхности листа нБР).

Исследовалось влияние замены гетерогенного окислителя в вулканизирующей системе (порошка диоксида марганца) на жидкий окислитель – органическую гидроперекись (ГПО).

Установлено двукратное снижение прочности связи «резина-регенерат» товарным БК в присутствии ПХДО+ГПО по сравнению с системой ПХДО+MnO₂ с 1,2–1,3 до 0,6–0,7 кН/м.

В процессе расслаивания «регенерат-резина» следы финишного покрытия на основе товарного отвержденного БК оставались только на поверхности листового нБР при полном отсутствии на поверхности листовой резины.

Совулканизация только листовых субстратов нБР мастичным составом финишного слоя в присутствии ПХДО+ГПО позволило увеличить прочность связи при расслаивании в полтора раза с 0,6–0,7 до 0,9–1,0 кН/м и изменить тип разрушения соединения с адгезионного на когезионный.

Склеивание с последующей совулканизацией листовых субстратов нБР мастикой в присутствии ПХДО+MnO₂ позволило дополнительно увеличить в 1,5 раза прочность связи при расслаивании по сравнению ГПО.

Таким образом, при получении бутилкаучуковых мастик низкотемпературного отверждения осуществлена замена гетерогенного окислителя оксид марганца на гомогенный – органическую гидроперекись. Предложено использование в качестве эластичного наполнителя в матрице товарного БК крошки наполненного бутилрегенерата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хакимуллин Ю. Н. Неотверждаемые герметизирующие композиции на основе бутилкаучука: монография. – Казань: КНИТУ, 2017. – ISBN 978-5-7882-2235-6.
2. Исаев Г. В. Создание композиции для низкотемпературной вулканизации малонепредельных каучуков и их отходов: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Воронеж, 2000. – 160 с.
3. Исаев Г. В. Влияние соокислителя и условий холодного структурирования на упрочнение слабонасыщенных каучуков. – Воронеж: ВГТА, 1998. – 40 с.
4. Ключников О. Р. С-нитрозо-N-оксидные системы вулканизации непредельных каучуков: дисс. ... д-ра хим. наук. – Казань, 2005. – 236 с.
5. Свойства резин на основе радиационного регенерата бутилкаучука и возможности их применения / Р. Р. Вагизова [и др.] // Каучук и резина. – 2006. – № 5. – С. 38–41.

Е.А. Моргачева, ассист.,
И.Н. Пугачева, д-р техн. наук, доц.,
С.С. Никулин, канд. техн. наук, проф.,
Н.Ю. Санникова, канд. хим. наук, доц.,
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ КОАГУЛЯЦИИ КАУЧУКОВОГО ЛАТЕКСА: ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ГОМОГЕНИЗАЦИИ И ТИПА КОАГУЛЯНТА

Развитие мирового производства синтетического каучука ориентировано на улучшение технологий, внедрение передового оборудования и использование современных каталитических систем, что позволяет создавать высококачественную продукцию и экологически безопасные промышленные предприятия [1, 2].

Важным этапом производства эмульсионных каучуков является стадия коагуляции – выделения полимера из латекса [3]. В настоящее время данный процесс находится в фокусе научных исследований. Для уменьшения устойчивости латекса к агрегации традиционно используются растворы минеральных солей, причем их расход на тонну готового продукта может составлять сотни килограммов [4]. Это приводит к попаданию высокоминерализованных промышленных стоков в экосистему, что провоцирует нарушение экологического баланса. В связи с этим разработка эффективных методов коагуляции каучуков, направленная на минимизацию использования солей, представляет собой актуальную научно-практическую задачу [5].

Важнейшей стадией в технологии производства эмульсионных каучуков является стадия их выделения из латекса. На данный момент в научной литературе не представлены данные о влиянии такого значимого параметра, как время контакта латексной дисперсии с коагулирующим агентом на скорость снижения агрегативной устойчивости системы.

Цель данного исследования – влияния на снижение агрегативной устойчивости каучукового латекса СКС 30 АРК продолжительности его гомогенизации с коагулирующими агентами – хлоридом натрия и N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлоридом (ДМДААХ).

Выделение каучука из латекса проводили при $20 \pm 1^\circ\text{C}$, используя стандартную методику [6].

По итогам проведенных исследований установлено, что продолжительность перемешивания флокулирующей системы после введения раствора хлорида натрия оказывает существенное влияние на протекание процесса выделения каучука. Характерной чертой поведе-

ния латексной дисперсии является то, что она достигает наименьшей стабильности после 3–5 минутной гомогенизации с солевым коагулянтом. Это связано с образованием большого количества флоккул из латексных глобул. Это приводит к снижению потребления солевого компонента (хлорида натрия), необходимого для полного извлечения каучука из латекса, до 70–100 кг на тонну каучука при последующем подкислении системы водным раствором серной кислоты. Повышение продолжительности перемешивания до 7–10 минут приводит к восстановлению устойчивости латексной дисперсии. Это в свою очередь приводит к возрастанию расхода коагулирующего агента до 130–150 кг/т каучука.

При использовании ДМДААХ в процессе выделения каучука СКС-30 АРК из латекса, коагуляция протекает по нейтрализационному механизму. Время взаимодействия каучукового латекса с катионным электролитом не влияет на количество коагулирующего агента, необходимого для процесса. 96–98%-ый выход крошки каучука достигается при расходе ДМДААХ 25 кг/т каучука. Временной фактор контакта катионного реагента протекает очень быстро и напоминает общеизвестную реакцию нейтрализации.

При добавлении хлорида натрия в бутадиен-стирольный латекс наблюдается снижение вязкости дисперсии при увеличении продолжительности перемешивания от одной до трех минут. Это объясняется достижением минимальной стабильности системы при 3-5 минутной гомогенизации. Однако при введении в систему ДМДААХ существенного изменения вязкости не наблюдается. Данный эффект объясняется нейтрализационным механизмом коагуляции.

По итогам выполненных исследований были сделаны следующие выводы:

1. При проведении коагуляции с использованием в качестве коагулянта хлорида натрия протекает по концентрационному механизму. В свою очередь, коагуляция с использованием ДМДААХ в качестве коагулянта протекает по нейтрализационному механизму.

2. 3–5 минутная гомогенизация латексной дисперсии с солевым компонентом приводит к снижению расхода хлорида натрия после введения серной кислоты до 70–100 кг/т каучука. В случае введения в латекс ДМДААХ в качестве коагулянта продолжительность перемешивания латексной дисперсии не влияет на изменение вязкостного показателя системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксёнов В. И., Золотарев В. Л. Производство синтетического каучука в РФ в 2018 году и за последние десять лет. Краткие итоги //

Каучук и резина. – 2019. – Т. 78. – №. 2. – С. 78–87.

2. Linkova T. S., Shumbutov D. E. The Innovative Development of the Production of Synthetic Rubber and Car Tire // Industry Competitiveness: Digitalization, Management, and Integration: Volume 2. – Springer International Publishing, 2021. – С. 9–17.

3. Седых В. А., Карманова О. В., Королева Е. В. Модификация бутадиен-нитрильного каучука на стадии его выделения // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2018. – Т. 80. – №. 3 (77). – С. 323–329.

4. Никулина Н. С. Выделение бутадиен-стирольного каучука из латекса гибридным коагулянтом на основе полидиметилдиаллиламмоний хлорида и вязкого волокна // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – №. 6. – С. 62–68.

5. Черных В. Н. Экологический аспект технологии получения синтетических каучуков // Молодежь и научно-технический прогресс. – 2021. – С. 592–593.

6. Черных О. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н. Изучение возможности применения хлорида аммония для выделения синтетических каучуков из латексов с оценкой свойств получаемых резиновых смесей и вулканизаторов // Вестник ВГУИТ. – 2012. – № 4. – С. 112–114.

УДК 544.6.018.47-036.5

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА / ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Широкое использование литий-ионных аккумуляторов вывело множество проблем, связанных с применяемыми в них электролитами. Жидкие и гелевые электролиты отличаются повышенной пожаро- и взрывоопасностью, ограниченным температурным диапазоном использования и склонностью к образованию на поверхности катода дендритов лития, что приводит к снижению ёмкости и увеличивает риск коротких замыканий [1]. Более перспективными являются твёрдые полимерные электролиты (ТПЭ). Их агрегатное состояние позволяет уменьшить количество органических растворителей и устранить вышеупомянутые проблемы.

Работа ТПЭ основана на процессе сольватации ионов соли лития при помощи функциональных групп полимера, который служит матрицей электролита [2]. Для создания таких систем используются полимеры с полярными электроотрицательными группами в макромолекулах. Эти группы способствуют диссоциации соли и последующей сольватации ионов, а полимерная матрица обеспечивает перемещение ионов между электродами аккумулятора. Важно учитывать степень кристалличности полимера, поскольку её уменьшение повышает подвижность ионов соли в матрице ТПЭ [3].

В качестве перспективного полимера для производства эффективных аккумуляторов рассматривается поливинилиденфторид (ПВДФ). Он обладает механической прочностью, широким окном стабильности, высокой термической и электрохимической устойчивостью, негорюч и демонстрирует хорошую ионную проводимость, на уровне жидких и гелевых аналогов [4]. Регулировать проводимость твёрдых полимерных электролитов (ТПЭ) можно за счет использования сополимеров. Примерами таких сополимеров служат бутадиеนนитрильный каучук (БНК) и его гидрированные аналоги (ГБНК).

Перспективным способом повышения ионной проводимости твердых полимерных электролитов (ТПЭ) является использование смесей двух полимеров [5]. Этот подход основан на формировании специфических структур, состоящих из двух полимеров, чье взаимодействие усиливает способность полимеров к сольватации ионов лития. Для смесей полимеров важным параметром является совместимость компонентов, на что влияет множество факторов, в том числе и молекулярная масса полимеров [6].

Широко распространенным способом получения пленок ТПЭ является метод полива из раствора. Данный подход предполагает приготовление раствора, содержащего полимеры и соль, с последующим нанесением его на инертную подложку. В процессе испарения растворителя образец последовательно проходит несколько этапов: от начального состояния раствора соли и полимеров через стадию гелеобразного ТПЭ с высокой концентрацией растворителя до формирования пленки квази-твердого полимерного электролита. Ключевым моментом является контроль количества растворителя, так как его присутствует способность сольватации ионов лития. Это приводит к образованию комплекса «ион лития-растворитель», который далее перемещается в полимерной матрице [7]. Таким образом, растворитель оказывает существенное влияние на ионную проводимость, что делает изучение его природы важным фактором для понимания проводящих свойств электролитов.

В квази-ТПЭ растворитель остается в малых количествах и вы-

полняет роль пластификатора, уменьшая степень кристалличности и участвуя в сольватации ионов лития. Распространенными пластификаторами в данных системах являются линейные карбонаты, например пропиленкарбонат (ПК) и его производные [8].

В исследованиях использовался ПВДФ марки Solef 5130 с молекулярной массой 1 000 000 а.е.м.; опытные образцы: ПВДФ-7 (70 000 а.е.м.) и ПВДФ-3 (30 000 а.е.м.). Также использовался гидрированный бутадиен-нитрильный каучук Z2020L. Источником ионов лития служила соль бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI). Для создания растворов были использованы диметилформамид и тетрагидрофуран. В качестве пластифицирующих жидкостей используются пропиленкарбонат и изопропил 2,2,3,3-тетрафторпропилкарбонат.

Для определения ионной проводимости использовали метод импедансной спектроскопии с помощью потенциостата/гальваностата Smart Stat PS-50 (Россия), оснащенного модулем измерения импеданса FRA2. Для определения проводимости образцы помещали в ячейку между двумя электродами из нержавеющей стали, затем проводили измерения при частотах сканирования от 10 Гц до 10 КГц. Ионную проводимость σ рассчитывали по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{S \cdot R_b},$$

где l – толщина (см), S – площадь поперечного сечения образца (см²), R_b – объемное удельное сопротивление (Ом).

Были проведены испытания полимерных электролитов на основе ГБНК и ПВДФ разной молекулярной массы. Было оценено влияние содержания и типа остаточного растворителя на ионную проводимость электролитов на основе смеси полимеров.

При исследовании образцов Solef:ГБНК было выяснено, что для достижения ионной проводимости в $1,0 \cdot 10^{-3}$ См/см образце без пластификатора должен содержать 21 масс. % растворителя от массы всего электролита. Присутствие ПК позволяет снизить содержания растворителя до 16 масс. % при сохранении уровня квази-ТПЭ. Фторсодержащий пластификатор оказался менее эффективным.

Показатели ионной проводимости для систем ПВДФ-7:ГБНК и ПВДФ-3:ГБНК находятся ниже, чем для высокомолекулярного аналога и только образец на основе ПВДФ-3 с добавлением фторсодержащего пластификатора при 21 масс. % растворителя достигает проводимости в $9,0 \cdot 10^{-4}$ См/см. Молекулярная масса оказывает существенное влияние на проводимость. Так, при содержании 17 масс. % растворителя, образцы с ПК обладают следующими значениями проводимости: Solef:ГБНК – $1,35 \cdot 10^{-3}$ См/см; ПВДФ-7:ГБНК – $6,0 \cdot 10^{-4}$

См/см; ПВДФ-3:ГБНК – $3,0 \cdot 10^{-4}$ См/см. Можно заметить, что уменьшение молекулярной массы прямо пропорциональна уменьшению ионной проводимости.

Системы, содержащие 2233 и 16 масс. % растворителя имеют следующие значения проводимости: Solef:ГБНК – $6,4 \cdot 10^{-5}$ См/см; ПВДФ-7:ГБНК – $9,3 \cdot 10^{-5}$ См/см; ПВДФ-3:ГБНК – $2,0 \cdot 10^{-4}$ См/см. в результате установлено снижение проводимости ТПЭ с увеличением содержания 2233 в их матрице.

По результатам исследования можно высказать предположение о формировании более эффективных структур для миграции сольватированных ионов в полимер-полимерных электролитах с увеличением молекулярной массы полимеров. На проводимость так же влияет природа растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chattopadhyay J., Tara Sankar Pathak, Diogo M.F. Santos. Applications of Polymer Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: A Review // *Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2023. Vol. 15, № 19. P. 3907–3907.
2. Barbosa J.C. et al. Toward Sustainable Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7, № 17. P. 14457–14464.
3. AZIZ S.B. A conceptual review on polymer electrolytes and ion transport models // *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2018. Vol. 3, № 1. P. 1–17.
4. Khanh T. et al. Novel single-ion conducting electrolytes based on vinylidene fluoride copolymer for lithium metal batteries // *Journal of Power Sources*. Elsevier BV, 2021. № 498. P. 229920–229920.
5. Wang F. et al. Influence of additives in a PVDF-based solid polymer electrolyte on conductivity and Li-ion battery performance // *Sustainable Energy & Fuels*. 2018. Vol. 2, № 2. P. 492–498.
6. Изучение ионной проводимости смесевых композиций на основе ПВДФ и ГБНК / И.Д. Иванов, А.Н. Гайдадин, В.В. Климов, А.В. Навроцкий, А.Н. Бушуев, И.В. Толстобров // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. - Волгоград, 2024. - № 12 (295). - С. 101-109.
7. Barbosa J.C. et al. Influence of Solvent Evaporation Temperature on the Performance of Ternary Solid Polymer Electrolytes Based on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Combining an Ionic Liquid and a Zeolite // *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society (ACS), 2023. Vol. 6, № 10. P. 5239–5248.
8. Li Z. et al. Solvent- Mediated Li_2S Electrodeposition: A Critical Manipulator in Lithium–Sulfur Batteries // *Advanced Energy Materials*. Wiley-Blackwell, 2018. Vol. 9, № 1.

Б. Н. Юсупов, асп., С. Н. Русанова, д-р хим. наук, доц.,
Ю. М. Казаков, д-р техн. наук, ректор,
О. В. Стоянов, д-р техн. наук, зав. каф.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация);
К. Б. Вернигоров, канд. хим. наук, ген. дир.
(ООО «СИБУР ПолиЛаб» г. Москва, Российская Федерация);
Н. Ю. Будылин, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Р. Р. Хасбиуллин, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
У. В. Никулова, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.,
А. В. Шапагин, канд. хим. наук, зав. лаб.
(ФГБУН ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация)

СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ С СОПОЛИМЕРАМИ ЭТИЛЕНА И ВИНИЛОВОГО СПИРТА

Большинство смесей полимеров применяемых во многих отраслях деятельности человека представляют собой несовместимые с точки зрения термодинамики системы. Свойства таких материалов во многом определяются характеристиками межфазного слоя, возникающего между компонентами полимерной смеси. Протяженность и свойства этого межфазного слоя определяется взаимной диффузией полимерных компонентов как на уровне отдельных сегментов, так и макромолекул в целом. Крайне незначительное число полимерных пар совместимо во всем температурно-концентрационном поле и способно к сокристаллизации (в случае аморфно-кристаллических полимеров) и образованию общей фазы в аморфном состоянии. Большинство полимерных систем является частично совместимыми, для которых существование в виде гомогенного раствора одного полимера в другом возможно только в ограниченном интервале температур и концентраций. В противном случае происходит фазовый распад с выделением каждого компонента в индивидуальную фазу. Термодинамически несовместимые полимеры практически не способны диффундировать друг в друга и существуют в виде индивидуальных фаз даже при температурах выше их температур плавления. Кроме того, для термодинамически несовместимых и частично совместимых полимерных систем, характерно наличие межфазовой границы, образованной благодаря сегментальной растворимости компонентов смеси.

Таковыми несовместимыми системами являются смеси полиолефинов с сополимером этилена и винилового спирта (СЭВС), являющегося продуктом омыления сополимера этилена с винилацетатом. Исследования смесей полипропилена и полиэтилена с СЭВС, к сожалению, пред-

ставлены небольшим количеством публикаций, в которых не уделяется внимания фазовой структуре смесей и ее влияния на свойства композиций. В этих работах преимущественно рассматриваются вопросы компатибилизации полимерных смесей за счет введения полиолефинов, модифицированных различными ангидридами и иономерами [1–7].

Взаимную растворимость компонентов бинарных систем исследовали методом лазерной микроинтерферометрии на оптическом диффузиометре ОДА-2 (ИФХЭ РАН) (рисунок). В основу метода заложено получение распределения оптической плотности в области совмещения компонентов в изобарно-изотермических условиях.

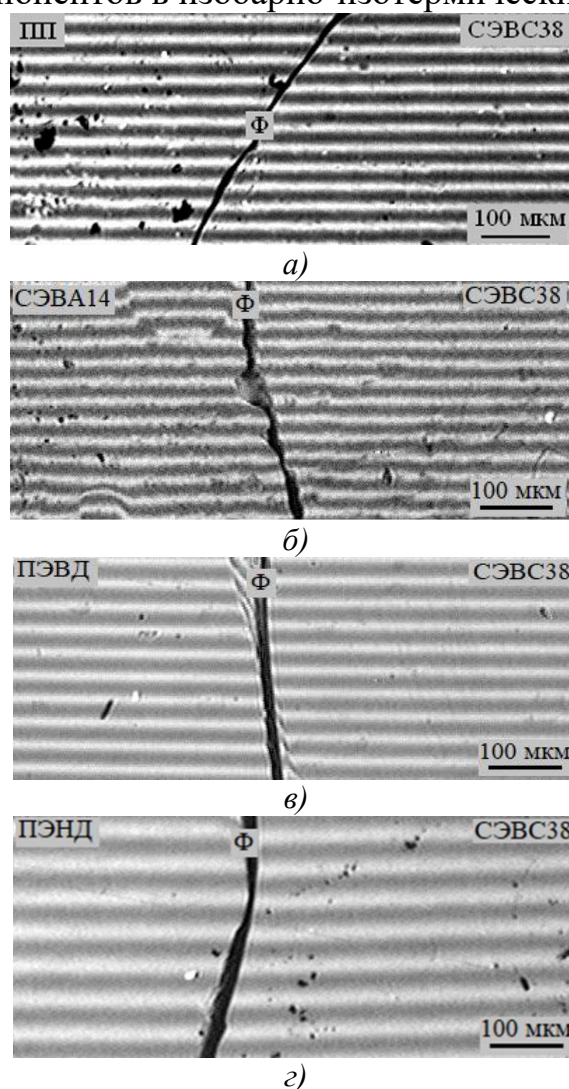


Рисунок 1 – Интерферограммы зон взаимодиффузии исследованных систем:
а) ПП-СЭВС38, 195°C; б) СЭВА14 – СЭВС38, 190°C;
в) ПЭВД-СЭВС38, 200°C; г) ПЭНД – СЭВС38, 200°C

Для возникновения интерференционных картин при прохождении лазерного луча через совмещенные пленки исследуемой полимерной пары в диффузионной ячейке обеспечивается оптический

клин с углом $\leq 2^\circ$. Для изучения фазовых равновесий интерферограммы систем получали с шагом 20°C в диапазоне $20\text{--}250^\circ\text{C}$ в режиме подъема и опускания температуры с выдержкой на каждой ступени в изотермическом режиме до состояния равновесия.

Было установлено, что для всех систем на интерферограммах в зоне контакта компонентов имеется четкая фазовая граница и отсутствует искривление интерференционных вне зависимости от продолжительности эксперимента и температуры наблюдения. Изменение температуры приводит лишь к изменению плотности интерференционных полос, что связано с температурным изменением показателя преломления компонентов. Снижение температуры эксперимента ниже температуры кристаллизации компонента приводит к появлению кристаллических структур в его объеме вплоть до фазовой границы, что также подтверждает отсутствие какой-либо взаимодиффузии в системе. Все это свидетельствует о полной несовместимости всех исследованных пар полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Various properties of PP/EVOH blends applying itaconic acid based compatibilizer according to ethylene content in the EVOH / J.S. Kim, D.H. Kim, Y.S. Lee // *Polymer-Plastics Technology and Materials*. – 2021. – Vol. 60. – I. 11 – P. 1176–1184.
2. Rheomechanical and morphological study of compatibilized PP/EVOH blends / A. Ares, J. Silva, J.M. Maia, L. Barral, M.J. Abad // *Rheologica Acta*. – 2009. – Vol. 48. – P. 993–1004.
3. Neat EVOH and EVOH/LDPE blend centered three-layer co-extruded blown film without tie layers / C. Ge, C. Fortuna, K. Lei, L.-X. Lu // *Food Packaging and Shelf Life*. – 2016. – Vol. 8. – P. 33–40.
4. Space charge distribution and crystalline structure in polyethylene blended with EVOH / W. Du, W. Zhong, Y. Lin, L. Shen, Q. Du // *European Polymer Journal*. – 2004. – Vol. 40. – P. 1987–1995.
5. Use of a Sodium Ionomer as a Compatibilizer in Polypropylene/High-Barrier Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymer Blends: The Processability of the Blends and Their Physical Properties / M.J. Abad, A. Ares, L. Barral, J. Cano, F.J. Díez, S. García-Garabal, J. López, C. Ramírez // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol. 94. – P. 1763–1770.
6. Morphological, Thermal, Rheological, and Mechanical Properties of PP/EVOH Blends Compatibilized With PP-g-IA / Ju.S. Kim, J.H. Jang, J.H. Kim, D.Y. Lim, Y.S. Lee, Y.-W. Chang, D.H. Kim // *Polymer engineering and science*. – 2016. – Vol. 56. – I. 11 – P. 1240–1247.
7. Morphological, Thermal, Barrier and Mechanical Properties of LDPE/EVOH Blends in Extruded Blown Films / C.H. Huang, J.S. Wu, C.C. Huang, L.Sh. Lin // *Polymer Research*. – 2004. – Vol.11 – P. 75–83.

В. А. Седых, канд. техн. наук, проф.,
 С. Г. Тихомиров, д-р техн. наук, проф.,
 А. В. Карманов, канд. техн. наук, ассист, М. Н. Холобаев, асп.
 (ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ НАСЫЩЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ И РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОЦЕССА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЯЗЫКА ПРОГРАММИРОВАНИЯ PYTHON

При внешних воздействиях на полимерные материалы происходит изменение их структуры вследствие протекающих процессов деструкции макромолекул, поперечных связей и образования новых функциональных групп. Деструкция с разрушением макроцепей, протекающая при снижении молекулярной массы полимера в результате внешних воздействий (механических, тепловых, химических, радиации и др.) является разновидностью реакций полимерных системах, которая может приводить к получению материалов с новыми свойствами и расширяет области их использования. При переработке полимеров процессом деструкции можно управлять: усиливать или подавлять, если известны закономерности и механизм процесса [1]. Для предсказания кинетических особенностей и закономерностей процесса под действием различных факторов необходимо создание математического аппарата. Имитационное моделирование процесса деструкции полимеров является одним из методов прогнозирования свойств эластомеров при получении регенератов из отработанных изделий [2].

Целью исследований явилось разработка программного продукта, позволяющего проводить расчеты параметров математической модели деструкции насыщенного каучука (на примере сшитого бутилкаучука) под действием различных внешних факторов (температуры, механического напряжения, ионизирующего излучения).

Для описания изменения свойств полимера под действием внешних воздействий использовали правило логарифмической аддитивности [3]. Так, для описания показателей основных свойств полимера (вязкости по Муни, условной прочности при растяжении, удлинении при разрыве) использовали зависимость:

$$Y_i(r) = A_i(S(r))^{\gamma_i}(M_v(r))^{\beta_i}, \quad (1)$$

где $Y(r) = \{M_h(r), F_p(r), \epsilon(r)\}$ – множество технологических параметров полимера, подвергнутого внешнему воздействию.

Параметром, характеризующим внешнее воздействие, является па-

параметр r (поглощенная доза и/или время термомеханообработки, температура механообработки). $S(r)$, $M_v(r)$ – плотность поперечных связей и средневязкостная молекулярная масса полимерной композиции, A_i , γ_i , β_i – константы ($i = 1, 3$), $M_h(r)$, $F_p(r)$, $\varepsilon(r)$ – вязкость по Муни, прочность на разрыв и относительное удлинение.

С применением языка программирования Python [4-5] разработано программное обеспечение процесса и осуществлена параметрическая идентификация полученных моделей с использованием экспериментальных данных и генетического алгоритма оптимизации.

На рисунках 1–2 представлены результаты расчетов по модели по исследуемым свойствам: вязкость по Муни и условная прочность при растяжении. Анализ зависимостей показал, что расчётные значения показателей практически совпадают с экспериментальными данными.

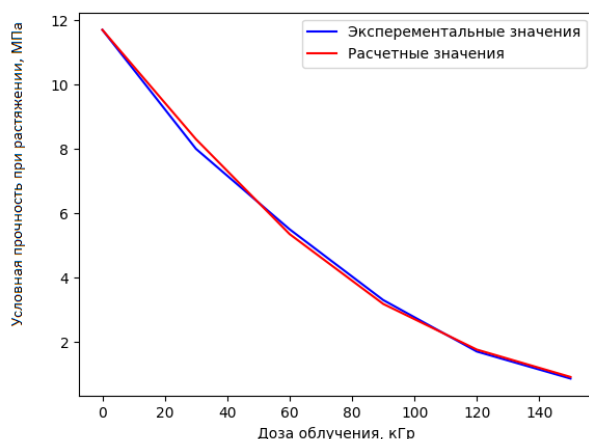


Рисунок 1 – Расчётные и экспериментальные зависимости изменения вязкости по Муни при облучении

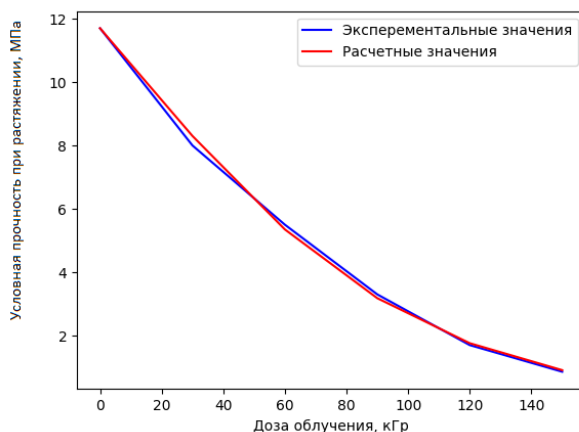


Рисунок 1 – Расчётные и экспериментальные зависимости изменения условной прочности при растяжении в ходе облучения

Разработанное специальное программное обеспечение может быть использовано при проведении научно-исследовательских работ, связан-

ных с изучением поведения полимеров при действии внешних воздействий, а процессов целенаправленной деструкции полимеров при разработке технологий регенерации отработанных полимерных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дискретное математическое описание процесса термоокислительной деструкции полимеров в растворе / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, И. А. Хаустов [и др.] // Каучук и резина. – 2014. – № 6. – С. 44–47.
2. Методика имитационного моделирования радиационной обработки полимеров / С. А. Зайцев, С. Г. Тихомиров, А. П. Попов, Д. С. Карпович // Моделирование энергоинформационных процессов. – Воронеж: ВГУИТ, 2021. – С. 226–232.
3. Research into Kinetics of Radiation Destruction of Elastomers / S. G. Tikhomirov, O. V. Karmanova, S. L. Podvalny [et al.] // Advanced Materials and Technologies. – 2018. – No. 2. – P. 9–17.
4. Python [Электронный ресурс] – URL: <https://www.python.org> (дата обращения: 04.12.2024).
5. SymPy [Электронный ресурс] – URL: <https://www.sympy.org> (дата обращения: 04.12.2024).

УДК 678

А. С. Зимина, асп.,
Ю. Н. Хакимуллин, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация)

РАЗРАБОТКА АНТИПИРИРУЮЩИХ СОСТАВОВ С ПОВЫШЕННОЙ ОГНЕСТОЙКОСТЬЮ В РЕЗИНАХ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА

Известно, что резины на основе силоксановых каучуков обладают высокой термостойкостью, но недостаточной огнестойкостью [1–3]. С целью повышения огнестойкости чаще всего применяют гидроксид алюминия. Однако достаточный антипирлирующий эффект в силоксановых резинах гидроксид алюминия начинает проявлять только при добавлении более 100 мас. ч., что приводит к существенному снижению физико-механических показателей. Соответственно, нахождение добавок, которые позволят повысить эффективность гидроксида алюминия при снижении его содержания, является перспективным направлением. Была проведена работа по разработке рецептуры резиновой смеси на основе силоксанового каучука с целью повышения огнестойкости и снижения потери массы резины после горения с сохранением высокого уровня физико-механических свойств.

Изучалось влияние комплекса добавок, которые предположительно должны повысить эффективность действия гидроксида алюминия. В качестве основного антипирена использовался гидроксид алюминия марки TS-305SH в количестве от 0 до 100 мас. ч. (ООО «Функциональные материалы», Россия). В качестве добавок использовались оксид цинка, оксид магния, каолин. Результаты физико-механических показателей представлены на рисунках 1–2.

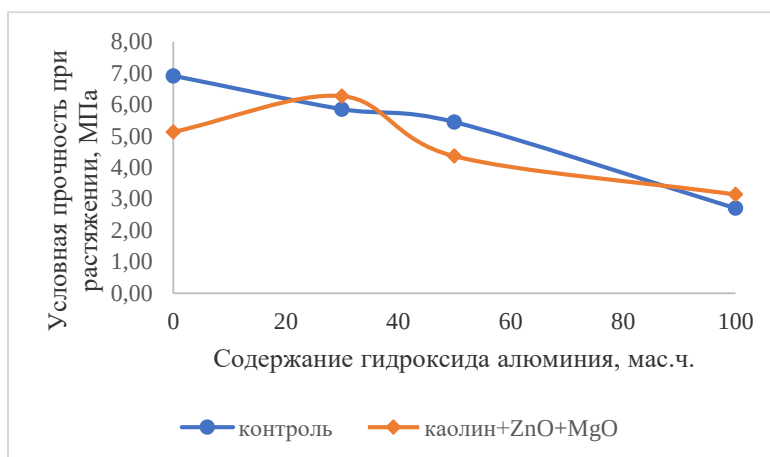


Рисунок 1 – Влияние содержания гидроксида алюминия на условную прочность при растяжении силоксановых резин

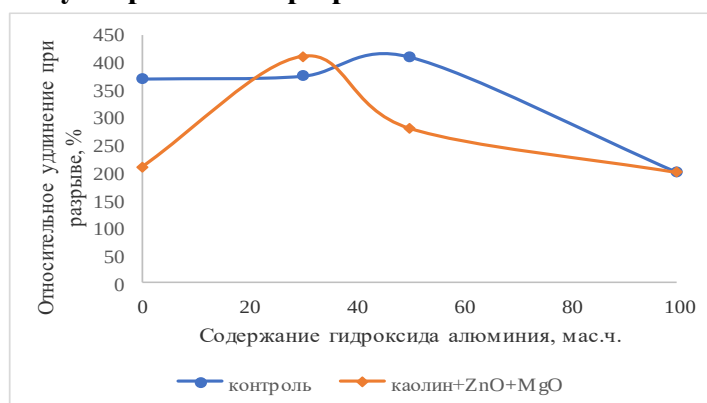


Рисунок 2 – Влияние содержания гидроксида алюминия на относительное удлинение силоксановых резин

Установлено, что увеличение содержания гидроксида алюминия приводит к снижению физико-механических показателей, однако, введение добавок при содержании 30 мас.ч. гидроксида алюминия позволяет повысить условную прочность и относительное удлинение.

По результатам исследования резин на огнестойкость (рисунки 3–4) установлено, что увеличение содержания гидроксида алюминия без добавок практически не влияет на огнестойкость силоксановых резин. Введение добавок уже при содержании 30 мас. ч. гидроксида алюминия позволяет повысить огнестойкость почти в 2 раза,

дальнейшее увеличение содержания гидроксида алюминия в комбинации с добавками также ведет к увеличению времени воздействия пламени силиконовых резин. Потеря массы резин падает с введением уже 30 мас. ч. гидроксида алюминия.

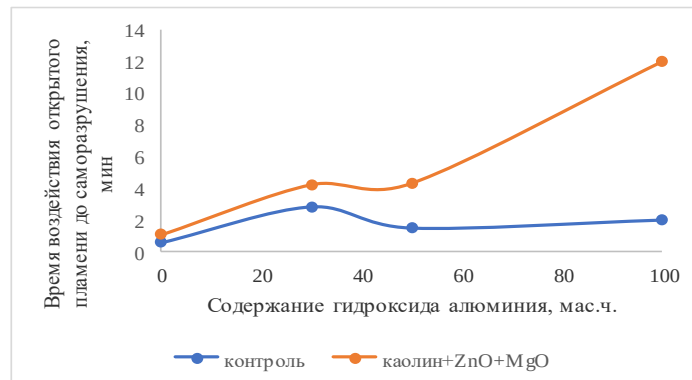


Рисунок 3 – Влияние содержания гидроксида алюминия на огнестойкость силиконовых резин

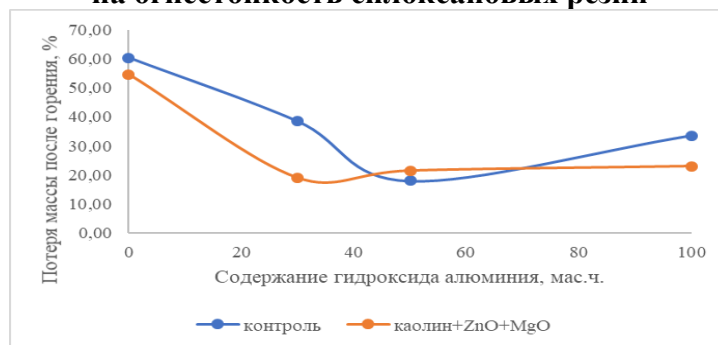


Рисунок 4 – Влияние содержания гидроксида алюминия на потерю массы после горения силиконовых резин

Можно сделать вывод, что применение предложенного комплекса добавок позволяет снизить содержание гидроксида алюминия, что приводит к сохранению физико-механических показателей, при этом позволяет повысить огнестойкость силиконовых резин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / Г. Е. Заиков, С. М. Ломакин // Конструкции из композиционных материалов. – 2005. – № 1. – С. 17–36.
2. Применение алюмосиликатного наполнителя для повышения огнестойкости полиолефинов / Н. В. Костромина, Ю. В. Олихова, В. С. Осипчик // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2015. – № 7. – С. 151–154.
3. Большой справочник резинщика: в 2 ч. Ч.1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: Техинформ МАИ, 2012. – 744 с.

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

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИБУТИЛЕНСУКЦИНАТА

Полимолочная кислота (ПМК) уже более десяти лет используется в черепно-челюстно-лицевой и ортопедической хирургии. ПМК демонстрирует высокую биосовместимость и хорошие биофизические свойства. Однако, несмотря на высокую прочность, полимолочная кислота имеет низкую эластичность, что является препятствием для ее применения в ряде клинических случаев [1].

Полибутиленсукинат (ПБС) – биоразлагаемый полиэфир, мономерами для синтеза которого служат янтарная кислота и 1,4-бутандиол. ПБС гибкий и эластичный полимер, модуль Юнга которого может варьироваться в широком диапазоне 300-500 МПа, в зависимости от степени кристалличности, а деформация при разрыве достигать до 330% [2–4]. В последние годы все большее внимание в плане возможного применения в биомедицине привлекает – полибутиленсукинат (ПБС). Остеокондуктивные свойства ПБС были подтверждены его клеточной адгезией и пролиферацией (как *in vitro*, так и *in vivo*) [5]. Также ПБС отличается высокой эластичностью и невысокими прочностными характеристиками [5].

В работе применяли материалы: полимолочная кислота марки Ingeo Biopolymer 4043D производство NatureWorks (США), полибутиленсукинат марки PBS – TH803S – Bio (Китай). Перед смешением композитов проводили сушку компонентов: в сушильном вакуумном шкафу Labdevices-52D для удаление избыточной влаги в течение 4 часов при 80°C. Контроль уровня влажности (полимолочная кислота (0,02%), полибутиленсукинат (0,05%)) осуществляли с помощью термогравиметрического анализатора влажности Radwag MA 50. R.2.

Смешение композитов осуществляли на роторном смесителе фирмы Brabender «Plasti – Corder® Lab-Station» при температуре 180°C в течение 5 минут. Соотношения ПМК и ПБС представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Соотношение ПМК и ПБС

Номер композиции	ПМК, масс. ч.	ПБС, масс. ч.
1	100	0
2	80	20
3	60	40
4	40	60
5	20	80
6	0	100

После смешения композиты были экструдированы для получения опытных образцов на лабораторном одношнековом экструдере при 80 оборотах в минуту и в диапазоне температур 160–180°С.

Результаты физико-механических испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойств композитов ПМК/ПБС

Номер композита	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение в точке разрыва, %
1	51,5	7,8
2	46,7	17,3
3	42,0	34
4	41,4	65,3
5	39,8	278
6	37,9	288

По результатам физико-механических испытаний введение ПБС в ПМК приводит к снижению предела прочности при растяжении, но значительно улучшает эластичность. При введении 20 масс. ч. ПБС в ПМК относительное удлинение составляет 17%, при дальнейшем увеличении ПБС до 80 масс. ч. относительное удлинение увеличивается до 278%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Биорезорбируемые композиционные материалы для остеосинтеза: обзор современных исследований / Д. Р. Хисамиева [и др.] // Вестник современной клинической медицины. – 2024. – Т. 17, № 1. – С. 119–126.
2. Recent developments in fire retardancy of polybutylene succinate / F. Xiao, G. Fontaine, S. Bourbigot // Polymer Degradation and Stability. – 2021. – Vol. 183. – P. 285–294.
3. Recent insight into the biomedical applications of polybutylene succinate and polybutylene succinate-based materials / A. Mtibe [et al.] // Express Polymer Letters. – 2023. – Vol. 17 (1). – P. 2–28.
4. Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applica-

tions: A review / M. Gigli [et al.] // Eur. Polym. J. – 2016. – Vol. 75. – P. 431–460. – DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.01.016

5. Preparation of PBS/PLLA/HAP Composites by the Solution Casting Method: Mechanical Properties and Biocompatibility / M. A. Khan [et al.] // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10 (9). – P. 1778–179.

УДК 678.046.3

Ю. К. Луканина, канд. хим. наук, науч. сотр.,

С. М. Ломакин, канд. хим. наук, зав. лаб.,

А. В. Хватов, канд. хим. наук, науч. сотр.

(ФГБУН «ИБФ им. Н.М. Эмануэля», г. Москва, Российская Федерация);

В. Д. Колногузенко, студ., В. О. Попова, студ.

(ФГБОУ ВО «МИРЭА», г. Москва, Российская Федерация)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БИОАНТИПИРЕНОВ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Пожароопасность полимерных материалов определяется их способностью к воспламенению и распространению процесса горения, а также последствиями этого процесса (дымообразование, токсичные продукты горения).

Как и прочие органические соединения, углеводородные эластомеры обладают высокой воспламеняемостью. Механизм горения полимеров включает совокупность различных физических и химических процессов (фазовые переходы, термоокислительная деструкция, образование новой фазы и т. д.), в результате которых исходное вещество превращается в нагретые до высокой температуры продукты сгорания [1]. Горение поддерживается за счет подвода тепла и кислорода к горючему материалу. Чтобы ингибировать процесс разрушения полимера – повысить его огнестойкость, нужно минимизировать влияние вышеперечисленных факторов. Этого можно достичь разными способами: синтез негорючих полимеров; химическая модификация полимеров; применение антипиренов; применение наполнителей; нанесение огнезащитных покрытий [2, 3].

Большое распространение получило использование в эластомерах галогенсодержащих антипиренов [2, 4–5]. Бромсодержащие соединения как антипирены обычно превосходят по эффективности хлорсодержащие соединения [2, 6]. Для повышения огнестойкости часто применяется триоксид сурьмы в качестве синергетической добавки. Но его недостатки – выделение дыма во время горения и токсичность, из-за чего ведутся работы по его замене на менее токсичные вещества. В качестве замены используют борат цинка, борат бария [6].

В резинах могут также применяться огнезащитные наполнители. Они не только снижают горючесть, но и могут повышать физико-механические свойства. Так, в галогенсодержащих эластомерах применяется гидроксид алюминия в смеси с боратами или оксидом сурьмы. Он действует и как антипирен, и как присадка, подавляющая выделение дыма. Добавки талька, каолина и коллоидной кремнекислоты незначительно повышают огнестойкость [2].

В настоящее время актуальным направлением в создании огнестойких резин является применение интумесцентных добавок, которые являются безопасными для окружающей среды огнезащитными веществами (производные гликолурила, пентаэритрит, меланин, биоантипирены) [7].

Материалы из резины находят своё применение в различных отраслях, включая авиа- и судостроение, космонавтику, добывающую отрасль и нефтепереработку. Они используются для создания узлов, отличающихся повышенной стойкостью к огню и способных эффективно функционировать в условиях крайне высоких или низких температур. В основном в таких материалах основой являются труднотвердые эластомеры [7].

Тем не менее часто существует необходимость применения резин на основе легковоспламеняющихся каучуков в изделиях, к которым предъявляются повышенные противопожарные требования.

В настоящей работе были исследованы композиции легковоспламеняющихся эластомеров НК (RSS-1), БНКС 28-АН, СКИ-3 с биоантипиреном (10, 20, 30 масс. %).

Раствор биоантипирена был получен методом жидкофазного каталитического окисления крахмалосодержащего растительного сырья. Затем раствор биоантипирена высушивали до постоянной массы, измельчали, в результате чего был выделен порошок со средним размером частиц 50 мкм.

Исследования термических характеристик полученных композиций проводили на термоаналитических весах TG 209 F1 фирмы «Netzsch» (ТГА) в динамическом режиме со скоростью нагрева 20°C/мин на воздухе. Навеска образцов составляла 5 мг.

На рисунках 1–3 представлены ТГА кривые исходных эластомеров и композиций на их основе.

Анализ данных дифференциального термического анализа (ДТА) для исследованных образцов продемонстрировал незначительное увеличение значений максимальной скорости потери массы образцов с ростом концентрации биоантипирена, введенного в композицию.

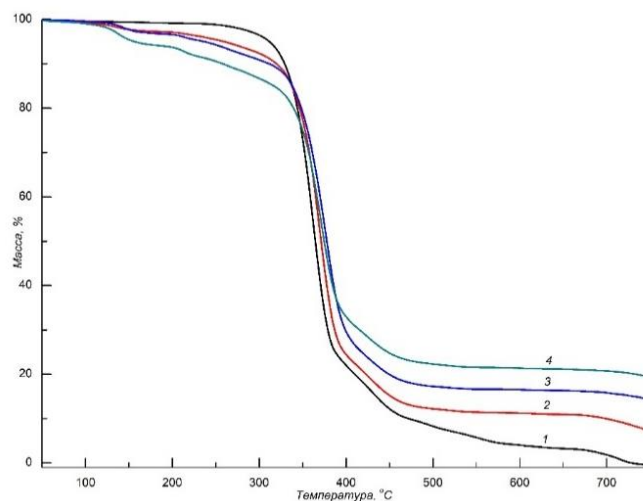


Рисунок 1 – ТГА кривые, где 1 - НК, 2 - НК - 10 % биоантипирена, 3 – НК - 20 % биоантипирена, 4 - НК - 30 % биоантипирена

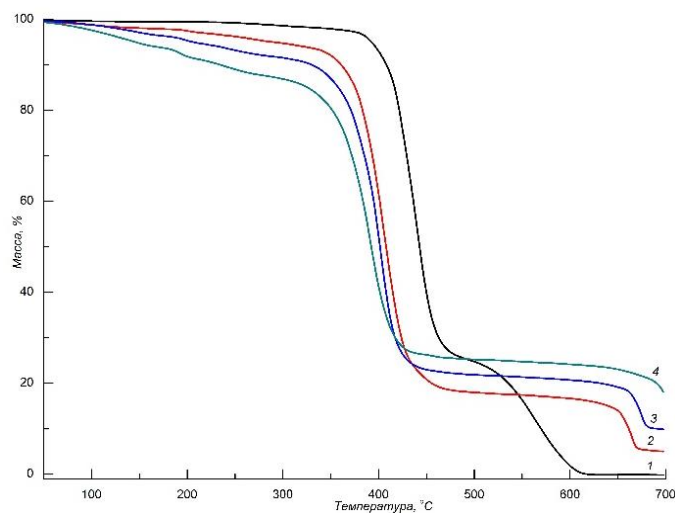


Рисунок 2 – ТГА кривые, где 1 – БНКС28-АН, 2 – БНКС28-АН – 10% биоантипирена, 3 – БНКС28-АН – 20% биоантипирена, 4 – БНКС28-АН – 30% биоантипирена

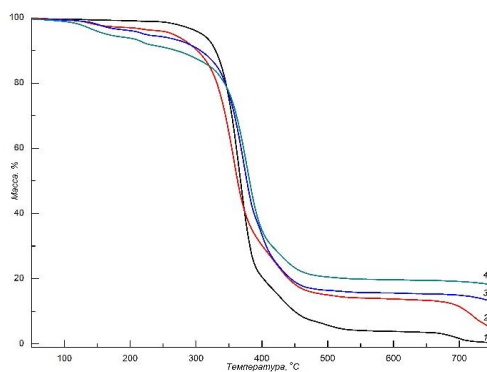


Рисунок 3 – ТГА кривые, где 1 – СКИ-3, 2 – СКИ-3 – 10% биоантипирена, 3 – СКИ-3 – 20% биоантипирена, 4 – СКИ-3 – 30% биоантипирена

Анализ полученных данных может указывать на снижение горючих характеристик композиционных материалов на основе каучуков с биоантипиреном. Данный факт непосредственно связан с воздействием интумесцентных биоантипиренов на уменьшение скорости тепловыделения в условиях горения смесевых образцов на основе легковоспламеняющихся эластомерных материалов. Это происходит за счет образования пенококса, обладающего низкой теплопроводностью и препятствующего проникновению кислорода в материал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.
2. Технология резины. Rezepturoстроение и испытания: пер. с англ / Дж. С. Дик. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
3. Жирикова З. М., Алоев В. З., Тарчокова М. А. Огнестойкость полимерных материалов и способы ее повышения // Известия Кабардино-Балкарского государственного аграрного университета имени В. М. Кокова. – 2019. – № 3 (25). – С. 43–48.
4. Повышение огнестойкости резины на основе БНК с использованием комбинаций трихлорэтилфосфата с различными антипиренами / Н. П. Петрова, Н. Ф. Ушмарин, Н. И. Кольцов // Вестник Казанского технологического университета, 2012. – Т. 15, № 19. – С. 94–97.
5. Патент RU 2496647 С1. Теплоотражающий огнестойкий слоистый резиноканевый защитный материал.
6. Бромированные антипирены, их воздействие на человека и окружающую среду / Е. В. Плешакова, Ю. С. Гусев. – Саратов: Общество с ограниченной ответственностью «Амирит», 2024. – 196 с.
7. Исследование механизма огнезащитного действия биоантипирена, полученного на основе окисленных соединений целлюлозосодержащей биомассы / С. М. Ломакин [и др.] // Химическая физика. – 2020. – Т. 39, № 11. – С. 58–66.

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

ВЛИЯНИЕ КАПЛИНГ-АГЕНТОВ НА СТОЙКОСТЬ РЕЗИН К ВОЗДЕЙСТВИЮ МНОГОКРАТНЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ

Использование кремнекислотного наполнителя в составе резиновых смесей улучшает свойства резин, такие как прочность на разрыв, тепловыделение, устойчивость к порезам, сколам и фрагментации [1]. Однако, особенности поверхности кремнекислотного наполнителя приводят к его неудовлетворительному диспергированию в каучуке, что увеличивает вязкость резиновой смеси, затрудняет ее переработку, оказывает влияние на процесс вулканизации и технические свойства резин [2]. Для устранения указанных недостатков в состав эластомерных композиций с кремнеземом вводят каплинг-агенты или силановые связующие агенты. Каплинг-агент представляет собой бифункциональное соединение, состоящее из двух функционально активных концевых групп, т. е. легко гидролизуемой алкоксигруппы и органофункциональной группы. Силановый связующий агент может действовать как связующее звено между кремнеземом и каучуком для усиления взаимодействия каучука и наполнителя и, таким образом, значительно улучшать свойства соединений, наполненных кремнеземом [3, 4].

Целью работы являлось определение влияния дозировки каплинг-агента на динамические свойства вулканизатов.

В качестве объектов исследования использовались вулканизаты на основе растворного маслонаполненного бутадиен-стирольного каучука ДССК-2361. В работе использовался высокодисперсный кремнекислотный наполнитель марки Экстрасил 150ВД в дозировках 70,0 и 75,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В композициях использовался каплинг-агент, представляющий собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана (бис(3-триэтокси-силилпропил)тетрасульфид), наиболее известного под торговой маркой Si 69 (TESPT)), и технического углерода типа N330 в соотношении 1:1 по массе.

Динамическое нагружение материала приводит к изменению его

физических и механических свойств и накоплению микродефектов в его структуре. Такой процесс называется усталостным разрушением материала, а способность материала противостоять разрушению при динамическом нагружении – усталостной выносливостью. Испытания образцов резин на растяжение характеризует наличие в них дефектов и их распространение [5].

На рисунке приведены результаты определения усталостной выносливости резин на основе ДССК-2361 с различным содержанием кремнекислотного наполнителя и каплинг-агента.

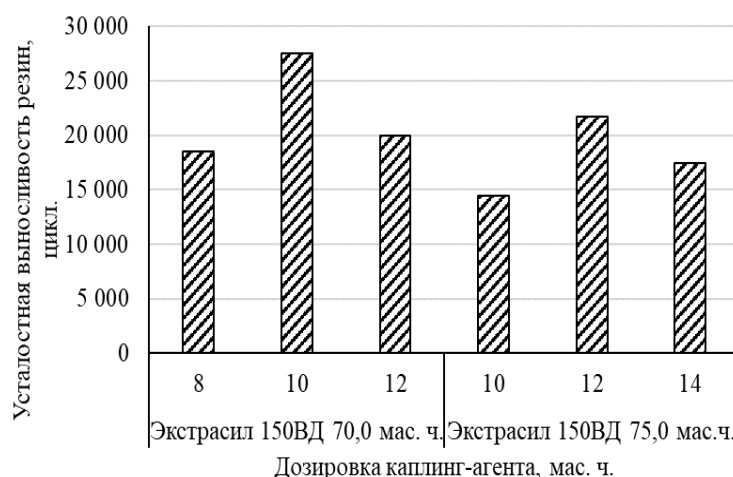


Рисунок – Усталостная выносливость при многократном растяжении резин с кремнекислотным наполнителем Экстрасил 150ВД и каплинг-агентом марки X 50-S ($\epsilon_{ст} = 0 \%$, $\epsilon_{дин} = 100 \%$)

Из рисунка видно, что увеличение дозировки кремнекислотного наполнителя в составе эластомерной композиции несколько уменьшает (на 12,5–21,6%) усталостную выносливость резин. При этом для резин с дозировкой 12,0 мас. ч. связующего агента для композиций с 75,0 мас. ч. определено более высокое значение усталостной выносливости (21750 циклов) по сравнению с композицией с 70,0 мас. ч. кремнезема. Установленный характер изменения свойств обусловлен, прежде всего, влиянием наполнителя на внутреннее трение и гистерезис. Гистерезисные потери снижают усталостную выносливость резин из-за того, что происходит разогрев резин [6]. В данном случае увеличение дозировки кремнекислотного наполнителя, вероятно, увеличивает гистерезисные потери и тем самым уменьшает усталостную выносливость исследуемых резин.

Выявлено, что в случае применения 10,0 мас. ч. связующего агента в композициях с 70,0 мас. ч. наполнителя вулканизаты характеризуются наибольшим показателем усталостной выносливости. Использование же меньшего количества силана (8,0 мас. ч.), вероятно, не

приводит к удовлетворительному процессу диспергирования кремнекислотного наполнителя в объеме эластомерной матрицы, что может способствовать образованию микродефектов в резине, которые могут являться центрами очагов возникновения микротрещин [6]. Ухудшение усталостной выносливости резин при использовании наибольшей дозировки каплинг-агента (12,0 мас. ч.) может быть связано с получением резины с достаточно высокой плотностью поперечного сшивания, поскольку с увеличением содержания силана возрастает количество всех типов поперечных сшивок, общей плотности поперечного сшивания вулканизата и соотношения моно-, ди- и полисульфидных связей [3]. Аналогичные зависимости усталостной выносливости от дозировки каплинг-агента выявлены и при дозировке 75,0 мас. ч. кремнезема.

*Данная работа проводилась в рамках выполнения комплексного задания
«Разработка научных основ получения и методов исследования эластомерных
композиций различного назначения с улучшенным комплексом свойств»
Государственной программы научных исследований
«Материаловедение, новые материалы и технологии»
подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы»*

ЛИТЕРАТУРА

1. Mark J., Erman B., Roland M. The Science and Technology of Rubber. – Washington: Academic Press is an Imprint of Elsevier, 2005. – 768 p.
2. Ulfah I.M., Fidyaningsih R., Rahayu S., Fitriani D.A., Saputra D.A., Winarto D.A., Wisojodharmo L.A. Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound // Procedia Chemistry. – 2015. – Vol. 16. – P. 258–264.
3. Sae-oui P., Sirinha C., Hatthapanit K., Thepsuwan U. Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system // Polymer Testing. – 2005. – Vol. 24, № 4. – P. 439–446.
4. Sae-oui P., Sirinha C., Thepsuwan U., Hatthapanit K. Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene // European Polymer Journal. – 2006. – Vol. 42, № 3. – P. 479–486.
5. Шутилин Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография. – Воронеж: ВГТА, 2003. – 871 с.
6. Жовнер Н.А., Чиркова Н.В., Хлебов Г.А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учеб. пособие. – Омск, 2003. – 276 с.

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

ВЛИЯНИЕ АНТИРЕВЕРСИОННЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПРОТЕКТОРНЫХ РЕЗИН С КОМБИНАЦИЕЙ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Реверсия резины определяется как ухудшение свойств резин, связанное с деградацией вулканизационной структуры при перевулканизации или в условиях высокотемпературной эксплуатации резин. При реверсии происходят реакции, приводящие к снижению степени сульфидности поперечных связей, степени поперечного сшивания, и процессы модификации цепей каучука, такие как цис-транс-изомеризация, образование циклических сульфидов, подвесок остатков поперечных связей и другие, приводящие к снижению физико-механических свойств резин.

Для повышения термостабильности и снижения отрицательного влияния процессов реверсии на физико-механические свойства резин предлагается весьма широкий круг специальных продуктов., так называемых антиреверсионных или поствулканизационных агентов [1].

Целью работы являлось определение влияния антиреверсионных добавок на свойства вулканизатов, содержащих комбинацию наполнителей.

В качестве объектов исследования использовались вулканизаты на основе натурального каучука с техническим углеродом марки N220 и кремнекислотным наполнителем марки Newsil HD175MP. В композициях использовались антиреверсионные добавки марок Перкалинк 900 и Pilcure DHTS.

Перкалинк 900 – является высокоэффективной антиреверсионной добавкой. Используется при серной вулканизации эластомерных композиций на основе НК, СКИ, СКД, БСК и их комбинаций. Перкалинк 900 создает новые поперечные связи для стабилизации плотности поперечных связей. Он активен в течение длительного времени вулканизации и термической деструкции, что благоприятно сказывается на изделиях. Не влияет на вулканизационные свойства и стой-

кость к подвулканизации.

Pilcure DHTS способствует образованию гибких гибридных поперечных связей в структуре серных поперечных связей, при этом длина цепи серы в точках прикрепления к основной цепи полимера уменьшается, а термическая стабильность улучшается. Поддержание длины цепи в структуре сшивки обеспечивает повышенную гибкость в динамических условиях.

В таблице 1 приведены результаты определения упруго-прочностных свойств резин на основе натурального каучука с комбинациями наполнителей.

Таблица 1 – Упруго-прочностные свойства исследуемых резин

Шифр смеси	Значение показателя		
	f_{300} , МПа	f_p , МПа	ε_p , %
42 N220 + 12 Newsil HD175MP + 0,5 Перкалинк 900	10,2	23,9	550
42 N220 + 12 Newsil HD175MP + 0,5 Pilcure DHTS	10,3	24,1	540
42 N220 + 12 Newsil HD175MP + 0,25 Перкалинк 900 + 0,25 Pilcure DHTS	10,2	23,6	550
45 N220 + 10 Newsil HD175MP + 0,5 Перкалинк 900	9,5	21,6	580
45 N220 + 10 Newsil HD175MP + 0,5 Pilcure DHTS	10,4	24,1	570
45 N220 + 10 Newsil HD175MP + 0,25 Перкалинк 900 + 0,25 Pilcure DHTS	9,8	21,6	560

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

Из таблицы видно, что использование различных антиреверсионных добавок практически не оказывает влияние на упруго-прочностные свойства резин, содержащих комбинацию наполнителей 42 N220 + 12 Newsil HD175MP. В тоже время в композициях с 45 N220 + 10 Newsil HD175MP наилучшим комплексом упруго-прочностных свойств характеризуется резина с 0,5 мас. ч. антиреверсионной добавки марки Pilcure DHTS.

В таблице 2 приведены результаты определения изменения основных упруго-прочностных показателей исследуемых резин при тепловом старении.

Таблица 2 – Изменение относительного удлинения при разрыве (S_ϵ) и условной прочности при растяжении (S_σ) исследуемых резин после теплового старения

Шифр смеси	S_σ , %		S_ϵ , %	
	100°C × 72 ч	120°C × 12 ч	100°C × 72 ч	120°C × 12 ч
42 N220 + 12 Newsil HD175MP + 0,5 Перкалинк 900	–7,5	–7,1	–14,6	–9,1
42 N220 + 12 Newsil HD175MP + 0,5 Pilocure DHTS	–7,1	–7,5	–14,8	–7,4
42 N220 + 12 Newsil HD175MP + 0,25 Перкалинк 900 + 0,25 Pilocure DHTS	–2,1	–4,2	–9,1	–9,1
45 N220 + 10 Newsil HD175MP + 0,5 Перкалинк 900	6,5	2,3	–19,0	–17,2
45 N220 + 10 Newsil HD175MP + 0,5 Pilocure DHTS	–8,7	–4,6	–19,3	–12,3
45 N220 + 10 Newsil HD175MP + 0,25 Перкалинк 900 + 0,25 Pilocure DHTS	0,5	3,2	–21,4	–12,5

Из полученных данных видно, что резины, содержащие комбинацию наполнителей 42 N220 + 12 Newsil HD175MP и комбинацию антиреверсионных добавок характеризуются наибольшей стойкостью к тепловому старению. В случае резин с 45 N220 + 10 Newsil HD175MP выявлено некоторое увеличение условной прочности при растяжении для композиций с антиреверсионной добавкой Перкалинк 900 и ее комбинацией с Pilocure DHTS. Аналогичные результаты получены и для композиции с комбинацией 0,25 мас. ч. Перкалинк 900 и 0,25 мас. ч. Pilocure DHTS. Установленный характер изменения прочностных свойств резин свидетельствует о возможном участии антиреверсионных добавок в формировании пространственной сетки вулканизата при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных): монография. Ч. 1. – Казань: КГТУ, 2010. – 506 с.

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

ВЛИЯНИЕ ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ ВУЛКАНИЗАТОВ

Канифоль сосновая и ее производные – широко применяемые повысители клейкости в резиновых смесях на основе различных каучуков. Данные добавки позволяют не только улучшать адгезионные характеристики смесей, но и регулировать их пластоэластические показатели [1, 2]. В данной работе изучено влияние новых заменителей канифоли на основе лесо- и нефтехимического сырья в присутствии наномодификаторов на структуру пространственной сетки эластомерных материалов.

Целью данной работы являлось исследование совместного применения канифолетерпеностирольномалеинового аддукта (КТСМА) и наноразмерного модификатора на структурные показатели сетки поперечных связей резин.

Объектами исследования являлись модельные наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полизопренового и полибутадиенового каучуков, предназначенные для изготовления деталей шины. Для оценки влияния новой лесохимической добавки совместно с наноразмерным модификатором на структуру исследуемых эластомерных композиций использовалась резиновая смесь без применения промышленных пластифицирующих и адгезионных добавок.

В модельные резиновые смеси вводили синтезированный в лабораторных условиях канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт, полученный путем обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом при температуре $190 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующей отгонкой остатков непрореагировавших компонентов (скипидара, стирола и малеинового ангидрида). Смесь терпентина и стирола применялась в соотношении 95:5% мас., а малеиновый ангидрид – в количестве 46% от массы реакционной смеси. КТСМА представляет собой многокомпонентную систему, структурные формулы компонентов которой приведены на рисунке.

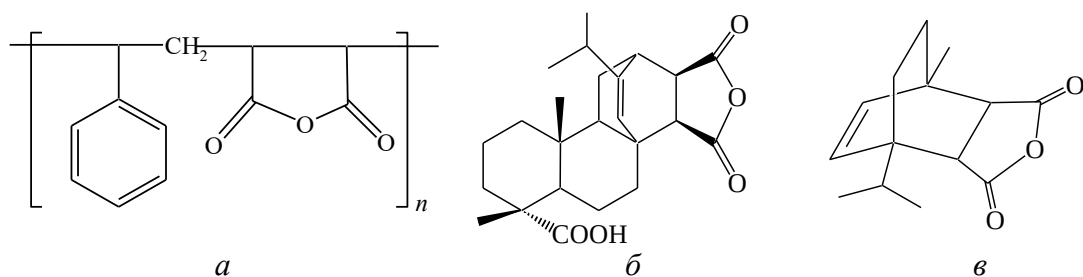


Рисунок – Структурные формулы предполагаемых компонентов КТСМА:

***a* – стиромаль; *б* – малеопимаровая кислота;
в – аддукт α -терпинена и малеинового ангидрида**

В качестве образца сравнения использовалась эластомерная композиция, содержащая канифоль сосновую. Дозировка опытного аддукта и канифоли в исследуемых смесях составляла 2,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука. Характеристики КТСМА [3] и канифоли приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристика исследуемых канифолесодержащих добавок

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

В качестве наномодификатора применяли ультрадисперсный синтетический алмаз марки УДА СП производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск) в дозировках 0,1 и 0,2 мас. ч. на 100,00 мас. ч. каучука. Характеристика УДА СП приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристика наномодификатора

Наименование показателя	УДА СП
Метод получения	Химическая очистка АШ-В
Внешний вид	Серый порошок
Размер и форма	Полидисперсные порошки: 30;40;90;100;700;900 нм со сферическими частицами
Размер единичного кристалла, нм	4–6
Удельная поверхность, м ² /г	295
Объем пор, см ³ /г	0,84
Удельная адсорбция потенциалопределяющих ионов, мг-экв/г	$0,495 \cdot 10^{-3}$
Функциональные поверхностные группы	COOH, COOR, CH _x , C–N, C=N, COO, OH, CO

Для определения структурных показателей сетки поперечных

связей исследуемых резин использовали метод равновесного набухания в толуоле. Расчет параметров пространственной сетки вулканизатов (таблица 3) проводили по уравнению Флори – Ренера [4].

Таблица 3 – Показатели пространственной структуры резин

Добавка	Дозировка нанодобавки, мас. ч.	M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³	$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³
<i>До теплового старения</i>				
Без канифольных добавок	0,1	6614	8,3	1,67
	0,2	6854	8,0	1,62
Канифоль	0	6262	8,8	1,77
	0,1	6097	9,0	1,82
	0,2	6211	8,8	1,78
КТСМА 95 : 5	–	6337	8,6	1,75
	0,1	6898	8,0	1,61
	0,2	7188	7,6	1,54
<i>После теплового старения</i>				
Без канифольных добавок	0,1	5362	10,41	2,05
	0,2	5588	9,96	1,99
Канифоль	–	5691	9,71	1,94
	0,1	6209	9,02	1,80
	0,2	5962	9,19	1,83
КТСМА 95 : 5	–	5715	9,60	1,91
	0,1	5896	9,30	1,87
	0,2	6082	9,01	1,82

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

Результаты анализа структуры резин до теплового воздействия показали, что равнозначная замена канифоли на опытный аддукт фактически не приводит к изменению плотности сшивания вулканизатов. Причем резины, содержащие нанодобавку марки УДА СП, характеризуются несколько менее плотной структурой по сравнению с образцом с канифолью. Установлено, что изменение плотности сшивания резин с канифолью и наномодификатором не превышало 3%. Введение наноразмерной добавки в резиновую смесь с КТСМА приводит к некоторому уменьшению густоты вулканизационной сетки, причем в большей степени при введении УДА СП в дозировке 0,2 мас. ч. (на 12–13%) по сравнению с резиной с аддуктом или канифолью. Такой характер изменения показателей сетки поперечных связей резин до теплового старения может быть связан с адсорбцией компонентов

вулканизирующей системы на поверхности частиц [5] ультрадисперсного алмаза, что и приводит к формированию более редкой структуры.

Анализ результатов исследований структуры резин после теплового воздействия выявил наиболее густую сетку в резинах, содержащих наномодификатор УДА СП (значения плотности сшивки в зависимости от его дозировки находятся в диапазоне $1,99\text{--}2,05 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), что свидетельствует о преобладании процессов структурирования при термическом воздействии. При равнозначной замене канифоли на опытный аддукт не выявлено существенного изменения плотности сшивания резин: изменение показателей составляет не более 2%. Установлено снижение густоты сетки после теплового старения для резин с канифолью и УДА СП до 7,2%, а для резин с опытным аддуктом и этой же нанодобавкой – до 4,7% по сравнению с образцами, содержащими канифоль или КТСМА. При этом содержание ультрадисперсного алмаза практически не оказывает влияния на структуру вулканизаторов после теплового старения.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин Б. С. Материалы резиновой промышленности. В 2 ч. – Казань: КГТУ, 2010. – Ч. 1. – 506 с.
2. Дик Дж. С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. СПб: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
3. Получение, изучение состава и свойств канифолетерпеностирольномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – № 2 (235). – С. 5–12.
4. Flory P. J., Rehner J. J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling // The Journal of Chemical Physics. – 1943. – Vol. 11. – P. 521–526.
5. Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. – Минск: БГТУ, 2014. – 232 с.

ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Полимерные электролиты являются важной частью аккумуляторной ячейки. Они призваны заменить традиционную конструкцию, состоящую из жидкого электролита и сепаратора из-за ряда её недостатков. Одной из проблем является риск короткого замыкания из-за неконтролируемого роста дендритов в электрохимической ячейке. Кроме того, в жидких электролитах растворители могут реагировать с солью лития, образуя нерастворимые соединения. Иногда такие реакции сопровождаются выделением газообразных продуктов, особенно при электролизе растворителя во время сильного разряда или перезаряда ячейки. Помимо этого, органический растворитель сам по себе является легко воспламеняемой жидкостью тем самым повышая пожароопасность аккумулятора. Ещё один недостаток - невозможность использования металлического лития в качестве анода, который теоретически может значительно повысить гравиметрическую ёмкость аккумуляторной ячейки. В силу указанных недостатков учёные уже с 1970 года начали заниматься исследованиями полимерных электролитов [1]. Однако полимерные электролиты в свою очередь имеют один недостаток меньшую ионную проводимость по сравнению с жидкими электролитами. За многие годы было предложено несколько решений для улучшения ионной проводимости полимерных электролитов и теорий, объясняющих, как и из-за чего происходит её увеличение в каждом случае в том числе при замене одного полимера другим. Одним из способов, которым можно воспользоваться при изучении полимерных электролитов, является применение квантово-химических расчётов.

В исследовании [2] использовали молекулярно-динамическое моделирование для изучения жидких электролитов, где выявили что ряд экспериментально измеренных параметров согласуется с расчётами. Поэтому цель данной работы заключается в том, чтобы соотнести результаты квантово-химических расчётов полимерных электролитов с измеренными значениями ионной проводимости и попытаться выявить закономерности.

Известно, что для создания полимерных электролитов подходят только полимеры содержащие электроотрицательные группы. Это связано с тем, что в случае полного отсутствия растворителя предполагается что именно эти группы будут диссоциировать соль на ионы.

Несмотря на то, что в случае геля полимерных или пластифицированных растворителем электролитов диссоциацию обеспечивает растворитель, если взять полимер, не содержащий электроотрицательных групп, он просто не растворится и не набухнет в полярном апротонном растворителе из-за чего не получится изготовить электролит.

Разные полимеры, но с одинаковыми группами дают разную проводимость, не говоря уже о полимерах с различающимися группами. Логично предположить, что разница в проводимости может быть связана именно с характеристиками электроотрицательной группы, среди которых наибольшее значение имеют эффективные атомные заряды и дипольный момент.

Для расчётов была выбрана простая в обращении программа HyperChem. Метод PM3 был выбран из-за скорости его работы. Хотя он и не параметризован для лития, его результаты по длинам связей S-N и S=O в соли бис(трифторметансульфонил)имид лития LiTFSI близки к данным более точных методов, таких как Ab Initio [3] и DFT и экспериментальным данным.

Некоторые исследования связывают ионную проводимость с диэлектрической проницаемостью [4], которая зависит от способности материала поляризоваться, что обусловлено дипольным моментом молекул. Так же стоит отметить, что как расчёты методом PM3 могут быть не полностью соответствующими действительности, так и расчётная модель не включает влияние воды, содержащейся в воздухе, которая может влиять на получаемые результаты ионной проводимости. Тем не менее для первого приближения использование метода PM3 вполне оправдано.

Расчётная модель построения полимера в пять мономерных звеньев была выбрана, чтобы соответствовать используемым нами составам для измерения ионной проводимости (например, ПВДФ-LiTFSI 50-50 масс. %). В расчётной модели получается соотношение 52-48 масс. % (по молекулярной массе) при построении пяти звеньев ПВДФ и одной молекулы соли. Хотя при увеличении числа звеньев дипольный момент изменяется нелинейно (зависит от полученной конформации), но заряды на атомах в группах, находящихся в центре молекулы стабилизируются уже при пяти мономерных звеньях.

Методика расчетов в HyperChem:

1. Построение молекул полимеров, соли, растворителя.
2. Оптимизация молекул: комбинация PM3 и AMBER (несколько циклов до сходимости, финальный расчёт PM3).
3. Построение систем: полимер/соль лития, полимер/полимер, полимер/катион лития, полимер/растворитель/соль лития.
4. Расчёт: цикл PM3/AMBER с финальным PM3.

**Таблица – Зависимость ионной проводимости электролита
от дипольного момента полимерной матрицы**

Полимерная матрица	Максимальная ионная проводимость, См/см	Дипольный момент, D
ПВДФ-ПММА (50-50)	$8.9 \cdot 10^{-4}$	14.0
ПВДФ-ПЭО (50-50)	$6.9 \cdot 10^{-4}$	8.5
ПВДФ	$9.5 \cdot 10^{-5}$	8.0
ПВДФ-ППК (50-50)	$1.0 \cdot 10^{-3}$	7.5
ПММА	$2.3 \cdot 10^{-4}$	2.7
ППК	$2.4 \cdot 10^{-4}$	1.7
ПЭО	$1.2 \cdot 10^{-5}$	1.4

Примечание. ПВДФ – поливинилиденфторид, ПММА – полиметилметакрилат, ППК – полипропиленкарбонат, ПЭО – полиэтиленоксид.

В результате корреляция большинства параметров (энергия Гиббса, распределение зарядов) с экспериментальными данными оказалась слабой. Наиболее согласующийся параметр – дипольный момент полимера (без соли и растворителя). Поэтому как видно из данных таблицы максимальная ионная проводимость в $1 \cdot 10^{-3}$ См/см достигается в смесевой матрице с дипольным моментом 7.5 D. В дальнейшем планируется расширить выборку полимеров, проверить другие их сочетания, а также проверить повторяемость закономерности на растворах соли в растворителях. В случае успеха эта теория может стать критерием подбора материалов для изготовления новых электролитов с повышенной ионной проводимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Armand M. The history of polymer electrolytes // Solid State Ionics. 1994. Vol. 69, № 3-4. P. 309–319.
2. Applying Classical, *Ab Initio*, and Machine-Learning Molecular Dynamics Simulations to the Liquid Electrolyte for Rechargeable Batteries / Yao N. [et al.] // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122, № 12. – P. 10970–11021.
3. Gejji S. P., Agrawal P. R., Dhumal N. R. Ab initio structure and vibrational frequencies of lithium aromatic sulfonyl imide salts // Theoretical Chemistry Accounts. Springer Science+Business Media. – 2002. – Vol. 107, № 6. – P. 351–356.
4. Aziz S. B. Role of Dielectric Constant on Ion Transport: Reformulated Arrhenius Equation // Advances in Materials Science and Engineering. – 2016. – P. 1–11.

Н. А. Сергин, магистрант,
Л. Ю. Закирова, канд. техн. наук, доц.,
Ю. Н. Хакимуллин, д-р техн. наук, проф.
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань, Российская Федерация);
А. В. Касперович, канд. техн. наук, зав. каф.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА СКМС-30АРКМ-15

Традиционные минеральные наполнители, такие как технический углерод и кремнезем, широко используются в производстве резины [1, 2], однако они имеют ряд недостатков, включая ограниченность запасов, высокую стоимость добычи и негативное воздействие на окружающую среду. В связи с этим все большее внимание уделяется использованию природных компонентов, таких как растительные волокна, целлюлоза, лигнин и другие биополимеры [3–5].

Использование натуральных наполнителей позволяет снизить зависимость от ископаемых источников энергии и уменьшить выброс диоксида углерода. Это особенно важно в контексте глобальных усилий по борьбе с изменением климата и переходу к низкоуглеродной экономике.

Одним из перспективных материалов, который может использоваться в качестве натурального наполнителя для резин, является зола рисовой шелухи [2]. Рисовая шелуха – это побочный продукт переработки риса, который образуется в больших количествах и часто утилизируется путем сжигания или захоронения. Однако она содержит значительное количество аморфного диоксида кремния [6], который обладает отличными абсорбирующими и усиливающими свойствами, что делает её ценным сырьем для различных промышленных применений.

Зола рисовой шелухи уже используется в некоторых отраслях промышленности, таких как производство цемента и строительных материалов [7, 8], но ее потенциал в области резиновых технологий остается недостаточно изученным.

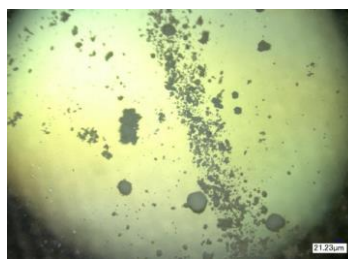
Исследования показывают, что добавление золы рисовой шелухи в резиновую смесь может значительно повысить механические свойства изделия, такие как прочность на разрыв [9], твердость [9] и устойчивость к износу [6]. Сообщается так же об увеличении стойко-

сти таких резин к воздействию жидких агрессивных сред [2]. Кроме того, некоторые полимерные материалы, содержащие золу рисовой шелухи, обладают низкой плотностью и хорошими теплоизолирующими свойствами [10], что делает его привлекательным для использования в изделиях, работающих в условиях высоких температур.

В морфологии золы рисовой шелухи производства МАК-1 (ТУ 38.21.40-002-91011908-2023), по сравнению с одной из промышленных марок белой сажи БС-120, наблюдаются значительные отличия по размерам и форме частиц (рисунок *а*).



а)



б)

**Рисунок – Изображение с микроскопа при 100-кратном увеличении:
а) золы рисовой шелухи; *б)* белой сажи БС-120**

В результате проведенных исследований по частичной и полной замене белой сажи на золу рисовой шелухи (ЗРШ) в резиновых смесях на основе каучука СКМС-30АРКМ-15 установлено следующее изменение физико-механических свойств резин.

Таблица – Результаты физико-механических испытаний резин

Показатель	Значение					
Содержание БС/ЗРШ, мас. ч.	50/0	40/10	30/20	20/30	10/40	0/50
Прочность при растяжении, МПа	21,2	18,2	12,6	12,0	6,4	4,5
Относительное удлинение, %	746,7	710,0	633,3	746,7	733,3	533,3
Сопротивление раздиру, кН/м	50,3	43,5	27,2	17,9	15,3	11,4
Твердость по Шору А, усл. ед.	50,0	54,0	54,0	55,0	51,0	49,0
Эластичность по отскоку, %	30,0	33,0	38,0	40,0	46,0	47,0
Остаточное удлинение, %	28,0	21,3	17,3	20,0	25,3	12,0

Упруго-прочностные свойства резин ухудшаются (прочность снижается в 4,7 раза, относительное удлинение – в 1,4 раза) при повышении содержания в них золы рисовой шелухи. Сопротивление раздиру таких резин так же существенно снижается (в 4,4 раза). Такое изменение прочностных свойств резин связано со слабым взаимодействием полимер-наполнитель из-за отсутствия активных центров на поверхности частиц золы. Твердость таких резин незначительно увеличивается (в 1,1 раза) при дозировках золы от 0 до 30 масс.ч, а затем снижается в той же степени при дозировках – 40-50 масс.ч. Такой характер изменения твердости объясняется широким разбросом в разме-

рах и форме частиц золы. Эластичность резин, напротив, увеличивается (в 1,5 раза), как и остаточное удлинение (в 2,3 раза).

ЛИТЕРАТУРА

1. Recent Developments in Nanocellulose-Reinforced Rubber Matrix Composites: A Review. / D. Y. S. Low [et. al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, No. 4. – P. 365–371.
2. Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Биокomпонент для эластомерных композиций // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. – 2023. – № 1 (265). – С. 112–121.
3. Наумова Л. Н., Валяев С. Ю. Композиционные материал на основе бутадиен-нитрильного каучука и древесных волокон // *Вестник Сыктывкарского университета. Сер. 2: Естествознание. Медицина*. – 2021. – № 4(20). – С. 32–49.
4. Бабунова М. В., Хлобыстова Е. С., Фахретдинов Р. К., Галиев Л. Р., Захаров В. П. Изучение сорбционных свойств биоразлагаемых полимерных композиционных материалов на основе вторичного полипропилена и природных наполнителей растительного происхождения // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2017. – Т. 20. – № 18. – С. 5–8.
5. Нигматуллина А.И., Закирова Л.Ю., Лысянский А.В. Результаты изучения гранулометрического состава древесных наполнителей современными методами // *Вестник Технологического университета*. – 2019. – Т. 22. – № 1. – С. 62–66.
6. Rice husks - structure, composition and possibility of use them at surface treatment. / M. Fijalkowski [et. al.] // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 844. – P. 153–156.
7. Нгуен Динь Чинь Динь Чинь, Нгуен Тхе Винь Тхе Винь, Баженов Ю. М. Высокопрочные бетоны с комплексным применением золы рисовой шелухи, золы-уноса и суперпластификаторов // *Вестник МГСУ*. – 2012. – № 1. – С. 77–81.
8. Incorporation of untreated rice husk ash and water treatment sludge in masonry unit production. / Sriranganathan Tharshika [et. al.] // *Sustainable Environment Research*. – 2019. – Vol. 29, № 10. – P. 1–10.
9. Rice husk ash reinforced natural rubber composites: effect of benzene diazonium salt treatment. / Paschal Ateb Ubi [et. al.] // *Nigerian Journal of Technology*. – 2022. – Vol. 41, № 5. – P. 879–886.
10. Аунг Х. Т. Получение композиционных материалов на основе продуктов переработки рисовой шелухи: специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Аунг Хтут Тху; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2020. – 202 с.

ВЛИЯНИЕ ЖЁСТКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРОПЛАСТА

В настоящее время фторопласт является незаменимым материалом в различных областях промышленности. Он характеризуется высокой термостойкостью, низким коэффициентом трения и высокой устойчивостью к агрессивным средам [1].

Для создания высокотехнологичных изделий из фторопласта и повышения их прочности и долговечности необходимо разрабатывать новые способы обработки и модификации материала. Кроме того, с учетом широкого использования фторопласта в медицине, аэрокосмической отрасли и химической промышленности понимание влияния радиации на его свойства является важным. Особенно в условиях эксплуатации, где присутствует высокий уровень радиации, и где необходимо учитывать возможные изменения в его структуре фторопласта. Результаты исследования влияния ионизирующих излучений на структуру и свойства фторопластов могут способствовать разработке более стойких и эффективных материалов, улучшая производительность изделий [2], в том числе при высоких радиационных нагрузках.

Для исследования влияния ионизирующего излучения на фторопласт марки «Суперфлувис» были подготовлены образцы стандартного размера – втулки. Высота, наружный диаметр, внутренний диаметр которых соответственно равны 10, 50, 40 мм.



Рисунок 1 – Втулки из фторопласта

В качестве источника ионизирующего излучения была выбрана рентгеновская установка ERESKO 32 MF4-C. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 220 кВ, сила тока – 8,2 мА. Использовался

W-анод. Облучение длилось в течение 30 мин.

Плотность образцов определялась по ГОСТ 15139 [3] методом гидростатического взвешивания колец из фторопласта-4. Испытания проводили при температуре дистиллированной воды $23,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Твердость измерялась по Круппу с помощью твердомера Kason 59-HV [4]. Испытания на растяжение и определение относительного удлинения (пластичности) проводились на разрывной машине МР-200 в соответствии с ГОСТ 11262 [5].

Сравнительный анализ плотности образцов до и после облучения представлен на рисунке 2а.

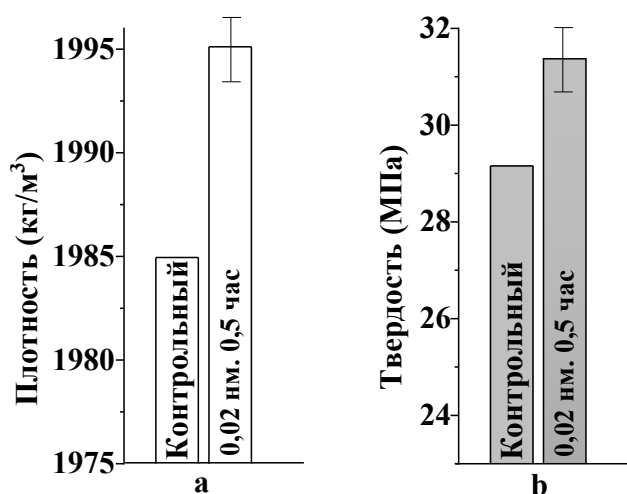


Рисунок 2 – Плотность ПТФЭ

Анализ рисунка 1 показывает, что плотность материала незначительно возрастает, что может быть связано с молекулярным структурированием, происходящим под воздействием ионизирующего излучения. При определении твердости по Круппу было обнаружено, что под воздействием рентгеновского излучения твердость фторопласта повысилась на 8% (рисунок 2b). Увеличение твердости фторопласта после воздействия ионизирующего излучения указывает, в первую очередь, на возможное увеличение его хрупкости.

На рисунке 3 представлены результаты исследования прочности на разрыв, а также пластичности контрольного фторопласта и образца, подвергнутого воздействию рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda = 0,02$ нм.

Видно, что прочность на разрыв у облученных образцов меньше на 5% в сравнении с контрольными, что указывает на разрушение молекулярных связей в полимерной матрице.

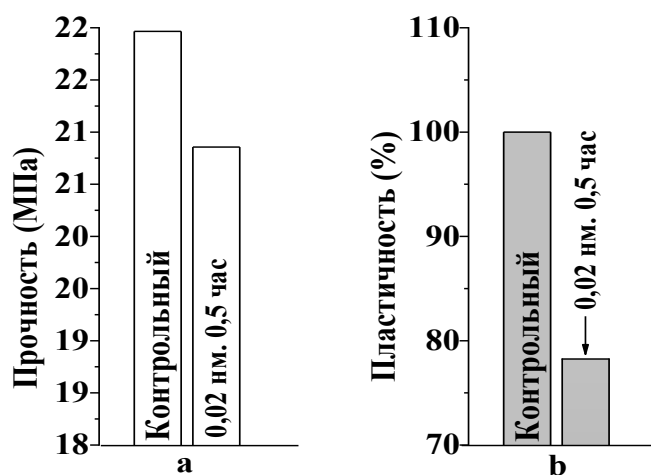


Рисунок 3 – Сравнительные графики прочности и относительного удлинения контрольного и облучённого образцов

В то же время видно, что под воздействием радиации пластичность фторопласта уменьшилась на 22%, что указывает на радиационное старение материала. Радиационное старение фторопласта происходит под воздействием высокоэнергетических фотонов рентгеновского излучения. Они вызывают разрушение молекулярных связей в структуре полимера, что приводит к изменению его механических характеристик [2].

Таким образом, результаты исследования показали, что рентгеновское излучение с длиной волны $\lambda = 0,02$ нм, вследствие радиационного старения, влияет на механические свойства фторопласта: приводит к увеличению твердости, уменьшению прочности и пластичности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кербер М. Л., Горбаткина Ю. А., Куперман А. М. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. – СПб.: Профессия, 2011 – 557 с.
2. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. – Якутск: Химия, 1978. – 238 с.
3. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). – М.: Издательство стандартов, 1969. – 18 с.
4. ГОСТ Р ИСО 4545-1-2015. Материалы металлические. Метод испытания на микротвердость по Кнупу. – М: Стандартинформ, 2015. – 15 с.
5. ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – М.: Стандартинформ, 2017. – 24 с.

УДК 678.744.33-13:[544.722.132:536.77]

Ю. Д. Григорьева, инж.; В. В. Климов, канд. хим. наук, доц.;

О. В. Климова, канд. тех. наук, доц.;

Е. В. Брюзгин, д-р хим. наук, проф.;

А. В. Навроцкий, д-р хим. наук, проф.

(ФГБОУ ВО «ВолГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

ИЗУЧЕНИЕ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

Водоотталкивающие свойства субстрата определяются химическим составом поверхности и увеличиваются за счет многомодальной шероховатости поверхностного слоя. Однако изменение гидрофобных свойств возможно регулировать варьированием химического состава поверхности. Поэтому важнейшим параметром, определяющим использование полимерных модификаторов для создания водоотталкивающих и самоочищающихся покрытий, служит свободная энергия поверхности (СЭП), обеспечивающая гидрофобные свойства и снижение адгезии загрязнений к поверхности материалов [1].

Целью работы является изучение влияния структуры ряда (фтор)алкилметакрилатов и состава сополимеров при варьировании содержания якорного и функционального сомономера на изменение свободной энергии поверхности. Для придания супергидрофобных свойств поверхности подложки необходимо сочетание мультимодальной шероховатости и непрерывного стабильного слоя гидрофобных агентов, обеспечивающих низкую поверхностную энергию на границе раздела [2]. Уравнение Юнга показывает, что поверхностная энергия подложки вносит наибольший вклад в увеличение гидрофобных свойств при той же топологии поверхности; чем ниже поверхностная энергия подложки, тем больше краевой угол [3]. Известно, что наименьшую поверхностную энергию имеют соединения с алкильными и фторалкильными заместителями. Например, для политетрафторэтилена она составляет примерно 19–21 мН/м, а для перфторалкилакрилатов – примерно 10–12 мН/м. Также существуют полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны, которые характеризуются крайне низкими значениями поверхностной энергии (порядка 10 мН/м) и химической стойкостью к широкому кругу растворителей. Однако данные соединения нецелесообразно использовать на практике из-за дороговизны. Алкилсиланы, фторалкилсиланы и жирные карбоновые кислоты успешно использовались в качестве агентов с низкой поверхностной энергией для создания супергидрофобных поверхностей. В исследованиях использовались мономеры: глицидилметакрилат (ГМА), лаурилметакрилат (ЛМА), стеарилметакрилат (СМА),

2,2,2-трифтор-этилметакрилат (ТЭМА), 1,1,1,3,3,3-гексафторизо-пропилмет-акрилат (ГИМА), 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат (ГБМА). В качестве инициатора использовался азобисизобутиронитрил (ДАК) и растворитель метилэтилкетон (МЭК). Подложка – гладкая поверхность минерального стекла. Синтез статистических сополимеров ГМА и АлМА (ФМА) проводили в МЭК с мольным соотношением мономеров ГМА:АлМА (ФМА) = 1.5:1 (2,2) при 70°C в течение 24 часов, с общей концентрацией мономеров 1 моль/л. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (ДАК). Сополимеры ГМА и АлМА (ФМА) высаживали в холодный метанол (гексан), затем сушили при пониженном давлении до постоянной массы. Аналогично были синтезированы тройные сополимеры поли-(ГМА-со-СМА-со-ГБМА) с мольным соотношением мономеров ГМА:СМА:ГБМА = 1:1:2. Растворы сополимеров готовили в МЭК согласно методике, описанной ранее [3]. Определение краевого угла смачивания и поверхностной энергии проводили на приборе фирмы DataPhysics марки OCA 15 EC со встроенным программным обеспечением SCA 20 для расчета свободной энергии поверхностей и базой данных о поверхностном натяжении различных жидкостей. Измерения проводили путем нанесения капель деионизированной воды, дийодметана и декана объемом 5–7 мкл на поверхность подложки и вычисляли угол смачивания сидячей капли по методу Юнга-Лапласа. Проводили 6–8 измерений и вычисляли среднеарифметическое значение контактных углов. В качестве расчетного метода свободной поверхностной энергии (СЭП) был выбран метод Оуэнса, Вендта, Рабеля и Кельбла (ОВРК), который является стандартной методикой для гидрофобных материалов, использующей значения краевых углов смачивания минимум двух жидкостей. Метод ОВРК является универсальным для полимерных покрытий и позволяет рассчитывать вклады дисперсионной и полярной составляющей. Расчет проводили с помощью программного обеспечения DataPhysics SCA 20 [5].

В работе углы смачивания поверхности, модифицированной сополимерами, определяли тремя жидкостями с различными значениями дисперсионной и полярной составляющей поверхностного натяжения. В качестве полярной жидкости использовали деионизированную воду, а в качестве дисперсионных жидкостей – дийодметан и декан. Поверхность исходного минерального стекла является гидрофильной и характеризуется высокой СЭП. Прививка сополимеров на основе ГМА и АлМА позволяет снизить свободную энергию поверхности более чем в 1,5–2 раза в сравнении с покрытием на основе гомополимера поли-ГМА, наряду с ростом контактных углов для всех тестовых жидкостей. Увеличение содержания функционального сомономера АлМА

до 60–70% приближает полное значение СЭП сополимеров к значениям для гомополимеров АлМА, например, разница для сополимера поли-(СМА-со-ГМА) и гомополимера поли-(СМА) составляет всего 3 мН/м. Максимальный угол смачивания водой наблюдается на гладкой поверхности, модифицированной гомополимером поли-СМА и составляет 107°. При одинаковых соотношениях сомономеров важный вклад в снижение поверхностной энергии вносит увеличение длины углеводородного заместителя от 6 до 18 атомов, разница в СЭП для близких составов сополимеров составляет порядка 10 мН/м [6].

Прививка сополимеров на основе ГМА и ФМА позволяет снизить СЭП по сравнению с сополимерами ГМА и АлМА в 1,5 раза. Так, для поли-(СМА-со-ГМА) значение СЭП равно 19,67 мН/м, а для поли-(ГМА-со-ГБМА) – 13,76 мН/м [5]. Выявлено, что при мольном содержании в тройном сополимере 50% моль ГБМА краевой угол смачивания составляет 108°, а значение свободной поверхностной энергии – 13,75 мН/м. Таким образом, покрытия на основе сополимеров ФМА/АлМА и ГМА на гладком субстрате обеспечивают низкую СЭП в интервале от 40,24 до 13,7 мН/м, что сравнимо со значениями СЭП для полиэдрических олигомерных силсесквиоксанов и перфторированных кислот.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ
в рамках проекта № 23-73-00094.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Erbil H. Y. Practical Applications of Superhydrophobic Materials and Coatings: Problems and Perspectives // *Langmuir*. – 2020. – Vol. 36. – P. 2493–2509.
2. Drelich J. W. Contact angles: From past mistakes to new developments through liquid-solid adhesion measurements // *Advances in colloid and interface science*. – 2019. – Vol. 267. – P. 1–14.
3. Aluminum Surface Modification with Fluoroalkyl Methacrylate-Based Copolymers to Attain Superhydrophobic Properties / E. V. Bryuzgin [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol. 419. – P. 454–459.
4. Kota A., Kwon, G., Tuteja A. The design and applications of superomniphobic surfaces // *NPG Asia Mater.* – 2014. – P. 109.
5. Effect of the Composition of Copolymers Based on Glycidyl Methacrylate and Fluoroalkyl Methacrylates on the Free Energy and Lyophilic Properties of the Modified Surface / V. V. Klimov [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, № 10. – Article 1960.
6. Influence of Composition of Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates on the Free Energy and Lyophilic Properties of the Coatings / Yu. D. Grigorieva [et al.] // *Polymer Science, Series B*. – 2024. – Vol. 66, № 2. – P. 245–256.

В. В. Архипов, магистрант,
О. В. Климова, канд. техн. наук, доц.,
В. В. Климов, канд. хим. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВолГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

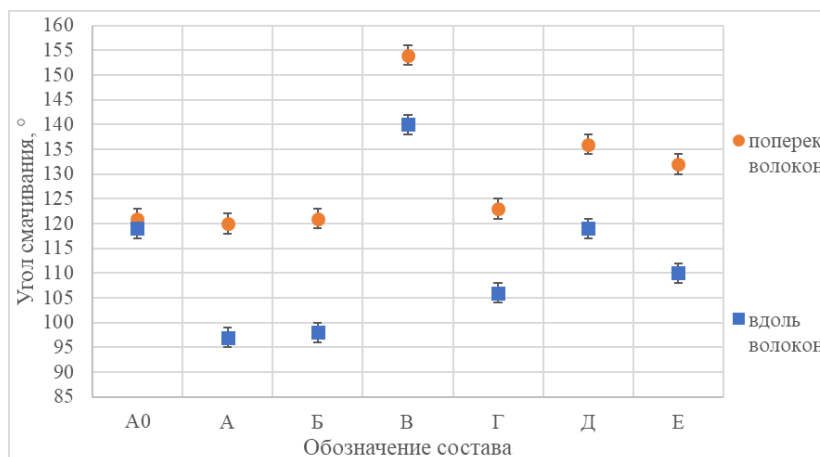
ВОДООТТАЛКИВАЮЩИЕ ПРОПИТКИ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ЛАКА

Древесина как природный возобновляемый ресурс, является экологичным, легкодоступным и относительно недорогим материалом, что обуславливает широкое применение практически во всех отраслях народного хозяйства и в качестве строительного материала [1]. Но изделия на основе древесины обладают рядом недостатков, связанных с чувствительностью к влаге [2], зависимостью линейных размеров от влажности [3], твердостью и износостойкостью [4], низкой устойчивостью к УФ-облучению и биоповреждениям от грибков, термитов [5]. Поэтому, одной из актуальных задач является придание поверхности изделий на основе древесины водоотталкивающих свойств наряду с сохранением исходного внешнего вида. Известно, что одним из известных способов защиты древесины от влаги, является применение эпоксидного лака. Однако основной проблемой использования данного покрытия является ограниченный во времени защитный эффект.

В исследованиях использовались реакционноспособные сополимеры глицидилметакрилата (ГМА) и фторалкилметакрилатов/ алкилметакрилатов (ФМА/АлМА) для создания водоотталкивающих композиционных покрытий на основе промышленного эпоксидного лака ЭП-2146 (ЭЛ). Синтез статистических сополимеров ГМА и ФМА/АлМА проводили в метилэтилкетоне (МЭК) с мольными соотношениями мономеров ГМА:АлМА = 1,5:1, ГМА:ФМА = 1:2, при 70°C в течение 24 часов, с общей концентрацией мономеров 1 моль/л. Синтез тройных сополимеров ГМА и ФМА и АлМА проводили в МЭК с мольными соотношениями мономеров ГМА:ФМА:АлМА = 1:2:1; 1:1:1; 1:1:2 при 70°C в течение 24 часов, с общей концентрацией мономеров 1,2 моль/л. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (ДАК). В качестве АлМА был использован стеарилметакрилат(СМА), а ФМА – 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат(ГБМА).

Растворы сополимеров в ЭЛ готовили следующим образом: навеску сополимеров 3 масс. % растворяли в лаке при 70°C при перемешивании в течение 60 минут. Для приготовления раствора сополимера поли-(ГМА-со-ГБМА) использовали соразтворитель метилэтил-

кетон(МЭК) в соотношении ЭЛ:МЭК=1:1 (масс.). Образцы древесины предварительно готовили согласно ГОСТ 16483.7-71. Пропитку проводили однократным погружением в раствор на 15 мин, после обработанные образцы подвергали сушке под тягой в течение 2 часов, а затем термической обработке в сушильном шкафу при температуре 140°C в течение 2 часов.



A0 – Исходная древесина; Древесина, модифицированная: А — ЭЛ; Б – ЭЛ и поли-(ГМА-со-СМА), [ГМА]:[СМА]=1:1,5; В – ЭЛ и поли-(ГМА-со-ГБМА), [ГМА]:[ГБМА]=1:2; Г – ЭЛ и поли-(ГМА-со-СМА-со-ГБМА), [ГМА]:[СМА]:[ГБМА]=1:1:1; Д – ЭЛ и поли-(ГМА-со-СМА-со-ГБМА), [ГМА]:[СМА]:[ГБМА]=1:1:2; Е – ЭЛ и поли-(ГМА-со-СМА-со-ГБМА), [ГМА]:[СМА]:[ГБМА]=1:2:1

Рисунок 1 – Начальные углы смачивания на поверхности древесины сосны в результате модификации на основе эпоксидного лака после термообработки при 140°C

Для оценивания режима смачивания поверхности использовали метод определения краевого угла смачивания (рисунок 1). Введение в состав эпоксидного лака функциональных сополимеров на основе АлМА и ГМА позволяет придать поверхности древесины высокогидрофобные свойства, наличие длинного углеводородного и фторалкильного заместителя в композиционном покрытии на основе эпоксидного лака приводит к увеличению углов смачивания до 121°. А при наличии в составе пропитки сополимеров ГМА и ГБМА на основе эпоксидного лака и метилэтилкетона удастся достигнуть эффекта супергидрофобности с углами смачивания до 154°. Модификация древесины покрытием на основе тройных сополимеров поли-(ГМА-со-ГБМА-со-СМА) позволяет технологически упростить формирование покрытия и отказаться от сорастворителя не теряя гидрофобных свойств. Покрытия на основе тройных сополимеров поли-(ГМА-со-ГБМА-со-СМА) позволяет придать материалу высокогидрофобные свойства с углами смачивания до 136°.

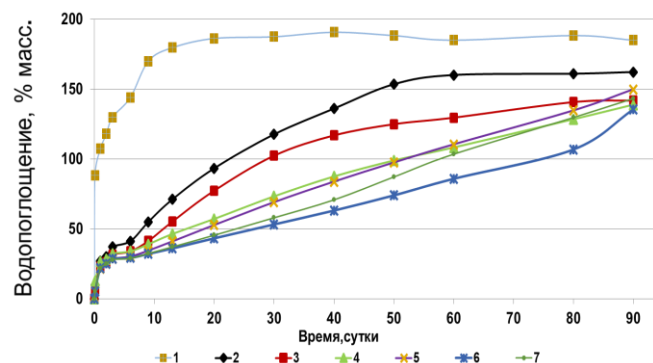


Рисунок 2 – Водопоглощение древесины в результате модификации на основе эпоксидного лака после термообработки при 140°C (1-A0; 2-A; 3-B; 4-B; 5-Г; 6-Д; 7-Е)

Испытания образцов древесины проводились согласно ГОСТ 21523.5-77 «Модифицированная древесина. Метод определения водопоглощения». Использование эпоксидного лака, приводит к снижению водопоглощения от 160 до 124% после 60 суток контакта с водой в зависимости от способа сушки (рисунок 2). Спустя двое суток исходная древесина набирает 118 масс. %, а модифицированная композиционными покрытиями в независимости от состава, способа сушки в среднем от 17 до 26 масс. %. Длительный контакт с водной средой сопровождается набуханием древесины спустя 60 суток: исходная – 185 масс. %, модифицированная – от 86 до 130 масс. %.

Таким образом, полимерные гидрофобные модификаторы в составе покрытий на основе эпоксидного лака приводят к замедлению процесса сорбции влаги, значительно повышая ее долговечность, не затрагивая природную эстетичность и экологичность материала.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ
в рамках проекта № 23-73-00094*

ЛИТЕРАТУРА

1. Miklečić J., Jirouš-Rajković V. Effectiveness of finishes in protecting wood from liquid water and water vapor // Journal of Building Engineering. – 2021. – Vol. 43. – P. 102621
2. Zabel R. A., Morrell J. J. Wood Microbiology: Decay and its Prevention. – Academic Press: San Diego, 1992.
3. Glass S. V., Zelinka S. L. Moisture Relations and Physical Properties of Wood, General Technical Report, Chapter 4 in FPL-GTR-282. – 2021. – P. 1–24.
4. Tolvaj L., Popescu C.-M., Molnar Z., Preklet E. Effects of Air Relative Humidity and Temperature on Photodegradation Processes in Beech and Spruce Wood // Bioresources. – 2016. – Vol. 11. – P. 296–305.
5. Varganici C.-D., Rosu L., Rosu D., Mustata F., Rusu T. Sustainable Wood Coatings Made of Epoxidized Vegetable Oils for Ultraviolet Protection. Environ // Chem. Lett. – 2021. – Vol. 19. – P. 307–328.

О. И. Карпович, канд. техн. наук, зав. каф.,

Г. А. Величко, студ. (БГТУ, г. Минск)

Д. Ю. Вешторт, магистрант

(РУП «НПЦ многофункциональных беспилотных комплексов», г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ УГЛЕТКАНИ CW200 И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ LR285

Беспилотные летательные аппараты (БЛА) относятся к наукоемкой высокотехнологичной авиационной отрасли, требующей значительных капиталовложений в научные исследования, технологии, конструктивные разработки и производство. Данный вид продукции востребован на мировом рынке и характеризуется высокой добавленной стоимостью.

На данный момент существуют БЛА разных типов, отличающиеся по конструкции, размерам, грузоподъемности и другим параметрам. Элементы конструкции, чаще всего, представляют собой детали простой формы, что позволяет применять стандартизированные изделия в качестве деталей для сборки. По этой причине для изготовления аппаратов закупают стандартизированные элементы. В существующих конструкциях рам БЛА мультироторного типа используются импортные материалы и комплектующие, в том числе и элементы несущей системы.

В Республике Беларусь имеется необходимая база и технологические процессы для изготовления всех необходимых элементов несущей системы беспилотных летательных аппаратов, в том числе из композиционных материалов. Применяя методы, распространенные на предприятиях, такие как контактное формование, намотка, вакуумная инфузия и формование эластичной диафрагмой, можно осуществить импортозамещение стандартных деталей [1].

Механические характеристики композиционных материалов существенно зависят от выбора технологии изготовления и технологических параметров процесса [2]. Поэтому установление влияния выбора технологии изготовления на механические характеристики материалов получаемых изделий является актуальной задачей.

Исследовали композиционные материалы на основе углеткани CW200 и эпоксидного связующего. Массовое содержание наполнителя (углеродной ткани) – 50%. В качестве связующего использовали эпоксидную смолу LR285 и отвердитель LH285. Массовое содержание связующего – 50% (100 м. ч. смола LR285 и 50 м. ч. отвердитель

LN285). Из указанных компонентов методами формования эластичной диафрагмой (на базе РУП «НПЦ многофункциональных беспилотных комплексов» НАНБ) и вакуумной инфузии (на базе ООО «Современные композиты») изготавливали плиты с размерами 250×250 мм. Количество слоев – 8. При изготовлении плит слои ткани чередовали, укладывая под углом 0 и 90°. Из полученных плит вырезали образцы для определения механических характеристик. Образцы вырезали вдоль и под углом 45°.

Для композиционных материалов на основе углеткани CW200 и эпоксидного связующего определяли коэффициент Пуассона, модуль упругости E_p , разрушающее напряжение σ_p при растяжении, модуль упругости $E_{из}$, разрушающее напряжение $\sigma_{из}$ при изгибе.

Коэффициент Пуассона, модуль упругости E_p , разрушающее напряжение σ_p при растяжении определяли на испытательной машине MTS Criterion по ГОСТ 32656 – 2017, используя образцы типа 3. При определении коэффициента Пуассона и модуля упругости использовали двухосевой экстензометр MTS.

Модуль упругости $E_{из}$, разрушающее напряжение $\sigma_{из}$ при изгибе определяли по трехточечной схеме по ГОСТ Р 56805–2015.

В таблице содержатся результаты испытания композиционного материала на основе углеткани CW200 и эпоксидного связующего на растяжение и изгиб, изготовленных методами формования эластичной диафрагмой и вакуумной инфузии.

Таблица – Результаты испытаний на растяжение и изгиб для композиционного материала на основе углеткани CW200 и эпоксидного связующего

Характеристика	Направление	
	0, 90°	45°
<i>Метод изготовления – контактное формование</i>		
Модуль упругости при растяжении E_p , ГПа	42,0 (3,5)	12,6 (6,2)
Коэффициент Пуассона	0,048 (15,4)	0,73 (1,6)
Предел прочности при растяжении σ_p , МПа	410,9 (12,2)	91,2 (6,4)
Модуль упругости при изгибе $E_{из}$, ГПа	20,4 (13,8)	–
Предел прочности при изгибе $\sigma_{из}$, МПа	484,3 (11,4)	–
<i>Метод изготовления – вакуумная инфузия</i>		
Модуль упругости при растяжении E_p , ГПа	57,2 (4,1)	14,9 (3,7)
Коэффициент Пуассона	0,052 (8,5)	0,74 (1,3)
Предел прочности при растяжении σ_p , МПа	730,3 (5,7)	118,3 (3,0)
Модуль упругости при изгибе $E_{из}$, ГПа	32,2 (11,9)	–
Предел прочности при изгибе $\sigma_{из}$, МПа	646,2 (15,0)	–

Примечание. В скобках указан коэффициент вариации, %.

Из результатов испытаний видно, что композиционный материал, изготовленный методом вакуумной инфузии обладает более высо-

кими механическими характеристиками, чем материал, изготовленный методом формования эластичной диафрагмой. Среднее значение прочности при растяжении (в направлении 0, 90°) для образцов, изготовленных методом вакуумной инфузии на 77% выше, чем для образцов, изготовленных методом формования эластичной диафрагмой. Среднее значение модуля упругости при растяжении (в направлении 0, 90°) для образцов, изготовленных методом вакуумной инфузии на 36% выше, чем для образцов, изготовленных методом формования эластичной диафрагмой.

Для образцов, изготовленных методом вакуумной инфузии среднее значение прочности и модуля упругости при растяжении в направлении 0, 90° в 6,1 и 3,8 раза соответственно выше, чем характеристики в направлении 45°. Для образцов, изготовленных методом формования эластичной диафрагмой среднее значение прочности и модуля упругости при растяжении в направлении 0, 90° в 4,5 и 3,3 раза соответственно выше, чем характеристики в направлении 45°.

Коэффициент Пуассона практически не зависит от технологии изготовления образцов, и составляет около 0,05 для направления 0, 90° и около 0,70 для направления 45°.

При изгибе модуль упругости получили в среднем в два раза ниже, чем модуль упругости при растяжении.

Для вакуумной инфузии при изгибе, также как и при растяжении, получили значения прочности и модуля выше, чем для формования эластичной диафрагмой.

В целом результаты испытаний говорят о том, что при вакуумной инфузии (при тех же степенях наполнения) получается материал с более высокими механическими характеристиками. Т.е. данный метод более целесообразен для изготовления несущих элементов БЛА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимцова А. В., Величко Г. А., Карпович О. И. Применение композиционных материалов в элементах конструкции беспилотных летательных аппаратов мультироторного типа // Беспилотные аппараты «БПЛА – 2024»: сб. ст. Междунар. молодежного форума. Минск, 22–26 апреля 2024 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; отв. за изд. И. В. Войтов. Минск: БГТУ, 2024. – С. 198–201.

2. Ставров В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов: учеб. пособие. – Минск: БГТУ, 2006. – 482 с.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПЕЧАТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛО- И УГЛЕНАПОЛНЕННЫХ ТЕРМОПЛАСТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Одной из самых распространенных технологий 3Д-печати является технология экструзии материала [1–2]. Для печати могут использоваться различные термопластичные полимеры, но для изготовления нагруженных элементов весьма перспективными являются стекло- и угленаполненные материалы. Применение таких материалов позволяет существенно повысить показатели прочности и жесткости изделий. Весьма перспективным является применение таких материалов для изготовления корпусных деталей беспилотной техники.

Механические показатели материала получаемых 3Д печатью изделий существенно зависят от параметров печати (скорости печати, температуры печати и т.п.). Производители материалов для 3Д-печати указывают, как правило, довольно широкий интервал рекомендуемых параметров печати, что не позволяет получить оптимальные механические характеристики. Поэтому установление влияния параметров печати на механические характеристики является актуальной задачей.

Исследовали композиционные материалы, используемые для 3Д-печати по технологии экструзии материала: *NYLFORCE GLASS*, диаметр 2,85 мм (стеклонаполненный полиамид), производитель *Fiber Force*, Италия; *NYLFORCE CARBON*, диаметр 2,85 мм (угленаполненный полиамид), производитель *Fiber Force*, Италия; *Ultrafuse PET CF 15*, диаметр 1,75 мм (угленаполненный полиэтилентерефталат), производитель *BASF*, Германия.

Образцы для испытаний изготавливали на 3Д принтерах *Ultimaker 3+* (*NYLFORCE GLASS*, *NYLFORCE CARBON*) и *Anycubic* (*Ultrafuse PET CF 15*). При печати образцов варьировали режимы (температуру печатающей головки, скорость печати). Режимы печати образцов принимали из диапазона режимов, рекомендуемого производителем.

Определяли модуль упругости E_p , разрушающее напряжение σ_p при растяжении, модуль упругости $E_{и}$, разрушающее напряжение $\sigma_{и}$ при изгибе. Модуль упругости E_p , разрушающее напряжение σ_p при растяжении определяли на испытательной машине *MTS Criterion* по ГОСТ 34370 – 2017, используя образцы типа 2 (в форме лопаток). При определении модуля упругости использовали одноосевой экстензометр *MTS*. Модуль упругости $E_{и}$, разрушающее напряжение $\sigma_{и}$ при

изгибе определяли по трехточечной схеме по ГОСТ 4648–2014.

Зависимости модуля упругости и предела прочности при растяжении исследуемых материалов аддитивного синтеза от параметров печати показаны на рисунке 1.

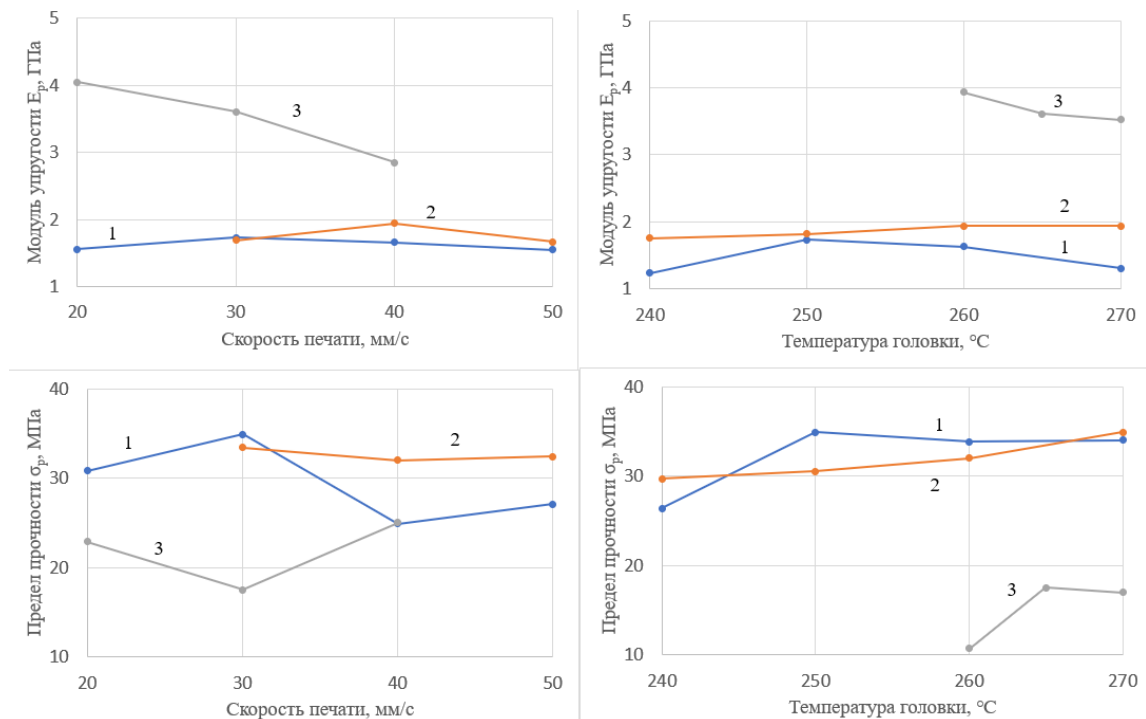


Рисунок 1 – Зависимости модуля упругости и предела прочности при растяжении от параметров печати: 1 – NYLFORCE GLASS; 2 – NYLFORCE CARBON; 3 – Ultrafuse PET CF 15

Модуль упругости при растяжении для материалов в исследуемом диапазоне изменяется в зависимости от параметров печати (скорости и температуры головки). Для материала *NYLFORCE GLASS* изменение модуля упругости при растяжении от скорости печати в пределах 12%, от температуры печати в пределах 40%. Максимальное значение модуля упругости при растяжении для данного материала наблюдали при скорости 30 мм/с и температуре печати 250°C.

Для материала *NYLFORCE CARBON* изменение модуля упругости при растяжении от скорости печати в пределах 16%, от температуры печати в пределах 10%. Максимальное значение модуля упругости при растяжении для данного материала наблюдали при скорости 40 мм/с и температуре печати 260°C.

Для материала *Ultrafuse PET CF 15* изменение модуля упругости при растяжении от скорости печати в пределах 42%, от температуры печати в пределах 12%. Максимальное значение модуля упругости при растяжении для данного материала наблюдали при скорости

20 мм/с и температуре печати 260°C.

Максимальные значения предела прочности при растяжении для материала *NYLFORCE GLASS*, как и для модуля упругости, наблюдали при скорости 30 мм/с и температуре печати 250°C.

Предел прочности при растяжении для материала *NYLFORCE CARBON* практически не зависит от скорости печати и увеличивается с увеличением температуры головки. Максимальное значение предела прочности при растяжении для материала *NYLFORCE CARBON* соответствует температуре печати 270°C.

Максимальные значения предела прочности при растяжении для материала *Ultrafuse PET CF 15* наблюдали при скорости 40 мм/с и температуре печати 265°C.

Зависимости модуля упругости и предела прочности при изгибе исследуемых материалов аддитивного синтеза от параметров печати показаны на рисунке 2.

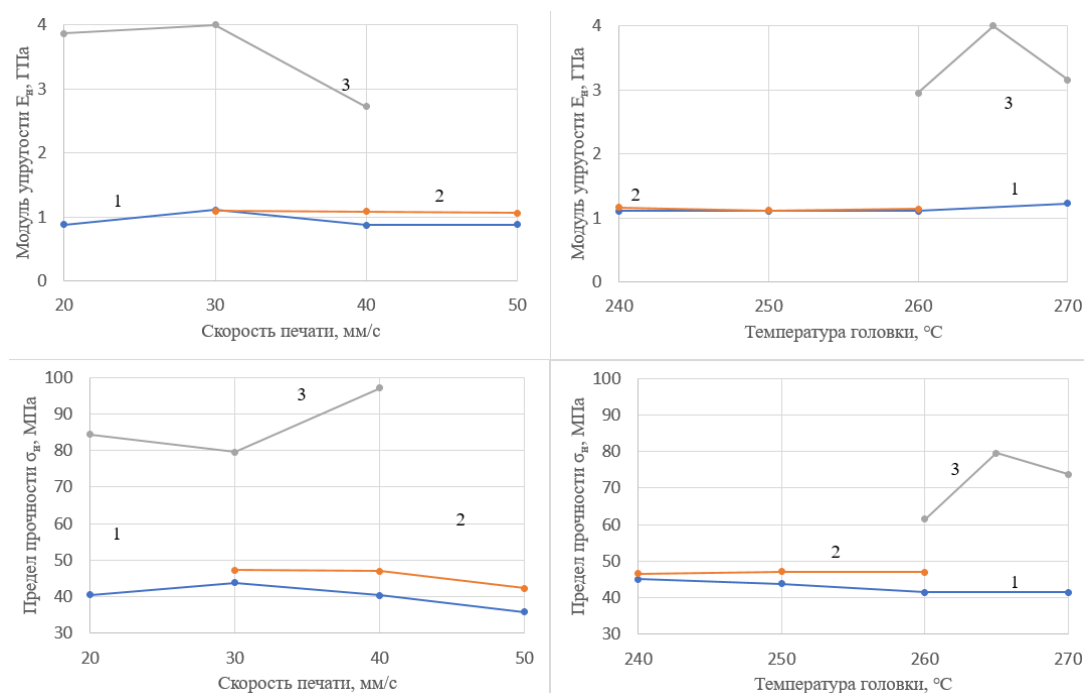


Рисунок 2 – Зависимости модуля упругости и предела прочности при изгибе от параметров печати: 1 – *NYLFORCE GLASS*; 2 – *NYLFORCE CARBON*; 3 – *Ultrafuse PET CF 15*

Для материала *NYLFORCE GLASS* изменение модуля упругости при изгибе от скорости печати в пределах 35%, от температуры печати в пределах 11%. Максимальное значение модуля упругости при растяжении для данного материала наблюдали при скорости 30 мм/с и температуре печати 250°C, как и для растяжения. Для материала *NYLFORCE CARBON* модуль упругости при изгибе от скорости печати и от

температуры печати практически не зависит.

Для материала *Ultrafuse PET CF 15* изменение модуля упругости при изгибе от скорости печати в пределах 47%, от температуры печати в пределах 36%. Максимальное значение модуля упругости при растяжении для данного материала наблюдали при скорости 30 мм/с и температуре печати 260°C.

Характеристики прочности и модуля упругости при растяжении материалов аддитивного синтеза *NYLFORCE GLASS* и *Ultrafuse PET CF 15* при различных направлениях печати (по отношению к оси образца) представлены в таблице.

Таблица – Характеристики материалов аддитивного синтеза при различных направлениях печати

Характеристика	Направление печати, °		
	0	±45	90
<i>NYLFORCE GLASS (температура головки 250 °C, скорость печати 40 мм/с)</i>			
Модуль упругости при растяжении E_p , ГПа	2,48	1,66	–
Предел прочности при растяжении σ_p , МПа	39,8	24,9	–
Модуль упругости при изгибе $E_{и}$, ГПа	1,39	0,87	–
Предел прочности при изгибе $\sigma_{и}$, МПа	43,4	40,3	–
<i>Ultrafuse PET CF 15 (температура головки 260 °C, скорость печати 30 мм/с)</i>			
Модуль упругости при растяжении E_p , ГПа	6,98	3,61	3,61
Предел прочности при растяжении σ_p , МПа	51,05	17,5	37,1
Модуль упругости при изгибе $E_{и}$, ГПа	5,14	4,00	3,28
Предел прочности при изгибе $\sigma_{и}$, МПа	46,6	79,5	70,3

Из таблицы видно, что механические характеристик существенно зависят от направления печати. Максимальные значения прочности и модуля упругости для материалов соответствует углу 0° по направлению к оси образца, а минимальные – углу 90° по направлению к оси образца. Однако действующие на изделия нагрузки не всегда совпадают с его продольной осью. Поэтому для изделий, испытывающих действие нагрузки в различных направлениях целесообразно производить печать под углом ±45°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гибсон Я., Розен Д., Стакер Б. Технологии аддитивного производства. – М: ТЕХНОСФЕРА, 2016. – 656 с.
2. Зленко М. А., Нагайцев М. В., Довбыш В. М. Аддитивные технологии в машиностроении. – М: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 2015. – 220 с.

И. П. Петрюк, канд. техн. наук, доц.,
А. Е. Курбатов, канд. техн. наук, доц., зав. каф.
(ФГБОУ ВО «Костромская ГСХА», г. Кострома, Российская Федерация);
А. Н. Гайдадин, канд. техн. наук, доц.
(ФГБОУ ВО «ВолгГТУ», г. Волгоград, Российская Федерация)

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ОЦЕНКЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ УЛЬТРАЗВУКА

Известно, что прочностные характеристики термопластов и термоэластопластов коррелируют с их степенью кристалличности [1-3]. При этом, было показано, что для ряда термопластов при температурах выше температуры стеклования аморфной фазы между скоростью распространения звука в полимерах и их степенью кристалличности существует линейная зависимость [1, с. 153].

Кроме того, в ряде работ показано, что с помощью ультразвукового контроля можно определять показатели качества эластомерных композиций, например: вязкость по Муни, условную прочность при растяжении [4, 5].

Целью настоящей работы являлся анализ влияния состава термоэластопластов на основе этиленпропиленового каучука и кристаллизующегося полиолефина на скорость распространения ультразвука в полимерной композиции.

В качестве объекта исследований использовали полимерные смеси на основе этиленпропилендиенового каучука Vistalon 2504, Vistalon 3666, Vistalon 8800 и кристаллизующихся полиолефинов ПЭВД 10803-020 и Бален 02035. Композиции готовились в режиме реакционного смешения при температуре 200 °С в смесителе НААКЕ.

Определение степени кристалличности полученных образцов осуществлялось с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Bruker D8 AdvanceEco.

Измерение скорости звука в образцах проводилось с помощью ультразвукового дефектоскопа УД2В-П46 при частоте 2,5 МГц.

На рисунке приведены экспериментальные данные зависимости скорости ультразвука (c) в исследуемых композициях от их степени кристалличности. Анализ данных показал высокую корреляционную связь между этими характеристиками – значения коэффициентов корреляции составили больше 0,8, что говорит о зависимостях близких к функциональным.

Для описания экспериментальных данных предлагается использовать следующую зависимость:

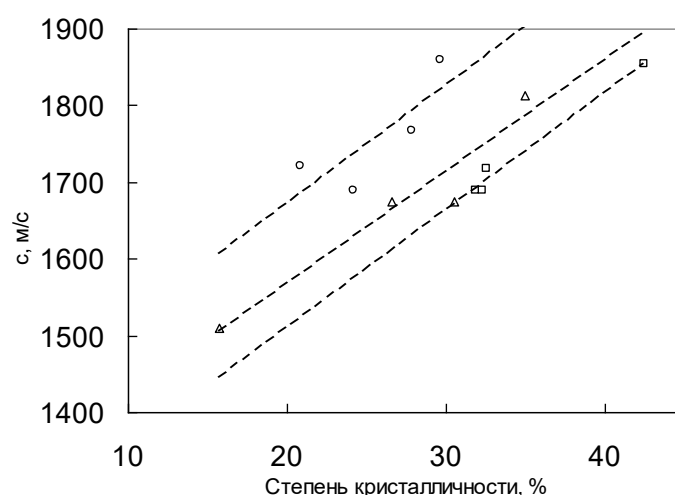


Рисунок – Зависимость скорости ультразвука (c) в образцах от их степени кристалличности: --- – расчет по формуле (1); точки – экспериментальные данные (каучук: $\circ$ – Vistalon 2504; $\square$ – Vistalon 3666; Δ – Vistalon 8800)

$$c = c_a + (c_k - c_a) \cdot \chi, \quad (1)$$

где c_a , c_k – скорость звука в полностью аморфном и полностью закристаллизованном полимерном материале, соответственно; χ – степень кристалличности.

Значения параметров уравнения (1) для исследуемых композиций приведены в таблице.

Таблица – Значения коэффициентов в уравнении (1)

Эластомер	c_a , м/с	c_k , м/с
Vistalon 2504	1365	2902
Vistalon 3666	1205	2733
Vistalon 8800	1275	2731

Рассчитанные значения скорости ультразвука c_a в полностью аморфной полиолефиновой композиции хорошо согласуются с данными, полученными для некристаллизующихся каучуков [5, 6].

Рассчитанные значения скорости звука c_k для исследуемых термоэластопластов близки к литературным данным по полиэтилену, для которого $c_k \approx 2400$ м/с [1, с. 154].

Следует заметить, что показатели c_a и c_k являются гипотетическими, так как технологически крайне затруднительно получить исследуемые композиции как в полностью аморфном, так и полностью закристаллизованном виде. Тем не менее, они обладают физическим смыслом, что позволяет предложить использовать зависимость (1) для проведения прогнозных расчетов степени кристалличности полиолефиновых композиций по данным, полученным с помощью методов ультразвукового исследования материалов, которые

требуют менее сложного оборудования и подготовки образцов, по сравнению с методами рентгеноструктурного анализа. Кроме того, методы ультразвукового контроля, как правило, относятся к методам экспресс-контроля, что позволяет повысить оперативность проведения исследований.

Таким образом, представленные данные показывают, что при разработке новых резин и термоэластопластов на основе полиолефинов для оценки их структуры можно рекомендовать использование ультразвуковых методов исследования материалов. При этом, по данным акустических исследований могут быть оценены механические свойства полимерных смесей, такие как условная прочность при растяжении, модуль упругости, тангенс угла механических потерь и другие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
2. Вольфсон С. И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства. – М.: Наука, 2004. – 173 с.
3. Гайдадин А. Н., Анкудинова Н. В., Навроцкий В. А. Формирование межфазного слоя в смесевых термоэластопластах на основе олефиновых полимеров // Пластические массы. – 2011. – № 7. – С. 9–12.
4. Пат. 2319956 РФ, G 01 N 29/00. Способ ультразвукового контроля вязкости по Муни полимеров / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, А. А. Хвостов [и др.]. – Оpubл. 20.03.2008, Бюл. № 8.
5. Пат. 2319957 РФ, G 01 N 29/00. Способ ультразвукового контроля предела прочности при разрыве полимеров / В. К. Битюков, С. Г. Тихомиров, А. А. Хвостов [и др.]. – Оpubл. 20.03.2008, Бюл. № 8.
6. Буланова Н. В., Глазанов В. Е., Зайцева В. Д. Скорость звука в некоторых каучуках // Акустический журнал. – 1976. – Т. 22, № 2. – С. 286.

В. А. Кулёв, мл. науч. сотр.,
Н. Л. Печникова, науч. сотр.,
В. Д. Коробова, студ.,
Т. А. Агеева, канд. хим. наук, зав. каф.
(ИГХТУ, г. Иваново, Российская Федерация)

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНАТОВ И ПИРИДИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНАТОВ d-МЕТАЛЛОВ

Супрамолекулярные системы на основе металлокомплексов тетрапиррольных макрогетероциклических соединений (МГЦ) позволяют создавать супрамолекулярные структуры, обладающие достаточной жёсткостью и прочностью для некоторых процессов: межфазного переноса, целевой доставки лекарственных веществ, фотогенерации электрического тока, селективной сорбции молекул, катализа и др. [1]. Исследования межмолекулярных взаимодействий различных классов соединений и установление влияния структуры строительных блоков позволяет целенаправленно формировать материалы с уникальным набором свойств не присущих исходным компонентам. Поскольку супрамолекулярная химия оперирует структурами, находящимися в равновесии, такие образования могут достаточно легко разрушены путём изменения равновесных условий.

Значительные результаты достигнуты в области исследований образования гетерокомплексов на основе разно заряженных макрогетероциклов. Взаимодействие между соединениями, содержащими разноименно заряженные заместители, протекает за счёт кулоновского притяжения между противоположно заряженными заместителями. Зачастую исследователи останавливаются на гомоядерных супрамолекулярных комплексах, состоящих из макрогетероциклов одинаковой природы [2–5].

Нами были получены гетерокомплексы типа фталоцианинин - порфирин на основе тетра- (**MPc4**) и октакарбоксамещённых фталоцианинатов металлов (**MPc8**) с *мезо*-тетра-*кис*(N-гексил-4-пиридинил)порфирином тетрабромидом (**CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄**) и его кобальтовым комплексом в среде диметилсульфоксида (ДМСО) и исследованы их спектральные свойства. Объединение двух структурно родственных соединений с разными физико-химическими свойствами внутри одного комплекса за счет исключительно межмолекулярных взаимодействий позволяет в значительной мере расширить спектральную область поглощения системы без сильного изменения структур-

ного и электронного состояния. При таком взаимодействии, будет происходить формирование донорно-акцепторного комплекса, что приведет к увеличению подвижности электронов внутри гетерокомплекса и, как следствие, проводимости материала.

Спектрофотометрическим титрованием раствора одного компонента другим были определены соотношения исходных соединений в составе образующихся гетерокомплексов.

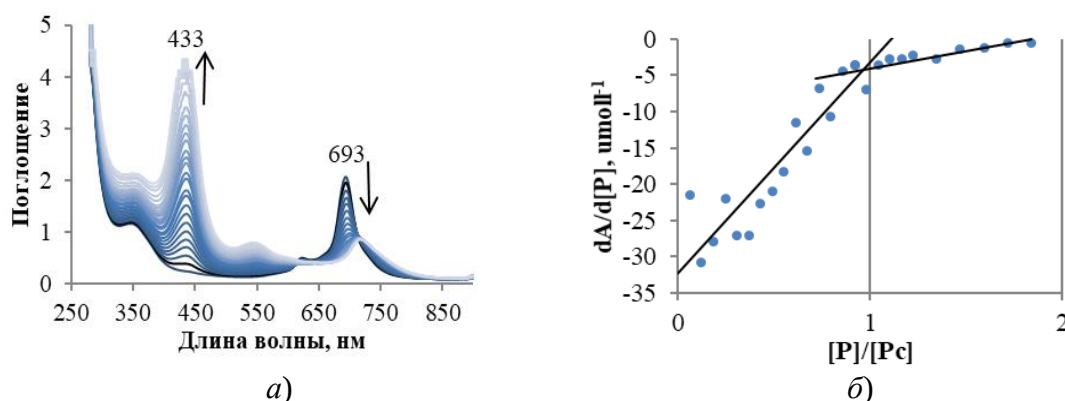


Рисунок – Изменение спектров поглощения в ходе титрования раствора **CuPc8** раствором **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** в ДМСО (а) и зависимость скорости падения интенсивности Q-полосы **CuPc8** от мольного соотношения исходных соединений (б)

В ходе титрования раствора октакарбокситаллоцианината меди *мезо*-тетра-кис(Н-гексил-4-пиридирил)порфирином тетрабромидом кобальта в электронных спектрах поглощения наблюдается снижение основной Q-полосы $\lambda = 693$ нм с одновременным батохромным смещением ее максимума (рисунок а). На зависимости скорости падения интенсивности Q-полосы **CuPc8** от мольной доли **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** наблюдается точка перегиба, которая соответствует изменению протекающих процессов (рисунок б). До точки перегиба протекает процесс образования гетерокомплекса. После точки перегиба зависимость становится почти параллельной оси абсцисс, что свидетельствует о наличии только процесса разбавления исследуемого раствора титрантом. Таким образом, точка перегиба является точкой завершения процесса образования гетерокомплекса, а соответствующее её значение по оси абсцисс – мольной долей **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** в составе гетерокомплекса. Проведение обратного титрования *мезо*-тетра-кис(Н-гексил-4-пиридирил)порфирина тетрабромидом кобальта октакарбокситаллоцианином меди демонстрирует те же соотношения исходных макрөгетероциклических соединений в составе комплекса. Аналогичным образом было проведено определение соотношения исходных компонентов в составе гетерокомплексов на основе тетра- и

октакарбоксифталоцианинатов кобальта, меди, цинка и скандия с *мезо-тетра-кис*(N-гексил-4-пиридирил)порфирином тетрабромидом или его кобальтовым комплексом. Полученные результаты были сведены в таблицу.

**Таблица – Мольные соотношения исходных компонентов
в составе гетерокомплексов**

[P]/[Pc]	$H_2P(Py^+C_6H_{13}Br^-)_4$	$CoP(Py^+C_6H_{13}Br^-)_4$
CoPc4	$\frac{1}{2}$	-
CoPc8	$\frac{1}{2}$	2
CuPc8	$\frac{1}{2}$	1
ZnPc8	$\frac{1}{2}$	1
O(ScPc8) ₂	$\frac{1}{2}$	1

Стоит отметить, что образование комплексов между карбоксизамещенными фталоцианинатами металлов и безметальным порфирином сопровождается только одним соотношением исходных соединений, при котором на 1 молекулу порфирина приходится 2 молекулы карбоксифталоцианината металла. В случае получения гетерокомплексов с участием порфирина кобальта соотношение фталоцианин : порфирин находится на уровне 1 : 1. Данное явление согласуется с литературными данными и может быть объяснено тем, что ДМСО является сильным координирующим растворителем с высоким донорным числом по шкале Гутмана [6]. В связи с этим, металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов в растворе диметилсульфоксида будут существовать в виде пятикоординатных квадратных пирамид с экстакоординированной одной молекулой ДМСО. В таком случае только одна грань макроцикла остаётся доступной для образования гетерокомплексов [7]. Именно поэтому в случае получения гетерокомплексов металлопорфирина и металлофталоцианина наблюдается соотношение фталоцианин : порфирин = 1 : 1, при этом для гетерокомплексов, состоящих из безметаллоного порфирина, соотношение исходных компонентов достигает фталоцианин : порфирин = 2 : 1.

Из общего тренда выбиваются смеси исходных МГЦ, состоящие из их кобальтовых комплексов. Для гетерокомплекса на основе **CoPc8** с **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** зависимость dA/d[P] от [P]/[Pc] имеет точку перегиба при соотношении фталоцианин : порфирин 1 : 2. При образовании гетерокомплекса на основе **CoPc4** с **CoP(Py⁺C₆H₁₃Br⁻)₄** точка перегиба наблюдается в районе значения [Pc]/[P] ≈ 1/6 (таблица). Этот факт ярко демонстрирует наличие специфического типа взаимодействия для данных гетерокомплексов, обусловленного одинаковой природой атома металла в координационной полости макроциклов. Вероятнее всего, в данных гете-

рокомплексах протекает процесс образования связи между двумя атомами металлов, который вносит большую погрешность в результаты спектрофотометрического титрования. В связи с этим определение точного мольного соотношения исходных соединений в составе гетерокомплекса с использованием спектральных методов сильно затруднено. Данный эффект для гетерокомплексов на основе макрогетероциклов нами был обнаружен впервые и требует дальнейшего детального изучения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания
(Проект № FZZW-2023-0009).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Self-assembling systems based on porphyrins: A Review / G. M. Mamardashvili [et. al.] // Russian Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 77. – P. 59–75.
2. Ambipolar Organic Thin Film Transistor-like Behavior of Cationic and Anionic Phthalocyanines Fabricated Using Layer-by-Layer Deposition from Aqueous Solution / J. Locklin [et. al.] // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 1404–1412.
3. Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by cofacial dinuclear metalloporphyrin / O. Enoki [et. al.] // Macromol. Symp. – 2003. – Vol. 204. – P. 151–158.
4. Self-assembly and photoconductivity of binary porphyrin nanostructures of meso-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphine and Co(III) meso-tetra(4-pyridyl)porphine chloride / E.A. Koposova [et. al.] // Colloids Surf., A. – 2018. – Vol. 548. – P. 172–178.
5. Self-assembled porphyrinnanostructures / C. J. Medforth [et. al.] // Chem. Commun. – 2009. – N 47. – P. 7261–7277.
6. Gutmann V. Principles of coordination chemistry in non-aqueous solutions. – Vienna: Springer-Verlag, 1968. – 182 p.
7. Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties. / T. H. Tran-Thi // Coordination chemistry reviews. – 1997. – Vol. 160. – P. 53–91.

Р. Н. Будагова, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.
(Министерство Науки и Образования Азербайджанской Республики
«Институт Катализа и Неорганической Химии
им. акад. М. Нагиева», г. Баку, Республика Азербайджан)

СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИОКСИМОВ

Природные и синтетические макроциклические соединения типа порфиринов, фталоцианинов, фуруленов, корринов и различных краун-соединений привлекают к себе особое внимание многих исследователей.

Макроциклические соединения- это уникальные химические соединения, которые благодаря своим структурным особенностям, обладают необычными химическими свойствами, в частности, высокой способностью связывать разнообразные ионы металлов в комплексы, отличающиеся высокой устойчивостью и каталитической активностью. Они успешно применяются в аналитической химии, тонком органическом синтезе, электрохимии, металлургии, медицине, агрономии, межфазном катализе, а также в катализе окислительно-восстановительных и биохимических процессов [1–7]. В литературе отсутствуют данные о синтезе макроциклических соединений на основе диоксимов алициклического ряда [8–11].

Нами была разработана методика получения новых азотсодержащих краун-эфиров реакцией поликонденсации алициклических диоксимов различного строения с этиленхлоргидрином и этиленоксидом в присутствии катализатора, что является вкладом в развитие данной области. Реакцию поликонденсации диоксимов проводили при постоянном добавлении избытка этиленоксида или этиленхлоргидрина в присутствии катализатора эфирата трехфтористого бора в среде растворителя Et_2O при температуре 25–30°C в течении 10–12 ч и с последующей дегидратацией промежуточных диолов ортофосфорной кислотой, приводящей к циклизации с образованием соответствующих азакраун-эфиров (рисунок).

Исследуемые объекты – азотсодержащие краун-соединения на основе диоксимов различного строения и этиленоксида. В качестве исходных диоксимов использовали 1,2-циклогександиондиоксим (ниоксим 1а), 4-метил-1,2-циклогександиондиоксим (4-метилниоксим 1в), 4-изопропил-1,2-циклогександиондиоксим (4-изопропилниоксим 1с), 1,2-циклогептан-1,2-циклогептандиондиоксим (гептоксим 2), диметилглиоксим (реактив Чугаева 3), α',α -фурилдиоксим (4).

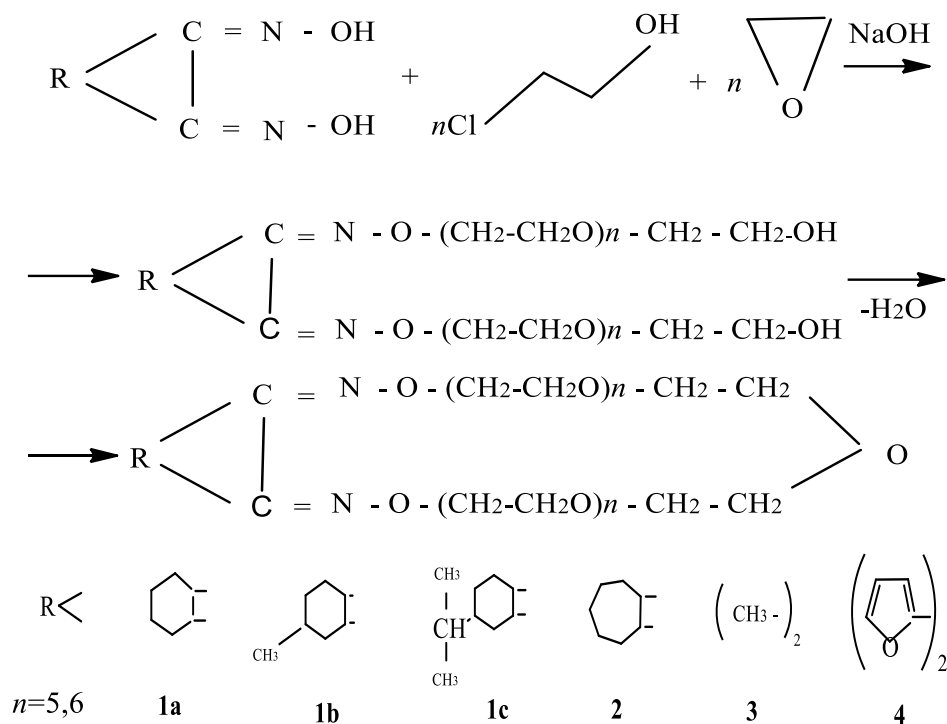


Рисунок – Реакция поликонденсации алициклических диоксимов с этиленоксидом и этиленхлоргидрином

Реакцию поликонденсации диоксимов проводили при постоянном добавлении избытка этиленоксида в присутствии катализатора эфира трихлористого бора (0,01% от реакционной массы) в среде растворителя Et₂O при температуре 25–30°C в течении 10–12 ч и с последующей дегидратацией промежуточных диолов ортофосфорной кислотой, приводящей к циклизации с образованием соответствующих краун-эфиров.

Полученные азакраун-эфиры выделяют перекристаллизацией из н-гептана в виде кристаллов, выходы которых зависят от строения исходных диоксимов. При избытке этиленоксида в присутствии эфира бора реакция протекает с образованием полиалкилпроизводных разной молекулярной массы и последующей внутримолекулярной циклизацией с образованием различных азакраун-соединений.

Известно, что оксимы, в отличие от спиртов, обладают более подвижным атомом водорода. Это вызвано структурными особенностями диоксимов. Вследствие наличия в структуре двойной связи и атома азота, происходит смещение электронной плотности от атома водорода гидроксильной группы, что ускоряет присоединение этиленоксида. Как показали предварительные опыты с диоксимами, в реакции внутримолекулярной циклизации участвуют бифункциональные исходные вещества, приводящие к образованию олигомеров.

Синтезированные соединения в зависимости от мольного соот-

ношения исходных компонентов дают возможность получения аза-краун-эфиров с различным количеством оксиэтиленовых групп ($n=5\div 16$).

Контроль хода реакции и идентификацию, а также чистоту веществ, состав и строение осуществляли методами ^1H , ^{13}C ЯМР-, ИК, масс-спектропии и элементным анализом. Определены физико-химические показатели синтезированных соединений. Полученные соединения перспективны для дальнейшего исследования их в качестве экстрагентов ионов металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова О. А. Супрамолекулярная химия. – М: Москва, 2010. – 204 с.
2. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия, ИКЦ «Академкнига». – М: Москва, 2007. – Т. 1, 2. – 895 с.
3. Gokel G. W., Leevy W. M., Weber M. E. Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models // Chem. Rev. 19. – 2004. – Vol. 104, № 5. – P. 2723–2750.
4. Богатский А. В. Достижения и новые тенденции в химии синтетических макроциклических комплексов // Биоорганическая химия, 1983, 9 (11). – С. 1445–1482
5. Gromov S. P., Alfimov M. V. Supramolecular organic photochemistry of crown-ether-containing styryl dyes // Russ Chem Bull, 1997. – Vol. 46. – С. 611–636.
6. Ushakov E. N., Gromov S. P., Fedorova O. A., Alfimov M. V. Crown-containing styryl dyes. Complexation and cation-induced aggregation of chromogenic aza-15-crown-5 ether O.A. et al. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. – 1997. – Vol. 46. – P. 463–471.
7. Фегтле Ф. А., Вебер Э. Э. Химия комплексов «гость-хозяин»: синтез, структуры и применение. – М.: Мир, 1988. – 512 с.
8. Яцемирский К. Б., Кольчинский А. Г., Павлищук В. В., Таланова Г. Г. Синтез макроциклических соединений. – Киев: Наукова Думка, 1987. – 277 с.
9. Хираока М. А. Краун соединения. – М: Мир, 1986. – 345 с.
10. Pedersen C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts In Nobel Lectures in Chemistry. [Ed. B.Malmstrom] // Wold Scientific Publishing Co. Singapore. – 1993. – 495 p.
11. Будагова Р. Н., Зейналов С. Б., Садыхова С. К. Эпоксиды и краун-эфиры. Синтез, свойства и применение эпоксиды и краун-эфиров // Lap Lambert Akademik Publishing. – Vol. 67. – 2017.

И. А. Холов, канд. техн. наук, доц.,
 А. О. Султонов, канд. техн. наук, доц.,
 С. Б. Аманов, канд. техн. наук, доц.
 (ТХТИ, г.Ташкент, Республика Узбекистан)

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ ТРАНСМИССИОННОГО СМАЗОЧНОГО МАСЛА ДЛЯ РЕДУКТОРА НА ОСНОВЕ МЕСТНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

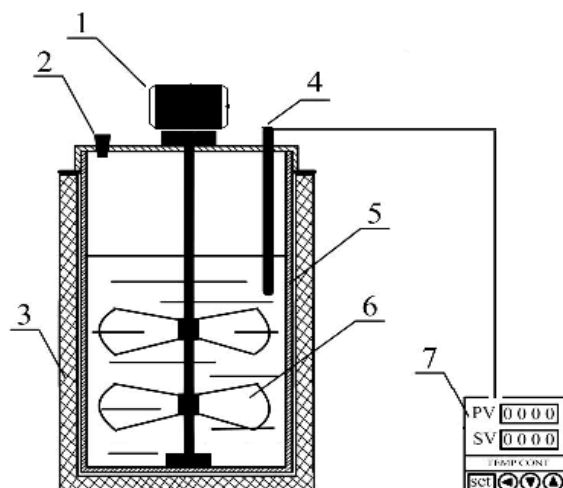
В отраслях народного хозяйства чаще всего используются производимые в нашей стране и за рубежом смазочные масла, представляющие собой продукцию нефтепереработки. Одним из источников загрязнения окружающей среды нефтепродуктами является отработанное моторное масло в автопарках предприятий химической и нефтехимической промышленности. Очень важно в производстве смазочных материалов переработать используемые моторные масла, и получить на их основе смазочную композицию нового типа для редуктора [1–4].

Составы комбинированных смазочных масел для редуктора приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Количество веществ, содержащихся
 в смазочных материалах (%)**

Наименование образцов комбинации	Соотношение соединений в составе, %			
	ИММ (М-20А)	DQM	GQ	Присадка RD-7
PCM-1	40	45	14,5	0,5
PCM-2	40	40	19,5	0,5
PCM-3	45	40	14,7	0,3
PCM-4	45	45	9,5	0,5
PCM-5	50	40	9,7	0,3
PCM-6	55	35	9,7	0,3

На основе 6 рецептов были получены образцы композиции редукторного масла (PCM) в компаундирующей экспериментальной установке, представленной на рисунке 1. Подготовка пробы осуществляется следующим образом: берутся 40% отработанного моторного масла М-20А и 45% депарафинированного остаточного масла и помещаются в реактор. Включали нагреватель теплопередачи и нагревали образец до 40–50°C при перемешивании со скоростью 120 об/мин. После повышения температуры до 50°C наблюдали при этой температуре в течение 20 минут.



1 – электродвигатели; 2 – дыхательный клапан; 3 – нагреватель теплоносителя; 4 – термопара; 5 – реактор; 6 – мешалка; 7 – температурный блок управления

Рисунок 1 – Экспериментальная установка компаундирования для получения РСМ

Затем к массе образца добавляли 14,5% госсиполовой смолы, нагревали до 110°C и прекращали процесс перемешивания. Затем вводили диалкилдитиофосфат цинка (RD-7) в количестве 0,5% от массы образца и перемешивали в течение 5-10 минут до образования однородного вещества. Готовый продукт сливали из реактора и охлаждали до нормальной температуры. Для обеспечения точности результатов каждую пробу готовили не менее 3 раз по 0,3 кг. Остальные образцы также готовились в указанном порядке.

По данным таблицы 1 физико-химические параметры образца РСМ-5 полностью соответствовали требованиям ТУ 05767930-286:2018, и для оценки качества результатов его показателей были проведены исследовательские работы по таблице 2.

Масленные кислоты, содержащиеся в отработанном моторном масле марки М-20А и депарафинизированном остаточном масле, содержащемся в дисперсионной системе, частично взаимодействуют с госсиполовой смолой с образованием сложного эфира и, как следствие, улучшают свойства редукуртурного масла. Химическую реакцию процесса можно представить следующим образом:

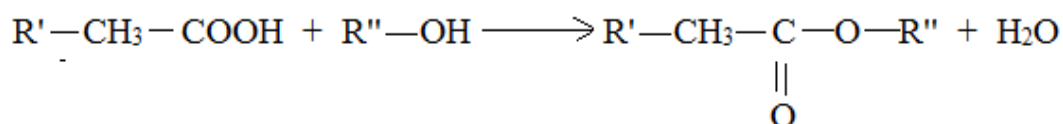


Рисунок 2 – Механизм образования сложного эфира

где R' – углеводородный радикал маленних кислот; R'' – основа госсиполовой смолы.

**Таблица 2 – Нормативные требования ТУ 05767930-286:2018
к полужидким редуторным смазочным материалам**

Наименование показателей	Требования к марке		Метод испытаний
	летние	зимние	
Плотность при 20°С, кг/м ³	не стандартизировано, необходимо определить		ГОСТ–3900 или ГОСТ–31392
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с, в пределах	90,0–110	135–165	ГОСТ–31391
Индекс вязкости, более	55–60	60–75	ГОСТ–25371 или ГОСТ–32500
Температура затвердевания, °С, не ниже	–11	–15	ГОСТ–20287 или ГОСТ–32393
Температура вспышки в открытом тигле, °С, выше	200		ГОСТ–4333 или ГОСТ–12.1.044
Массовая доля механических добавок, %, не более	0,015		ГОСТ–6370
Массовая доля воды, %, не более	Следы		УЗГСТ–3271
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла, менее	1,2		ГОСТ–5985 или ГОСТ–11362
Испытание медных пластин на коррозию при температуре 100°С в течение 3 часов, баллы, не ниже	16		ГОСТ–2917 или ГОСТ–32329
Цвет в колориметре SNT, единица SNT	необходимо определить		ГОСТ–20284

Примечание. Одним из таких показателей является плотность при 20°С.

В этом случае реакция образования сложного эфира выглядит следующим образом:

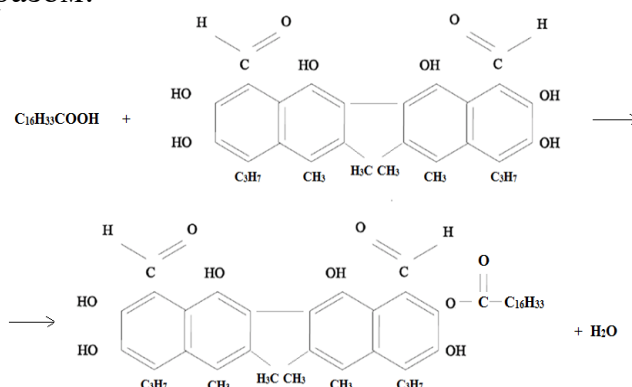


Рисунок 3 – Реакция образования сложного эфира

Исследование определения плотности РСМ при температуре 20°С. Плотность образцов РСМ «ГОСТ 31392–2009 Нефть и нефтепродукты». Исходя из требований плотности, относительной плотности и методики определения плотности с помощью ареометра API, в

центральной лаборатории Ферганского НПЗ были проведены испытания и получены следующие показатели. Было замечено, что плотность редукторных смазочных материалов, изменяется в зависимости от загущения госсиполовой смолы, а на рисунке 4 представлен график.

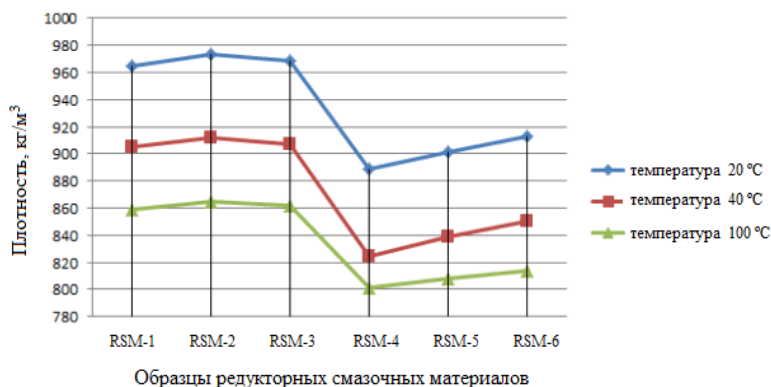


Рисунок 4 – Температурная зависимость плотности образцов редукторных смазки

Как показано на рисунке 4, плотность образцов РСМ-1, РСМ-2 и РСМ-3 очень близка к стандартным требованиям к пластическим смазочным материалам, а плотность образцов РСМ-4, РСМ-5 и РСМ-6 близка к стандартным требованиям к полужидким смазочным материалам можно сказать, что они соответствуют к нормативным требованиям. В результате исследования разработанной редукторной смазки с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа экспериментально доказана возможность широкого применения образца РСМ-5 в тяжелой бронетанковой и сельскохозяйственной технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахтиёров Ж. Ш., Рахимова Д. М. Методы и нюансы переработки отработанных моторных масел. «Энергия ва ресурс тежаш муаммолари» Махсус сон. – 2022.
2. Amirkulov N. S., Baxtiyrov J. Sh. Development of obtaining lubricant based on used oils // Technical science and innovation – № 2. – 2022.
3. Turabdjонов S. M., Amirkulov N. S., Baxtiyrov J. Sh., Rakhimov B. B. Determinations of water content in used engine oil // Technical science and innovation. – № 3. – 2022.
4. Blaschke M. Caustic Tower Fouling: Identifying the Causes. // American Institute of Chemical Engineers, 15th Ethylene Producers Conference. – New Orleans, Louisiana. – 2003.

Б. Ф. Мухиддинов, д-р хим. наук, проф.,
О. И. Исроилов, докторант,
Г. А. Исроилова, магистрант
(НГГТУ, г. Навои, Республика Узбекистан);
Ш. Д. Широнов, канд. техн. наук, доц.
(ТНИИХТ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Возрастающая потребность в экологически устойчивых материалах в настоящее время является важным аспектом разработки биологических продуктов. Одними из наиболее распространённых проблем в сельском хозяйстве являются снижение пористости почвы, чрезмерный полив и недостаточная способность удерживать удобрения. Недостаток удобрений препятствует поступлению достаточного количества питательных веществ к растениям, а также наносит вред окружающей среде и увеличивает затраты на процессы [1].

В условиях нехватки воды и повышенного внимания к охране окружающей среды возрастает интерес к разработке гидрогелей для использования в сельском хозяйстве. Гидрогель является одним из самых перспективных материалов, так как он способен увеличивать интервалы между поливами, снижать уровень потерь удобрений, обеспечивать устойчивую доставку питательных веществ и устранять недостатки традиционных удобрений [2–3].

Синтезирован гидрогель на основе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), винилацетата (ВА) и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (Cr), была изучена зависимость водопоглощаемости гидрогеля от концентрации винилацетата, результаты которых представлены на рисунке 1.

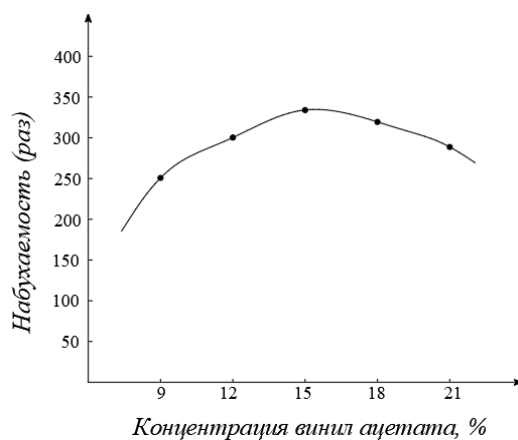


Рисунок 1 – Влияние концентрации винилацетата на набухаемость гидрогеля КМЦ/ВА/Cr

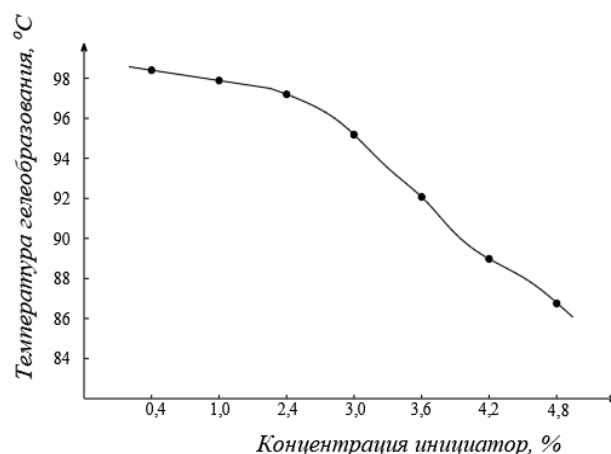


Рисунок 2 – Влияние концентрации инициатора на температуру гелеобразования гидрогеля КМЦ/ВА/Сг

Анализ результатов исследования (рисунок 1) показывает, что с увеличением концентрации до 15 мас. % степень набухаемость возрастает, а дальнейшее возрастание приводит к снижению набухаемости. При превышении концентрации винилацетата выше 15 мас. % структура гидрогеля становится неупорядоченной, не исключено образование гомополимера поливинилацетата.

Влияние температуры реакции на набухаемость гидрогелей было изучено, и результаты которые представлены на рисунке 2.

Было изучено влияние температуры в диапазоне от 80 до 100°C на степень набухания гидрогеля при неизменных параметрах реакции. Результаты показывают, что с уменьшением концентрации инициатора температура гелеобразования в реакции возрастает. Установлено, что гидрогель, синтезированный при температуре 90°C, обладает значительно более высокой водопоглощаемостью; при этом концентрация инициатора составляет 4 масс.%.

При проведении реакции при относительно низкой температуре степень гелеобразования оказывается низкой, а образующиеся цепи имеют короткую длину, что снижает способность гидрогеля к водопоглощению. Основной причиной этого является образование меньшего количества сшитых сополимеров при низких температурах, что приводит к заметному снижению степени набухания.

Гидрогель синтезирован на основе карбоксиметилцеллюлозы, винилацетата и хромовых солей. Было исследовано влияние различных факторов на его образование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hemat M. Dardeer, Ahmed N. Gad ,Mohamed Y. Mahgoub Promising superabsorbent hydrogel based on carboxymethyl cellulose and

polyacrylic acid: synthesis, characterization, and applications in fertilizer engineering <https://bmcchem.biomedcentral.com/articles/10.1186/s13065-024-01244-w>.

2. Superabsorbent Polymer Hydrogels for Sustainable Agriculture: A Review. Yusuff Oladosu, Mohd Y. Rafii, Fatai Arolu, Samuel Chibuike, Monsuru Adekunle <https://doi.org/10.3390/horticulturae8070605>. Institute of Tropical Agriculture and Food Security, Universiti Putra Malaysia (UPM), Serdang 43400, Malaysia. 5 July 2022.

3. Исроилов О. И., Мухиддинов Б. Ф., Джалилов А. Т., Ширинов Ш. Д., Исроилова Г. А. ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования гидрогелей, синтезированных на основе карбоксиметилцеллюлозы. *Universum: технические науки: электрон. научн.* 2024. DOI-10.32743/UniTech.2024.128.11.1876.

УДК 004.925.84

В. Е. Смеян, магистрант,
Е. И. Кордикова, канд. техн. наук, доц.,
Г. Н. Дьякова, ст. преп. (БГТУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ 3D-СКАНИРОВАНИЯ И РЕВЕРС-ИНЖИНИРИНГА ДЛЯ РЕКОНСТРУКЦИИ ЛОПАСТЕЙ БПЛА

В настоящее время беспилотная авиация, помимо военной отрасли, используется более чем в 20 сферах деятельности, например, охрана окружающей среды, сельское хозяйство, транспорт, мониторинг и т. д. [1]. Увеличение областей применения вызывает рост спроса на БПЛА, в особенности на модели с уменьшенными массогабаритными параметрами.

Основными конструктивными элементами беспилотника являются защитный корпус, рама, блок управления, моторы, аккумулятор и пропеллеры. Несущие винты и лопасти сконструированы таким образом, чтобы быть одновременно и прочными, и упругими, чтобы не причинять вреда людям, и не наносить ущерба окружающим предметам. Вследствие чего они очень восприимчивы к деформации формы в процессе эксплуатации и поломкам [2]. Учитывая, что такая деталь должна находиться в идеальном состоянии, ее необходимо периодически ремонтировать или заменять, что для импортных моделей довольно затруднительно, а иногда невозможно, как в материальном, так и в физическом планах. Для решения данных проблем используют различные подходы, в том числе реинжиниринг.

Реверс-инжиниринг (обратное проектирование, обратный инжи-

ниринг) – процесс, при котором деталь или совокупность деталей как устройство подвергается измерениям параметров для создания совокупности данных, позволяющих производить такие объекты, либо использовать эти данные для разработки и создания новых, измененных и усовершенствованных по сравнению с оригиналом деталей и устройств [3].

Пример использования данного подхода рассмотрим на поврежденной в процессе эксплуатации лопасти (рисунок 1).



Рисунок 1 – Поврежденная лопасть

Условно процесс реинжиниринга можно подразделить на три основных этапа: создание 3D-модели объекта, ее обработка в специальной программе, контроль геометрии. Последний этап осуществляется для предотвращения возможных неточностей.

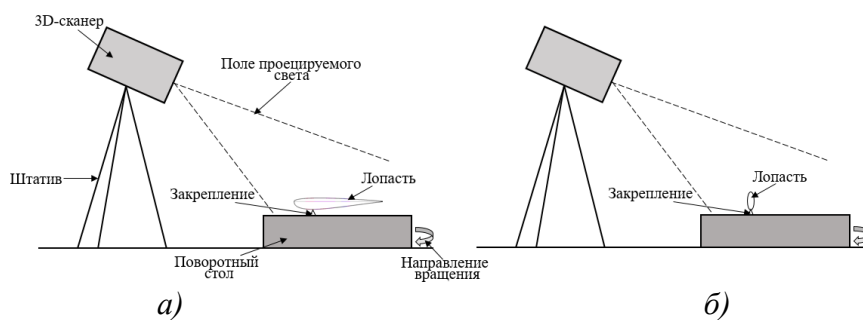
Первый этап можно произвести методом непосредственных замеров и моделированием в CAD-программе. Для деталей, имеющих сопрягаемые поверхности или сложную геометрию, требуется более точный способ. Процесс создания математической модели ускоряется при использовании трехмерного сканирования, благодаря которому можно быстро и точно оцифровать объект даже сложной геометрии.

Лопасть имеет трапециевидную форму и аэродинамическую кривую в разных сечениях профили с разной относительной толщиной. За счет этих особенностей геометрии ее цифровую копию лучше создавать с помощью технологии 3D-сканирования.

Поскольку деталь черного цвета и ранее находилась в эксплуатации, то перед сканированием ее нужно очистить от загрязнений и покрыть матирующим спреем, что частично упростит и ускорит процесс получения сканов, а поверхность получаемой 3D-модели станет более гладкой с четкими гранями.

Для работы использовали 3D-сканер SHINING EinScan Pro 2X, который классифицируется как бесконтактный оптический прибор, основанный на технологии структурированного света. Оборудование устанавливалось на штатив, а лопасть фиксировали ребром на поворотном столе (рисунок 2). Такое расположение позволит захватить максимальную площадь поверхности за один круг сканирования, что способствует улучшению качества объединения групп сканов между

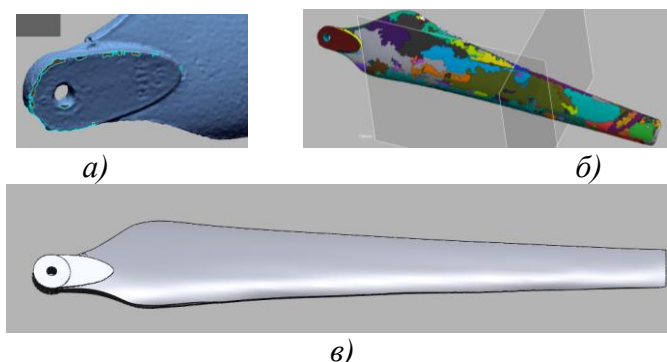
собой. Данные сканирования обрабатывались в программном обеспечении (ПО) EXScan Pro. В дополнение к основной настройке параметров процесса, программа позволяет редактировать, выравнивать и сшивать как отдельные сканы, так и их группы, а также обеспечивает редактирование сетки, такое как очистка, заполнение отверстий, упрощение данных, сглаживание и т. д. Лопасть сшивалась функцией ручного выравнивания.



а – вид сбоку, б – вид спереди

Рисунок 2 – Схема сканирования лопасти при установке на ребре

Формат для экспорта конечной 3D-модели выбирается в зависимости от дальнейших целей, но чаще всего используется *.stl или *.obj. На втором этапе, в случае применения 3D-сканирования, необходимо осуществить поверхностное или твердотельное моделирование по данным полученной сетки. Для обратного проектирования использовалось ПО Geomagic Design X. После сканирования модель импортируется в виде облака точек, далее уже в Geomagic повторно проводится глобальное совмещение сканов, разбиение объекта на элементарные области (плоскость, отверстие и т. д.), после чего путем «перерисовки» создается твердотельная модель (CAD-модель). Основную сложность вызывает место поломки лопасти, которое нужно «обходить» для получения цельного объекта. На рисунке 3 показаны процесс и результат реверс-инжиниринга.



а – заполнение отверстий в сетке, б – разбиение на области, в – CAD-модель

Рисунок 3 – Процесс моделирования по сетке

Последним этапом построенная САД-модель проходит контроль геометрии путем ее сопоставления и сравнения с исходной сеткой, полученной при сканировании (эталоном). Допустимый диапазон отклонения в пределах нормы составляет ± 1 мм. По результатам проверки геометрии составляется цветное поле, которое наглядно демонстрирует точность проведенного реверс-инжиниринга (рисунок 4).



Рисунок 4 – Контроль геометрии

Максимальные отклонения 3D-модели от сетки составляют $\pm 0,18$ мм, если не учитывать область трещины. Такой результат говорит о высоком качестве выполненной работы и подтверждает, что применение 3D-сканирования и методов реверс-инжиниринга даже для таких тонкостенных изогнутых деталей как лопасти является возможным. Полученную 3D-модель можно использовать для изготовления копии лопасти с помощью уже известных технологий, например, литьем под давлением, вакуумным формованием или аддитивным синтезом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Путилина П. М., Куцевич К. Е., Исаев А. Ю. Полимерные композиционные материалы на основе углеродных и стеклянных волокон для изготовления деталей беспилотных летательных аппаратов и перспективы их развития // Научно-технический журнал «Труды ВИАМ». 2023. №8 (126). С. 85–99.
2. Топ 10 причин падения квадрокоптеров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.djimsk.ru/guides/2018/05/25/drone-crash/> – Дата доступа: 17.01.2025.
3. Обзор: что такое реверс-инжиниринг с применением 3D-технологий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://top3dshop.ru/blog/chtotakoe-revers-inzhiniring.html#:~:text=Реве\rс-инжини-ринг%2C%20обратное%20проектирова-ние%2C%20обратный%20инжиниринг%2C,с%20оригина-лом%20деталей%20и%20устройс> – Дата доступа: 17.01.2025.

М. Д. Осипов, бакалавр,
О. Н. Галактионов, д-р техн. наук, зав. каф.,
рук. инновационно-технологического парка «ИТ-ПАРК ПТРГУ»
(ФГБОУ ВО «ПетрГУ», г. Петрозаводск, Российская Федерация)

ПРОБЛЕМА ЭФФЕКТИВНОГО ВЫБОРА ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ МАЛОЭТАЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В наше время древесина не перестает быть одним из самых часто используемых материалов при строительстве зданий и сооружений. При этом возникает проблема выбора лучшего варианта из множества других.

В данной статье поставлена проблема выбора материала из дерева для отделки его помещений. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучение литературы по данной теме
2. Конструирование двух вариантов стены на примере одноэтажного здания
3. Сравнение теплозащитных и ценовых характеристик вариантов.

Расчёт

Выбор материала будет проведен на основе расчета сопротивления теплопередаче двух материалов: ориентированно-стружечной плиты (далее – ОСП) и вагонки.

Для исследования принято здание сельского комплексного приемного пункта на три рабочих места с жилыми помещениями для приемщика. Здание имеет прямоугольную форму размером 10,8х20,4 м в осях. Здание собрано из соснового бруса размерами 150х150 мм и имеет вентилируемую прослойку (см. рисунок 1). Проведем теплотехнический расчет для данной стены в условиях Республики Карелия. Вычисления проводились на сайте www.smartcalc.ru. Состав стены представлен на рисунке 1.

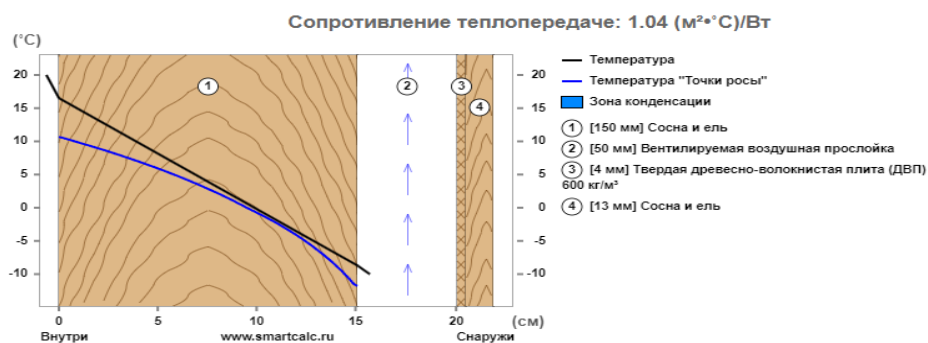


Рисунок 1 – Сопротивление теплопередаче без утеплителя

В результате теплотехнического расчета для данной стены было выявлено сопротивление теплопередаче ограждающей конструкции равное $1.04 \text{ (м}^2\text{х}^0\text{С)/Вт}$, что не удовлетворяет санитарно-гигиеническим требованиям $R_C = 1.38 \text{ (м}^2\text{х}^0\text{С)/Вт}$, нормируемому значению поэлементных требований $R_B = 2.07 \text{ (м}^2\text{х}^0\text{С)/Вт}$, базовому значению поэлементных требований $R_T = 3.29 \text{ (м}^2\text{х}^0\text{С)/Вт}$. В ограждающей конструкции нет условий для образования конденсата.

Поэтому было принято решение, что перед сравнением двух вариантов древесных материалов требуется значительно утеплить стену. Изучив имеющуюся литературу [2, 4], ввиду отсутствия у ограждающей конструкции требуемых характеристик было принято решение не увеличивать поперечное сечение бруса, а добавить утеплитель. В работе Арутюнян М.С. «Исследование конструкций и материалов из дерева при строительстве малоэтажных зданий» было проведено исследование частных домов из бруса и было выявлено, что после монтажа бруса могут возникать трещины, вызванные процессами усушки древесины. Кроме того, брус может значительно деформироваться, вызывая зазоры в стене, что сильно сказывается на теплопередаче стены.

Далее было проведено сравнение двух вариантов стены (см. рисунки 2,3) с предложенными древесными материалами по нескольким критериям. Выполнив расчет, мы получили практически одинаковое сопротивление теплопередаче, $3,43 \text{ (м}^2\text{х}^0\text{С)/Вт}$ у ОСП и $3,44 \text{ (м}^2\text{х}^0\text{С)/Вт}$ у вагонки. Также было проведено сравнение денежных затрат на отделку (см. таблицу).

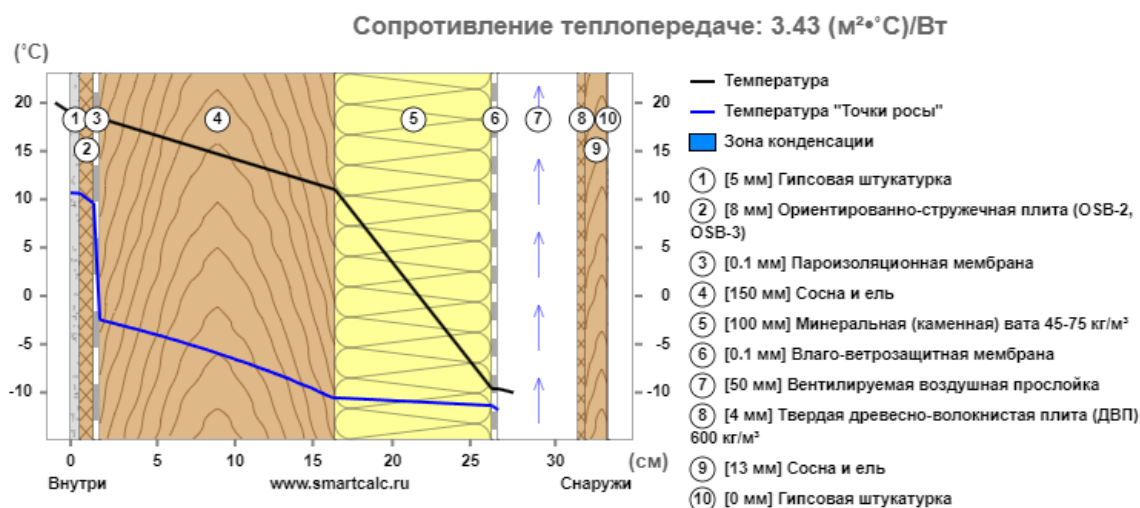


Рисунок 2 – Сопротивление теплопередаче с утеплителем и отделкой штукатуркой по ОСП

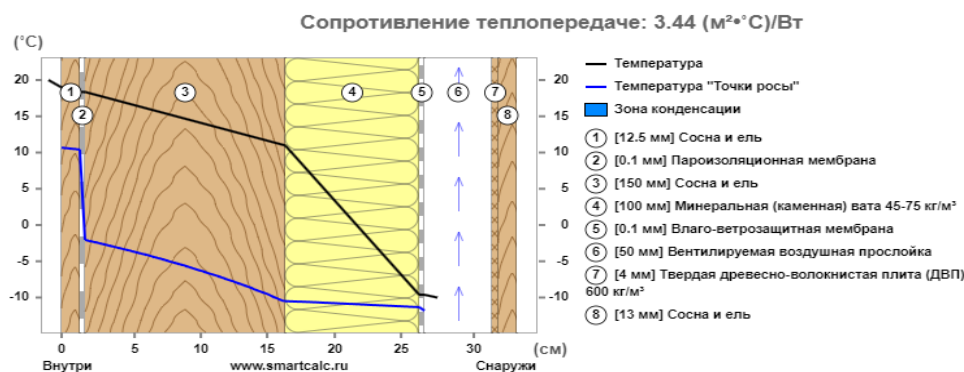


Рисунок 2 – Сопротивление теплопередаче с утеплителем и отделкой евровагонкой

Таблица – Сравнение цен на материалы

Материал	Цена (Р/м²)	Итого (Р/м²)
Евровагонка 12.5x96x2500 мм	507	507
Плита ОСП 8x1250x2500	218,24	294,22
Штукатурка	75,98	

Несмотря на то, что вариант с вагонкой дает незначительное преимущество в сопротивлении теплопередаче, он дороже примерно в 1,7 раза. Ввиду этого расчета и изучения других свойств этих материалов было принято решение, что плиты ОСП применять более выгодно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оценка длительной стойкости OSB-плит по изменению механических свойств – [Электронный ресурс] – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/otsenka-dlitelnoy-stoykosti-osb-plit-po-izmeneniyu-mehanicheskikh-svoystv> (Дата обращения – 18.06. 2024).

2. Исследование конструкций и материалов из дерева при строительстве малоэтажных зданий – [Электронный ресурс] – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/issledovanie-konstruktsiy-i-materialov-iz-dere-va-pri-stroitelstve-maloetazhnyh-zdaniy>. (Дата обращения – 18.06. 2024).

3. Теплотехнический калькулятор ограждающих конструкций – [Электронный ресурс] – URL: <https://www.smartcalc.ru/> (Дата обращения – 20.06. 2024)

4. Савенко А. А., Кальченко В. С. Энергоэффективные здания как современная энергосберегающая технология // Электронный сетевой журнал «Научные труды КубГТУ». – 2018. – № 9. – С. 271–280.

5. Шишкин А. А. Региональные особенности и перспективы развития жилищного строительства Карелии и Петрозаводска // Деревянное малоэтажное домостроение: экономика, архитектура и ресурсосберегающие технологии: Сборник статей по материалам международной научно-практической конференции, Петрозаводск, 23–28 июня 2013 года. – Петрозаводск: Издательство Петропресс, 2013. – С. 70–74.

А. Н. Радюк, канд. техн. наук, доцент, докторант,
А. Н. Буркин, д-р техн. наук, проф. (ВГТУ, г. Витебск)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАПОЛНИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Введение. Динамичное развитие техники и современных технологий выдвигает проблему создания новых типов полимерных материалов с комплексом свойств, которыми не обладают известные ныне пластики. Эту проблему нельзя разрешить только синтезом новых полимеров, поскольку в нем имеются существенные ограничения, в настоящее время осложненные экономической ситуацией. Поэтому в научных и прикладных исследованиях последних лет сохраняется тенденция, направленная в сторону модификации свойств традиционных полимеров при решении проблем создания материалов с заранее заданными свойствами.

Цель работы – исследование и анализ полимерных композиций на основе вторичных полиуретанов, полученных путем целевого модифицирования полимерной матрицы, с улучшенными характеристиками свойств.

Материалы и методы. В качестве основного компонента материалов использовали вторичное полимерное сырьё в виде отходов пенополиуретана (ППУ) производства обувных предприятий г. Витебска.

С целью повышения технологичности переработки композиций применяли следующие ингредиенты: индустриальное масло (МИ) и стеарат кальция (стСа) в количестве 0,5–1,0 мас. %.

В качестве наполнителей использовали: аэросил А-380, технический углерод, полученный из древесного угля, кноп стригальный полипропиленовый, древесную пыль и древесное волокно, образующиеся при деревообработке.

Технический углерод (ТУ), полученный из древесного угля, измельченный до мелких гранул является основным товарным продуктом пиролиза древесины и альтернативной заменой технического углерода.

Кноп стригальный представляет собой волокнистые отходы коврового производства, не утилизируемые в настоящее время. В работе использовали кноп стригальный полипропиленовый, с длиной волокон 2–4 мм.

Древесная пыль (ДП) относится к легким органическим наполнителям растительного происхождения и представляет собой тонкоизмельченную и высушенную древесину волокнистой структуры.

Древесные волокна (ДВ) получают путем разделения измель-

ченной и пропаренной технологической щепы на отдельные волокна на специальных мельницах (дефибраторы, рефинеры) с последующей сушкой древесноволокнистой массы.

Композиционные материалы исследовали по следующим показателям плотность (ГОСТ 267), твердость по Шору А (ГОСТ 263), абразивный износ на машине «APG-300» (ГОСТ 11012); прочность, относительное удлинение и модуль упругости (ГОСТ 11262) на исследовательском комплексе «Instron 5657» («Instron», Великобритания).

Для подготовки композиционных материалов разработана технологическая схема получения гранулята, представленная в работах [1–3]. Далее методом экструзии из гранулята, содержащего технологические добавки, формировали композиционные материалы с введенными в матрицу наполнителем при температурах в экструдере 125–175°C. Составы для получения композиционных материалов представлены в таблице 1. Для исследования и анализа полимерных композиций в данной работе использовали небольшое содержание наполнителя в композитах, так как содержание в 1 мас. % приводит к появлению качественно новых свойств материала.

Образцы для исследования получали методом литья под давлением механических смесей компонентов в материальном цилиндре термопластавтомата «ТП EN30» («Hengsen», Китай) при температуре 170–190°C.

Таблица 1 – Составы для получения композиционных материалов

№ п/п	ППУ	стСа	МИ	Аэросил	ТУ	ДП	ДВ	Кноп
1	98,5	0,5	1	–	–	–	–	–
2	97,5	0,5	1	1	–	–	–	–
3	97,5	0,5	1	–	1	–	–	–
4	97,5	0,5	1	–	–	1	–	–
5	97,5	0,5	1	–	–	–	1	–
6	97,5	0,5	1	–	–	–	–	1

Примечание. Составы приведены в мас. %

Результаты и их обсуждение. Предварительно проведенные исследования показали, что введение во вторичный ППУ целевых технологических добавок в виде индустриального масла и стеарата кальция способствует улучшению его переработки. На основе базовой композиции «вт. ПУ + технологическая добавка» были получены композиты с различным содержанием наполнителей, исследованы показатели их физико-механических свойств.

Результаты исследования показателей свойств композитов в зависимости от рецептурного состава представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты исследования показателей свойств композитов

№ п/п	ρ , г/см ³	σ , МПа	ε , %	E, МПа	H, усл. ед.	V _i , мм ³ /м
1	1,233	15	140	24,2	86	0,38
2	1,228	6,9	155	10,9	77	0,49
3	1,119	2,6	106	5,5	82	1,65
4	1,237	15,3	127	24,4	88	0,48
5	1,248	13,6	142	22,3	86	0,30
6	1,211	4,5	171	17,5	76	0,80

На основе приведенных данных рассчитывалось отношение каждого показателя исследуемых композитов к значениям полимерной основы (№ 1 в таблицах 1, 2), принимаемым за 100 %.

Относительные показатели для композитов на основе вторичного ППУ и наполнителей различной структуры в сравнении с полимерной основой представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Относительные показатели композитов, модифицированных наполнителями различной структуры

№ п/п	ОП по ρ	ОП по σ	ОП по ε	ОП по E	ОП по H	ОП по V _i
1	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2	100,41	46,00	110,71	45,04	111,69	77,55
3	110,19	17,33	75,71	22,73	104,88	23,03
4	99,68	102,00	90,71	100,83	97,73	79,17
5	98,80	90,67	101,43	92,15	100,00	126,67
6	101,82	30,00	122,14	72,31	113,16	47,50

По данным таблицы 3 установлено, что по свойствам композицию №1 превосходит композиция №5 (средний уровень относительных показателей составляет 101,62%) далее идет композиция №4 (средний уровень относительных показателей составляет 95,02%). Для композиций №2 и №5 средний уровень относительных показателей составляет 81,90% и 81,16% соответственно. Ниже всех уровень свойств и значение среднего уровня относительных показателей (58,98%) у композиции №3.

Закключение. Таким образом, использование модифицирующих добавок с индивидуальным эффектом, реализуемым каждой из них, позволяет для отечественных обувных производств сохранить и улучшить уровень качества готовых изделий на основе вторичных ППУ, обеспечить рециклинг отходов производства, снижается себестоимость деталей низа обуви за счет уменьшения материалоемкости, расширить ассортимент продукции, частично сократить загрязнение окружающей среды за счет использования отходов производства и ор-

ганизации безотходного производства деталей низа обуви на основе полиуретанов на обувных предприятиях, увеличить коэффициент использования дорогостоящих не производимых сырьевых ресурсов.

Работа выполнена в рамках задания 8.4.2.4 «Теоретические и экспериментальные методы оценки структуры и свойств композиционных материалов на полимерной матрице из полиуретанов» подпрограммы «Многофункциональные и композиционные материалы» государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021-2025 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радюк А. Н. Получение гранулята из отходов пенополиуретана для литья подошв обуви // Технологии и качество. – 2024. – № 1. – С. 32–39.

2. Структура и свойства композиционных материалов с использованием в качестве наполнителя древесной пыли / А. Н. Радюк, А. Н. Буркин, В. М. Шаповалов, С. В. Зотов, А. А. Тимофеев // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2023. – № 45. – С. 38.

3. Радюк А. Н., Буркин А. Н. Анализ и оценка качества композиционных материалов с использованием в качестве наполнителя древесных отходов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2024. – №3. – С. 35–41.

УДК 630*61:674

А. М. Сумароков, канд. техн. наук, советник-консультант
(Фирма «Springer», Австрия);

Е. П. Карпов, журналист историк
(г. Санкт-Петербург, Российская Федерация);

С. П. Трофимов, канд. техн. наук, эксперт
(Ассоциация «Лестех», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация)

ТЕХНИКА, ТЕХНОЛОГИЯ И КАДРЫ ЛЕСОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

Из всех видов природного сырья, которые люди используют с давних времен, древесина является самым верным и надежным, универсальным материалом, способным дать нам не только крышу над головой, но и топливо, строительные изделия, предметы интерьера, мебель, а благодаря достижениям химии бумагу, хирургические нити, посуду и многое другое (более 20 тыс. расширяющихся сфер применения). Древесина является одним из немногих возобновляемых ресурсов, а леса благотворно влияют на экосистему нашей планеты.

Основой развития производств лесопромышленного комплекса (ЛПК) является совершенствование технологии и техники, которые

базируются на производственном опыте, результатах научных исследований, конструкторских разработок и их внедрении, при соответствующем кадровом обеспечении.

Исследовательские и конструкторские работы в 60–80-е годы активно проводились в Центральном научно-исследовательском институте механической обработки древесины (ЦНИИМОД), отраслевых ЦНИИФ, СвердНИИдрев, УкрНИИМОД, Минскпроектмебель, а также в лесотехнических институтах Архангельска, Москвы, Свердловска, Минска и ряде других организаций. Это был период подъема в промышленности, включая отечественный ЛПК.

К успешным проектам, реализованным нашими учеными, конструкторами и машиностроителями относятся разработка в ЦНИИМОД линии агрегатной переработки бревен ЛАПБ (1971 г., канд. техн. наук Сумароков А.М. и д-р техн. наук Лурье Л.З.), других видов техники и инструмента способных вывести отечественный ЛПК на уровень стран значительно опережавших нас то время. Это оборудование, повышающее производительность лесопиления и качество вырабатываемых пиломатериалов начало серийно выпускаться и для внедрения в России, Белоруссии и на Украине. Технические решения патентовались в СССР, Канаде и Чехословакии и других странах.

В минском БТИ им. С. М. Кирова была осуществлена разработка теории оптимального раскроя в лесопилении (д-р техн. наук Батин Н. А.), конструкции фрезерно-брусующей линии для тонкомерного сырья и фрезерной головки с внедрением их в производство (канд. техн. наук Лахтанов А. Г. и канд. техн. наук Бурносков Н. В.). Совершенствованием дереворежущего инструмента и оборудования для его подготовки, которые патентовались, демонстрировались на международных выставках и получили применение в промышленности, активно занимался д-р техн. наук Моисеев А. В. Авторами прогрессивных технических решений были канд. техн. наук Сацура В. М. (более 200 патентов) и выпускник института инженер ПО «Витебскдрев» Годзданкер С. Б. (около 300 патентов). Подготовка научных кадров обычно осуществлялась через аспирантуру. Интересен факт, что не каждый из соискателей тогда мог с первого раза пройти защиту и получить ученую степень кандидата наук, настолько был строг отбор в научную элиту в те годы. Диссертационные советы существовали в лесотехнических институтах Москвы, Ленинграда, Минска и ряда других крупных городов. Количество защит диссертаций было значительным, например, в БТИ им. С. М. Кирова за 1985–1995 годы – 50.

Соискатели, которые заработали заслуженные степени кандидатов технических наук, вошли в сложную и интересную атмосферу лесной науки и некоторые из них со временем подготовили доктор-

ские диссертации стали профессорами отраслевых вузов страны. Научный энтузиазм и атмосфера постоянного поиска решения проблем, существовавших в ЛПК страны, был характерен в те годы. Но случилось то, что кандидатские и некоторые докторские диссертации талантливых ученых оказались невостребованными в наступившем хаосе науки и промышленности после крушения СССР.

Что и как помешало лесопромышленному комплексу нашей страны, активно развивавшемуся в 60–80 годы прошлого века, стать самодостаточным, независимым от импортного оборудования и технологий в последнее время? У промышленного отставания ЛПК наших стран есть ряд причин, например: перенос ЦНИИМОД из Москвы в Архангельск – необходимость создания материальной базы, поиска и добора специалистов; постперестроечная ликвидация большинства отраслевых научно-исследовательских институтов страны в условиях сохранения таковых за рубежом.

ЦНИИМОД был преобразован в научно-производственное объединение «Союзнауцдревпром», в него вошло более 2000 предприятий различных регионов страны. Эта организация отвечала за развитие и техническое перевооружение всех предприятий Минлесбумпрома СССР, но позже произошла постперестроечная ликвидация ее и большинства отраслевых научно-исследовательских институтов (в условиях сохранения таковых за рубежом), а также многих государственных проектных организаций страны.

По прошествии нескольких десятилетий, в нашей постперестроечной стране в условиях наступившего дикого капитализма ловкачи смогли в короткий срок разорить и довести до банкротства некоторые вполне преуспевающие деревообрабатывающие и машиностроительные предприятия.

Оценивая невозможность быстрого преодоления отставания, в период перестройки предлагалось создавать совместные предприятия (СП) с наиболее развитыми странами. Это позволило бы завозить передовые станки и линии, изучать их и на основе полученной информации разрабатывать отечественные аналоги, без затрат средств на патенты и лицензии. Таким путем пошли китайцы, которым за сравнительно короткий срок удалось перейти от примитивного копирования к созданию собственных моделей. Одним из эпизодов, нашего не удачного сотрудничества с зарубежьем, стала покупка и эксплуатация финским лесопромышленником ЛАПБ, но он был разорен в урок другим – покупайте оборудование где угодно, кроме СССР!

Были и успешные проекты в ЛПК, включая советско-японское СП «Игирма-Тайрику» в Иркутской области. Японская компания в короткий срок построила и запустила современный деревообрабаты-

вающий завод, по оснащению явившийся на тот момент едва ли не самым современным и высокопроизводительным в мире.

Был реализован еще один проект уникального и эффективного решения по использованию лесного сырья, детища советских лесных ученых под названием «Усть-Илимский ЛПК». Равного ему по своим масштабам не было ни в одной стране мира. Была разработана реалистичная производственная программа на 100 лет вперед. Нашим ученым, экономистам и лесникам впервые в истории удалось воплотить принцип непрерывного и неистощимого пользования лесом, но не совсем – в результате развала СССР рухнула и стройная, разработанная авторами проекта, система, которая определяла стабильный процесс работы ЛПК на десятилетия.

Историки утверждают, что изучать прошлое надо обязательно, потому что, уходя, оно всегда влечет за собой какие-либо последствия. Иначе говоря, если в нашем настоящем что-то неблагополучно, то чаще всего причина этого неблагополучия находится именно в прошлом. И для исправления сегодняшних проблем нам крайне важно достоверно знать свое прошлое, чтобы его последствия не перешли в наше будущее.

При посещении отраслевых выставок лесной промышленности мы уже не удивляемся изобилию импортной техники, материалов, научно-технической литературы и практически полному отсутствию отечественной. И надо просто вспомнить, насколько важна в истории нашего государства роль его руководителей.

Сейчас, когда мы стремимся поддержать науку и развитие производств в условиях осложнения межгосударственных отношений и санкций должны быть решены задачи воссоздания отраслевых научно-исследовательских организаций (в ЕС они имеются и не прекращали работы), конструкторских бюро, опытных производств ЛПК и обеспечения подготовки квалифицированных специалистов всех уровней образования, а также осуществления повышения квалификации научных, педагогических работников и инженеров (ранее существовали программы для преподавателей на базе существовавшего Института повышения квалификации Минлеспрома СССР в Москве, престижных организаций России и развитых стран). Безусловно, сейчас является актуальным совершенствование организации работы высшей инженерной школы, а это открытие новых и восстановление некоторых утраченных специальностей, укрепление технической базы учебного процесса, научных и практических связей с производством.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов, Е. Капитан отечественного ЛПК. – Санкт-Петербург, 2024. – 208 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННОЙ КОЖИ НА ТРИКОТАЖНОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ОБУВИ

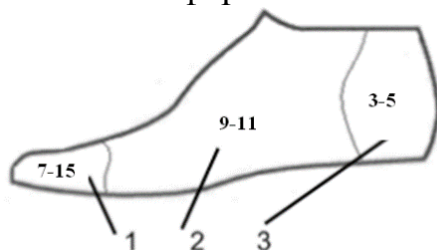
На современном этапе экономического развития, характеризующемся ростом требований потребителей и глобализацией рынков, первостепенное значение приобретает решение задач повышения качества и конкурентоспособности продукции. Одно из главных направлений государственной программы «Комплекс мер на 2021–2025 годы по стимулированию внедрения в экономику страны передовых методик и современных международных систем управления качеством» является совершенствование подходов к разработке и производству качественной и конкурентоспособной продукции. В соответствии со Стратегией «Наука и технологии 2018–2040», одобренной II Съездом ученых Республики Беларусь, перспективным направлением утверждено расширение производства композиционных материалов с заданными функциональными свойствами. Решение этих задач требует разработки научно-обоснованных требований к рациональной структуре материалов, в том числе и искусственных кож (ИК) для верха обуви, как специфический класс слоистых композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров.

Согласно данным маркетингового исследования компании Grand View Research, объем мирового рынка по производству ИК составит 33 млрд. долл. США и ожидается, что в течение 2022–2030 годов общий годовой темп роста составит 8,0% [1]. Показатели подтверждаются данными, полученными в ходе исследований рынка производства ИК, проводимой компанией Exactitude Consultancy [2].

Материалы верха обуви подвергаются сложным деформационным воздействиям в процессе производства и эксплуатации изделия. Они должны обеспечивать выполнения технологических операций при формовании верха обуви, а также хорошо приформовываться к стопе и сохранять заданную форму в процессе эксплуатации.

В процессе формования верха обуви материал верха подвергается деформированию до 15% при внутреннем способе формования и 45% при обтяжно-затяжном способе формования верха обуви. На рисунке указаны средние значения деформаций материала верха при формовании на поверхности обувной колодки в процессе изготовле-

ния обуви внутреннего способа формования.



1 – носок; 2 – союзка; 3 – задника

Рисунок – Схема распределения деформаций (%) в заготовке верха при внутреннем формовании

Таким образом, плоский материал при приобретении необходимой формы на колодке испытывает различные значения продольной и поперечной деформации и поэтому должен обладать определёнными деформационными свойствами, которые обуславливают не только его способность к формованию, но и позволяют прогнозировать сохранение в дальнейшем приобретённую форму. Такие свойства материалов называют формовочными свойствами материала. Под формовочными свойствами заготовки понимают способность заготовки при правильной её установке плотно облегать поверхность колодки без перекосов и «пузырей» [3]. Технологические и эксплуатационные свойства ИК, а именно формовочные свойства и формоустойчивость, во много зависят от макроструктуры текстильной основы.

Текстильная основа является важным элементом в структуре ИК, в значительной степени определяющий их свойства. В этом качестве используют разнообразные ткани, трикотаж и различные нетканые материалы, полученные из разных по химической природе как натуральных, так и искусственных и синтетических волокон.

Трикотаж является перспективным материалом для изготовления мягких ИК. Данный материал отличается большей, чем ткани, растяжимостью и эластичностью, легко формируется и обладает высокой поглощающей способностью и теплозащитными свойствами [4].

Основываясь на требованиях, предъявляемых к обувным ИК, можно выделить ряд свойств, которыми должна обладать трикотажная текстильная основа, а именно, структура полотна должна быть с пресовыми петлями или иметь удлиненные протяжки и обладать следующими свойствами:

1) физико-механические свойства:

- предел прочности при разрыве должен быть не менее 10,0 МПа;
- разрывная нагрузка должна варьироваться от 100Н до 1000Н в продольном и поперечном направлении;
- относительное удлинение при растяжении должно состав-

лять до 23% для внутреннего способа формования заготовок верха обуви и до 45% для обтяжно-затяжного способа формования;

2) устойчивость к многократному изгибу в сухом состоянии должна быть не менее 100000 циклов и в мокром состоянии – не менее 20000 циклов;

3) сопротивление истиранию должно быть не менее 10000 циклов;

4) паропроницаемость должна быть не менее 2,5 мг/см²ч;

5) паропоглощение должно быть не менее 8,0 мг/см²;

6) гигроскопичность должна быть не менее 6%;

8) формоустойчивость.

Принципиальная схема получения искусственной кожи состоит в подготовке исходных компонентов (полимера, текстильной основы, специальных добавок), подготовки текстильной основы, изготовления полимерной композиции для покрытия, нанесения полимерного покрытия и отделки готового материала.

Подготовка трикотажной основы состоит в промазке полотна адгезионной пастой. Нанесение грунта необходимо для улучшения адгезии полимерного покрытия с материалов и уменьшением его проникновения в структуру трикотажа. Такая промазка исключает закручивание краев трикотажа, связанное с тем, что нить, изогнутая в петлю, вследствие внутренних напряжений внутренней напряжений стремится выпрямиться с краев полотна, и это усилие, передаваясь от одной петли к другой, приводит к загибанию (закручиванию) краев. Обработку краев проводят раствором карбоксиметилцеллюлозы, ПВХ в этилацетате или пастой, полученной на основе эмульсионного ПВХ. Желирование адгезионной пасты происходит в термокамере при температуре 170–190°C. После охлаждения трикотажного полотна с обработанными кромками и нанесенным адгезионным слоем сматывается в рулон и в таком виде подается на операцию дублирование с полимерным покрытием.

Общие принципы нанесения полимерных покрытий из различных композиций заключается в их равномерном распределении и фиксации на поверхности текстильной основы. Нанесение полимерного покрытия осуществлялось переносным способом, т.к. при данном способе текстильная основа практически не испытывает продольного растяжения, что позволяет широко использовать в качестве основы текстильные материалы с более рыхлой, подвижной структурой переплетения нитей, например, трикотаж. Для реализации данного метода применялся экспериментальный экструдер шнекового типа (ЭШП-45) с механизмом прокатки, изготовленный в УО «ВГТУ». Данный экструдер позволяет совместить процессы термопластикации смеси с формо-

образованием. Используемый экструдер имеет четыре зоны нагрева: I – питания (загрузки); II – сжатия и плавления гранул (пластикация); III – гомогенизация расплава; IV – фильтрация и дозирования.

Технологические режимы получения полимерного покрытия методом прокатки:

- температура по зонам нагрева: I зона – 30–50°C, II зона – 55–65°C, III зона – 70–100°C, IV зона – 70–100°C;

- диапазон скорости вращения шнека 90–120 об/мин;

- давление на валках 70 кг/см².

В последующем пластифицированный и гомогенизированный материал попадает в межвалковый зазор гладильных валков, где дублируется с текстильной основой и формируется окончательно.

После нанесения полимерного покрытия полученные образцы можно подвергнуть дополнительной обработке, например, покрытию лаком для повышения водостойкости, тиснению для имитации мерей натуральной кожи, окрашиванию и другое.

Создание ИК, адаптированной к условиям эксплуатации обуви, является важным направлением для обувной промышленности. С использованием современных полимерных материалов, варьированием структурных характеристик текстильных основ ИК, а также покрытий ИК, позволит задавать необходимые свойства материалам в широком диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Synthetic Leather Market Size, Share & Trends Analysis Report By Type (PU, PVC, Bio-based), By Application (Footwear, Clothing, Furnishing, Automotive, Wallets, Bags & Purses), By Region, And Segment Forecasts, 2022 - 2030 [Электронный ресурс]: Grand View Research. – Режим доступа: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/synthetic-leather-market> (дата доступа 05.12.2024 г.).

2. Обзор рынка синтетической кожи (искусственная кожа) и темпы роста [Электронный ресурс]: Exactitude Consultancy. – Режим доступа: <https://exactitudeconsultancy.com/ru/reports/27697/synthetic-leather-artificial-leather-market/#report-outlook> (дата доступа 05.12.2024 г.)

3. Деформационные свойства обувных искусственных кож / В. Д. Борозна, А. П. Дмитриев, А. Н. Буркин. – Витебск: ВГТУ, 2021. – 254 с.

4. Андрианова Г. П. Искусственные кожи – что это такое? Искусственные кожи – типы, строения, свойства и применение // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 9. – С. 52–58.

Т. Г. Шутова, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.,
К. С. Ливонович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.
(ИХНМ НАН Беларуси, г. Минск);
А. С. Мурашко (БГУ, г. Минск)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФУМАРАТА АЛЮМИНИЯ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это гибридные кристаллические материалы, структуру которых обычно представляют в виде одно-, двух- или трехмерной решетки, в узлах которой находятся оксокластеры металла, координированные между собой полидентантными органическими молекулами – линкерами. Благодаря микропористой структуре с размером пор в несколько нанометров, МОКП обладают высокой удельной площадью поверхности (до $1000\text{--}10000\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$), низкой плотностью (до $0,12\text{--}0,38\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), высокой адсорбционной способностью (до $1,4\text{ г г}^{-1}$) и селективностью к определенным химическим веществам. Высокая пористость и наличие упорядоченной системы пор и каналов создают условия для инкапсулирования небольших «гостевых» молекул во внутрикристаллическое пространство.

Гранулирование порошков МОКП с использованием синтетических и природных полимеров существенно улучшает механические свойства материалов [1–3], а из суспензии МОКП в матрице органического полимера могут быть сформированы тонкие слои на подложках со сложной геометрией, пригодные для многократного использования без ухудшения их сорбирующих свойств. Однако, не только содержание МОКП, но и свойства органической полимерной матрицы, а также выбранный способ получения композита может существенно влиять на свойства полученного материала.

Целью работы была сравнительная оценка влагопоглощающих свойств композитов фумарат алюминия / полимер (Al-fum/P) с различной массовой долей Al-fum ($\omega_{\text{Al-fum}}$), полученных двумя способами: 1) испарением на воздухе растворителя из суспензии МОКП, содержащей полимер в заданном соотношении, и 2) десольвацией ацетоном суспензии МОКП в водном растворе поливинилового спирта (PVA) различной концентрации. Полученные по первому способу композиты сформированы преимущественно в виде тонких пленок, а во втором случае в виде цилиндров, диаметр которых соответствовал диаметру пробирки.

Фумарат алюминия Al-fum синтезирован согласно [4]. Навеску порошка диспергировали в 2 или 4% растворе полимера: поливинилового спирта (PVA, 16/1) – в воде, поли(4-винилпиридин)а (PVPr, M_w 60000 г/моль) и поли(4-винилфенол)а (PVPh, M_w = 25000 г/моль) – в этиловом спирте, ацетата целлюлозы (CA, M_n = 30000 г/моль) – в тетрагидрофуране, нитроцеллюлозы (CN) – в смеси этанола и диэтилового эфира).

Содержание воды (W) в образцах Al-fum, композитов и исходных полимеров измеряли после их выдерживания при заданной относительной влажности (RH) и температуре в течение 12 ч в герметично закрытой ячейке, на дно которой помещались дистиллированная вода, насыщенный раствор NaCl или сухой KOH. Температуру и влажность внутри ячейки определяли при помощи термогигрометра ТКА-ПКМ(20), Россия непосредственно перед каждой серией измерений. Затем навеску образца (не менее 50 мг) помещали на чашку весов анализатора влажности Radwag MAX 50, Польша, которая автоматически нагревалась до температуры 100°C.

Адсорбция водяного пара композитами на основе фумарата алюминия зависит от относительной влажности и увеличивается с ростом RH (рисунок 1), что согласуется с данными [5]. Выраженный эффект капиллярной конденсации в порах МОКП при высокой влажности (RH=80–90%), приводящий к аномально высоким значениям W, характерен только для композитов с ω_{Al-fum} = 90% мас. С уменьшением массовой доли МОКП в композите уменьшается адсорбционная способность композита по водяному пару.

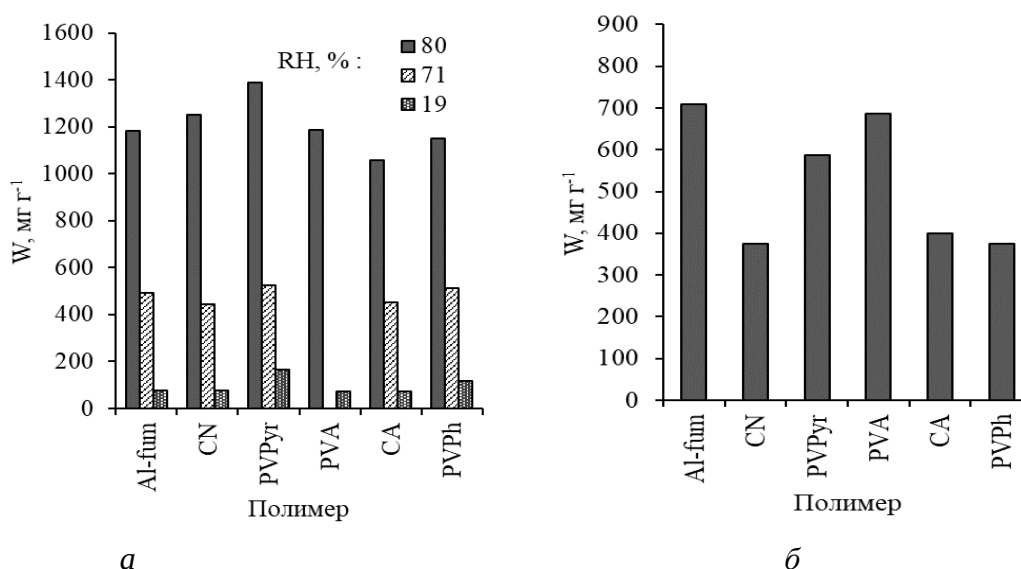


Рисунок 1 – Поглощение водяного пара композитами Al-fum/P с различной массовой долей ω_{Al-fum} : а) 90% (25°C, при трех RH); б) 50%, 20°C, RH = 90%)

Расчет на основе экспериментальных значений W для порошка Al-fum и исходных полимеров показывает, что влагопоглощение большинства композитов является аддитивной величиной, за исключением композитов с PVРуг и PVPh, для которых экспериментальные величины больше расчетных на 46 и 19% соответственно. Возможной причиной может быть увеличением удельной поверхности и пористости композита по сравнению с исходным МОКП [5].

При десольвации ацетоном только для композитов Al-fum/PVA с $\omega_{\text{Al-fum}} = 80\%$ не обнаружено расслоения на полупрозрачную полимерную часть и белый пористый осадок, преимущественно содержащий МОКП. Это позволяет предположить, что существует диапазон концентраций Al-fum и PVP, в котором из-за большой вязкости смесей не происходит расслоения композита.

Поглощение водяного пара композитами, полученными десольвацией суспензий Al-fum в растворах PVA, не превышает 230 мг г^{-1} при влажности более 80%, что в 5 раз меньше, чем адсорбция пара композитами, полученными ранее. Наиболее высокие значения влагопоглощения были достигнуты для композитов, полученных из раствора PVA с концентрацией полимера 15%мас. Дополнительное измельчение композитов, полученных десольвацией, увеличивает адсорбцию водяного пара композитами в 2-3 раза, что позволяет предположить формирование плотного слоя PVA, препятствующего проникновению молекул воды в поры Al-fum.

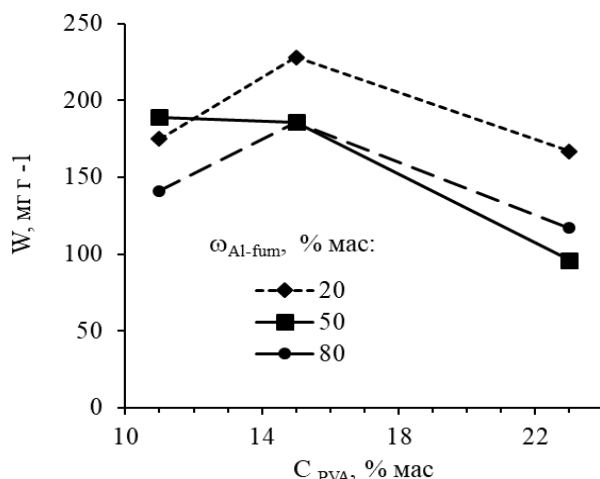


**Рисунок 2 – Влияние массовой доли ПВС в растворе на поглощение водяного пара композитами Al-fum/PVA.
 $T = 23,8^\circ\text{C}$. RH = 81%**

Таким образом, получены новые композиты на основе МОКП Al-fum и изучено влияние полимерного связующего и способа полу-

чения на адсорбцию водяного пара композитами. Полученные результаты будут полезны при выборе составов для формирования на основе фумарата алюминия и других МОКП пленочных и гранулированных адсорбирующих водяной пар композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Air-Con Metal–Organic Frameworks in Binder Composites for Water Adsorption Heat Transformation Systems / S. Gökpinar [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2019. – V. 58. – P. 21493–21503.
2. Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable monoliths with poly(vinyl alcohol) by phase separation technique / E. Hastürk [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2019. – V. 280. – P. 277–287.
3. Forming MOFs into Spheres by Use of Molecular Gastronomy Methods / A. I. Spjelkavik [et al.] // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – P. 1–7.
4. Leung E., Miller U., Trukhan N., Mattenheimer H., Cox G., Blei S. Process for preparing porous metal-organic frameworks based on aluminum fumarate. Pat. US 20120082864A1/ Publ. date 05.04.2012
5. Metal organic framework/ polyelectrolyte composites for water vapor sorption applications / T. Shutava [et al.] // Dalton Trans. – 2022 – V. 51. – P. 7053–7067.

УДК.547.458.81

Р. С. Сайфутдинов, д-р техн. наук, проф.,
У. Д. Мухитдинов, канд. техн. наук, доц.
(ТХТИ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Введение. Хлопковое волокно по своей природе имеет извитость, поэтому, они в сухом и мокром состояниях быстро собираются в комочки и узелки, образуя жгутики и верёвки, а также обволакиваются сорными примесями и делаются труднодоступными к очистке [1].

Реакционная способность хлопковой целлюлозы при химической переработке значительно ниже, чем у других видов целлюлозы, поскольку ее структура состоит из кристаллических и аморфных участков. Химические реагенты легко реагируют с функциональными группами в аморфном участке, однако эти реагенты трудно проникают в кристаллические участки. В результате часть целлюлозы вступает в химические реакции, а другая не вступает. Это приводит к остановке технологической линии из-за затруднения в проходе через

фильтр полученного продукта (эфир целлюлозы) [2–3].

Изучение научно-технической литературы в области повышения реакционной способности хлопковой целлюлозы позволило выявить ряд работ, направленных на решение этой проблемы. К примеру, предложен метод, суть которого заключается в следующем: набухшую в воде целлюлозу замораживают при температуре от -15 до -20°C с последующим размораживанием, что в итоге приводит к уменьшению кристаллических участков в структуре. Путем обработки хлопковой целлюлозы азот содержащими веществами, а также путем частичной этерификации хлопковой целлюлозы достигнуто некоторое увеличение расстояния между макромолекулами целлюлозы [4–6].

В процессе кислородно-щелочной варки, как и при других способах варки, наряду с рафинированием натуральной целлюлозы происходят ее структурные изменения. При выборе оптимального режима необходимо изучить изменения макро- и микроструктуры целлюлозного волокна в зависимости от условий приготовления [7].

Методы и материалы. В работе использовались физико-химические методы определения показателей качества получаемой при различных условиях хлопковой целлюлозы.

Характеристики ацетилирования хлопковой целлюлозы определяли методом предложенном французской фирмой Спейшен, которое определяется путем произведения вязкости на фильтруемость и деленное на 1000.

Полученные образцы целлюлозы перерабатывались на триацетаты, где изучалась кинетика ацетелирования.

Изучение изменения кристаллических и аморфных участков хлопковой целлюлозы после обработки электрическими зарядами осуществляли путем идентификации образцов на основе дифрактограмм, которые снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером.

Результаты и обсуждение. Мы провели исследования по активации хлопковой целлюлозы электрическим зарядом, чтобы уменьшить кристаллические площади, которые способствовали снижению реакционной способности хлопковой целлюлозы.

Для исследования были подготовлены образцы хлопковой целлюлозы без контроля активации (1), с обработкой водой (2) и обработкой электролитом (3). В качестве электролита был выбран раствор карбонатной соли аммония.

Визуальная информация о структурных изменениях в хлопковой целлюлозе после обработки электрическим зарядом в исследуемых образцах предоставлена с помощью рентгеноструктурного анализа.

Структурные изменения в образцах целлюлозы, а также опреде-

ление степени кристалличности /СК/ целлюлозы были изучены наиболее распространенным рентгеновским методом, который основан на сравнении интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в кристаллической и аморфной областях.

По результатам исследований установлено, что максимальный СК хлопковой целлюлозы наблюдается в контрольной пробе. В то же время при обработке электрическим зарядом без электролита и с электролитом наблюдается частичное разрушение межмолекулярных водородных связей. По данным дифрактограммного анализа (рисунки 1–3), можно оценить степень кристалличности полученных образцов по сравнению с эталонной и исходной микрокристаллической целлюлозой (образцы 1–3).

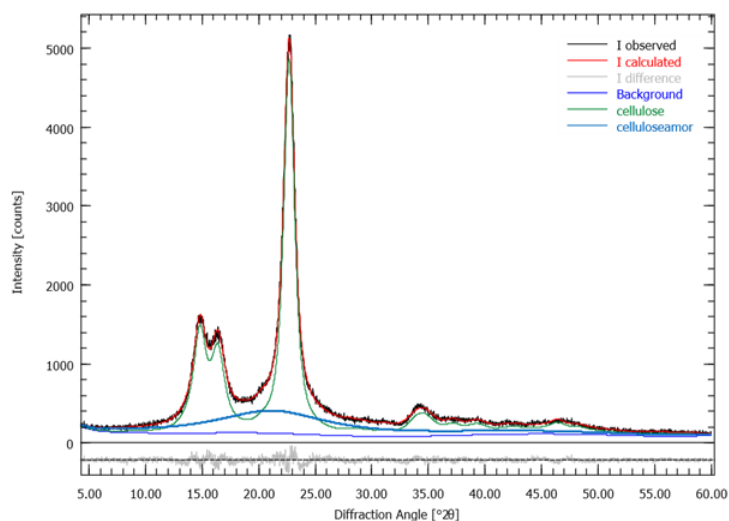


Рисунок 1 – Дифрактограмма образца 1

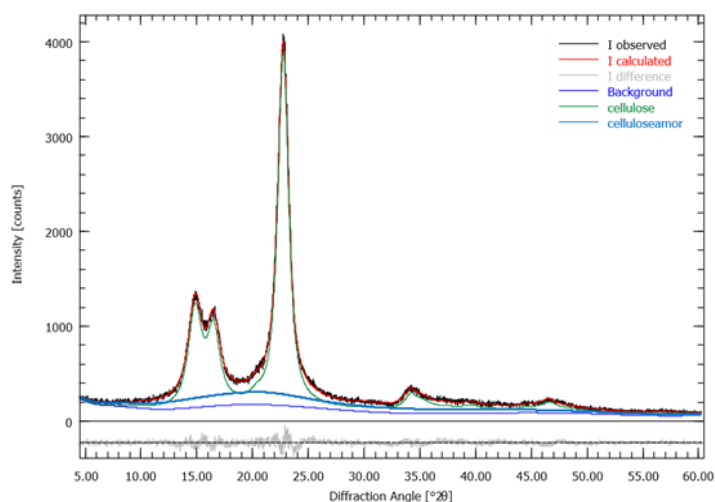


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца 2

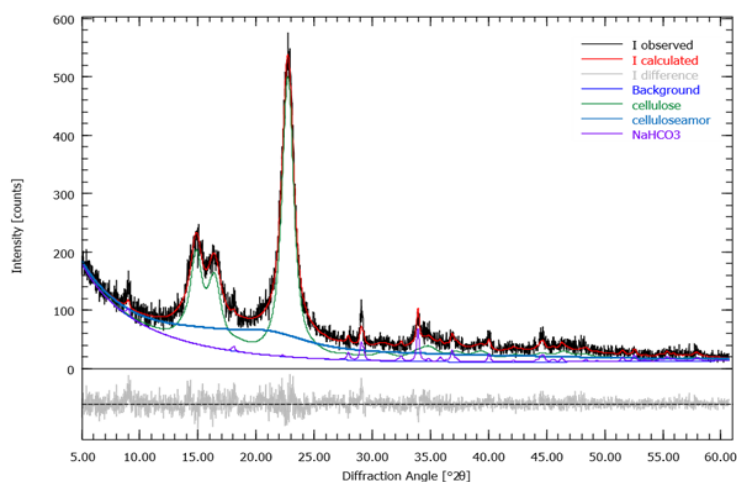


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца 3

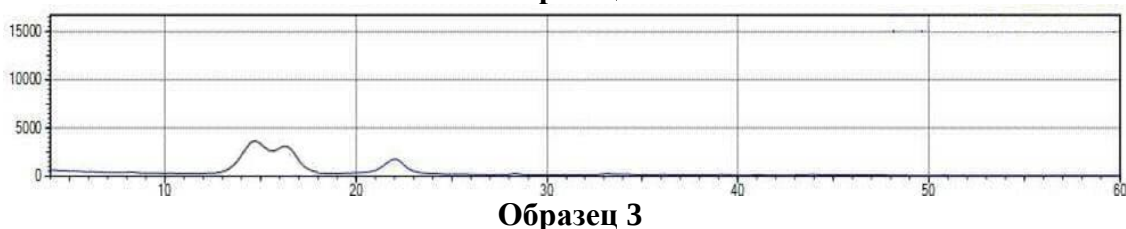
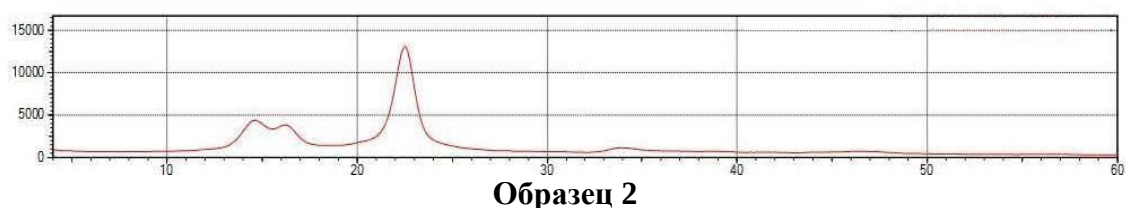
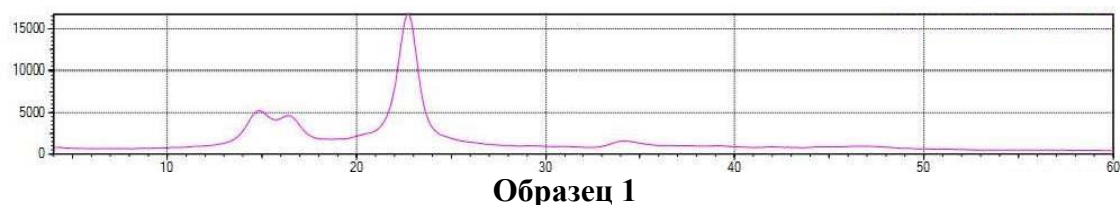
Поскольку аморфизация или уменьшение размера кристаллитов приводят к расширению пиков дифрактограмм, то проведение интегрирования наиболее интенсивных пиков кристаллической целлюлозы и суммирования интегралов пиков, с учетом фона и аморфных пиков, даёт возможность вычислить индекс кристалличности целлюлозы на основании данных рентгеновских дифрактограмм (таблица).

Таблица – Данные расчета кристалличности образцов целлюлозы на основании рентгенофазового анализа

Образцы	Интегралы 4-х кристаллических пиков целлюлозы	Сумма интегралов кристаллических пиков целлюлозы	Интеграл рентгеновской дифрактограммы (кристаллические, аморфные пики и фон)	Индекс кристалличности целлюлозы (сумма интегралов кристаллических пиков целлюлозы/интеграл рентгеновской дифрактограммы)*100
Образец 1	56.78942	282.47305	423.34631	66.72
Образец 2	54.52621	268.3713	410.37879	65.40
Образец 3	67.56028	303.29433	668.62411	45.36

Кроме того, появление в рентгенограмме образца 3 пиков Тринарий карбонат (гидрокарбонат)*2Н₂О в виде отдельных кристаллических пиков с достаточной для вычисления интенсивностью позволяет заключить, что в образце присутствует некоторое количество примеси гидрокарбоната. Учитывая чувствительность метода рентгенофазового анализа и проведя количественный анализ дифрактограммы образца 3, мы нашли в нем наличие 4.79% гидрокарбоната. При этом для образца 3 наблюдается аномальное снижение индекса кристалличности, несмотря на то, что наличие 5% примеси приводит к появлению дополнительных пиков кристаллической природы. Применение метода ритвел-

да для анализа дифрактограммы образца 2, используя метод наименьших квадратов для уточнения и приближения теоретической линии всего профиля дифрактограммы к её экспериментальному профилю, позволяет проанализировать кристаллическую структуру и получить надежные результаты при перекрывании отражений от кристаллических фаз микрокристаллической целлюлозы и гидрокарбоната.



Образец 1 – контрольная хлопковая целлюлоза; образец 2 – влажная хлопковая целлюлоза; образец 3 – Хлопковая целлюлоза, увлажненная в электролите.

Рисунок 4 – Структуры хлопковой целлюлозы по данным рентген анализа

Идентификацию образцов проводили на основе дифрактограмм, которую снимали на аппарате XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение (β -фильтр, Ni, 1.54178 режим тока и напряжения трубки 30 mA, 30 kV) и постоянную скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0,02 град. ($\omega/2\theta$ -сцепление), а угол сканирования изменялся от 4 до 80° (рисунок 4).

Таким образом, можно сделать вывод, что при обработке целлюлозы электрическим импульсом (образец 2), структура целлюлозы практически не изменяется, т.е. не происходит аморфизация целлюлозы и она схожа с контрольным образцом (образец 1).

После химической обработки солью гидрокарбоната с последующим электрическим импульсом целлюлоза аморфизируется и пик в области 220 исчезает, что свидетельствует о полном исчезновении кристаллических участков целлюлозы (образец 3).

Вывод. Предложен способ повышения реакционной способности хлопковой целлюлозы, в результате которого показатели каче-

ства получаемый продуктов улучшаются путем обработки электрическим зарядом. Определена зависимость реакционной способности целлюлозы от напряжения, количества импульсов и емкости конденсатора. Оптимальные параметры были определены экспериментально: напряжение разряда 11–13 кВ, число импульсов 22–24 и емкость конденсатора 0,6 мкФ соответственно. Согласно результатам исследований, наивысший показатель качества ацетатных пленок и волокон наблюдался для триацетата целлюлозы, полученной на основе хлопковой целлюлозы, увлажненной электролитом и обработанной электрическим зарядом в оптимальном режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миркамилов Т. М. Технология хлопковой целлюлозы. – Ташкент: Монография, Фан, 1996. – 272 с.
2. Сайфутдинов Р. С. Разработка химической технологии использования отходов хлопководства для производства древесностружечных плит и целлюлозы: Автореферат д-р техн. наук. – Ташкент, 1998. – 49 с.
3. Sayfutdinov R. S., Muxitdinov U. D., Eshpulatov N. M. // Technical science and innovation. – 2020. – №1. – С. 35–42.
4. Примкулов М. Т., Исмоилов С. Н., Умарова В. К. // Бугдой сомони, шоли ва ғўза пояларидаан целлюлоза олиш ва уларнинг структурасини сувда бўкиши усули орқали ўрганиш. // Композицион материаллар. – 2015. – №1. – С. 62–64.
5. Sayfutdinov R. S., Muxitdinov U. D., Eshpulatov N. M. // Increasing reactivity cotton cellulose intended for acetylation // International Journal of Research. – 2020. – P. 854–860.
6. Sayfutdinov R. S., Muxitdinov U. D., Eshpulatov N. M. // Increasing reactivity of cotton celluloses for chemical processing // Construction Mechanics, Hydraulics and Water Resources Engineering (CON-MECHYDRO-2020). – P. 56–62.
7. Sayfutdinov R. S., Muxitdinov U. D. // Obtaining Paper Based On Cellulose From Low Grades of Lint In Combination with Waste // AIP INTERNATIONAL CONFERENCE ICPPMS. – 2022. – Scopus & Web of Science. – P. 50–51.

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИТОЗАНА ПРИ ПЕРИОДАТНОМ ОКИСЛЕНИИ

Полисахариды благодаря высокой доступности, не токсичности и биосовместимости с организмом остаются предпочтительными для применения в роли полимер-носителей лекарственных средств. Однако, большинство полисахаридов считаются инертными и для химического взаимодействия с биологически активными веществами, должны быть предварительно функционализированы. Простым и довольно часто применяемым методом включения реакционно-способных функциональных групп в мономерные единицы полисахаридов, считается периодатное окисление. Получаемые в результате периодатного окисления диальдегидполисахариды (ДАП) отличаются высокой реакционной-способностью и довольно часто используются для модификации биологически активных веществ, содержащих в структуре гидроксильные, альдегидные и аминогруппы.

К настоящему времени подробно исследованы закономерности синтеза и физико-химические свойства ДАП на примере нейтральных и кислотных полисахаридов. При этом следует учитывать тот факт, что изменения молекулярно-массовых и структурных характеристик хитозана в процессе периодатного окисления хитозана остается подробно не изученным. В связи с этим нами была поставлена задача получение и исследование молекулярно-массовых характеристик диальдегидхитозана (ДАХ) с различным содержанием альдегидных групп.

В работе использовали хитозан со степенью деацетилирования $>80\%$, со средней молекулярной массой 23,0 кДа, характеристической вязкостью $[\eta]$ 4,8 дл/г, NaIO_4 (ТУ 6-09-02-54-74), CH_3COONa и CH_3COOH квалификации «х.ч.».

Периодатное окисление хитозана проводили следующим образом: в склянку из темного стекла емкостью 500 мл помещали 3 г хитозана (высушенного до постоянного веса), приливали 150 мл ацетатного буфера с рН 3,7 и оставляли перемешиваться до полного растворения полисахарида. Далее добавляли свежеприготовленный 0,25 М раствор NaIO_4 при молярном соотношении хитозан: IO_4^- =1:1. Окисление хитозана проводили при $t=25^\circ\text{C}$ в течение 1–10 ч. Реакцию завершали добавлением 25–30 мл этиленгликоля. Затем реакционную смесь диализовали против дистиллированной воды в течение 2 суток, используя диализные мешки с

пределом пропускания по белку 3500 Да. Конечные продукты, выделенные сублимационной сушкой, анализировали на содержание альдегидных групп методом йодометрического титрования.

Характеристическую вязкость полученных образцов ДАХ с различной степенью окисления определяли с помощью вискозиметра Уббелюде ($d=0,34$) в ацетатном буферном растворе при 25°C. Молекулярную массу всех ДАХ рассчитывали по следующей формуле: $[\eta]=1,38 \times 10^{-4} M^{0,85}$. Размер частиц хитозана и образцов ДАХ изучали на анализаторе «Litesizer 100» (Anton Paar Company, Австрия).

Результаты полученных экспериментальных данных приведены в таблице.

Таблица – Влияние времени периодатного окисления на содержание альдегидных групп, молекулярные характеристики и выход продуктов реакции

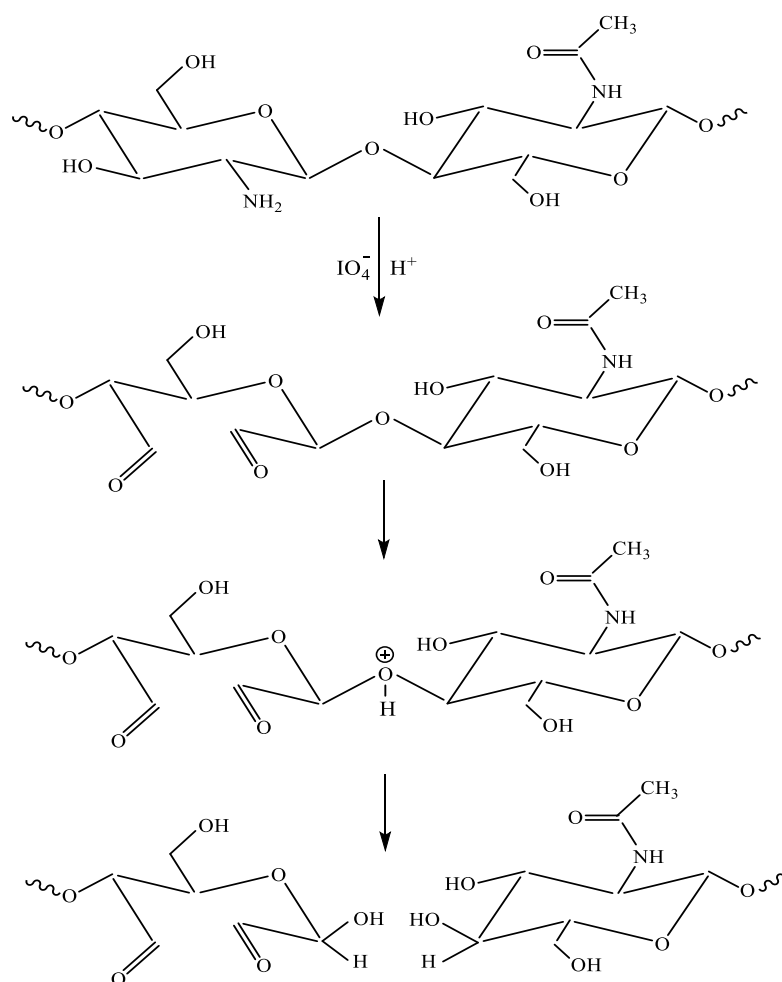
Продолжительность окисления хитозана, час	Степень окисления ДАХ, моль%	$[\eta]$, дл/г	$M \times 10^{-4}$, кДа
1	15	4,5	21,8
2	23	4,1	20,5
3	28	3,2	16,0
5	33	2,5	11,2
8	38	2,1	8,5
10	42	1,8	6,4

В ходе проведенного исследования было установлено, что степень окисления ДАХ напрямую коррелирует с продолжительностью времени реакции. Данные представленные в таблице показывают, что в процессе периодатного окисления хитозана протекает деструкция исходной макромолекулярной цепи, снижается молекулярная масса (от 23,0 до 6,4 кДа) и вязкость продуктов реакции (от 4,8 до 1,8 дл/г). Из представленных данных можно также увидеть, что интенсивность снижения молекулярной массы хитозана состоит из двух этапов: первый характеризует незначительное снижение средней молекулярной массы хитозана (от 23,0 до 20,5 кДа) в течение первых 2 часов, второй – более резкое падение величины молекулярной массы ДАХ. Это говорит о том, что с увеличением количества альдегидных групп снижается устойчивость ДАХ в кислой среде.

Расщепления макромолекул хитозана в процессе окисления было также подтверждено путем изучения гидродинамических размеров частиц ДАХ. Полученные данные показали, что гидродинамический диаметр хитозана находится в пределах 1100-6000 нм и отличается унимодальным состоянием численного распределения частиц. Это

можно пояснить как следствие агрегации частиц за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей. В отличие от хитозана гидродинамический диаметр частиц ДАХ оказался намного меньше и носил более разбросанный характер. При этом с увеличением степени окисления ДАХ распределению частиц было свойственен би- и полимодальный характер, который можно объяснить не только снижением количества гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей, но и протеканием деструкции макромолекул хитозана в процессе химического окисления.

Обобщая полученные данные, полную схему периодатного окисления хитозана и протекание деструкции макромолекулярной цепи можно представить следующим образом:



Таким образом, нами были получены образцы ДАХ с различным содержанием альдегидных групп. Доказано, что в процессе окисления хитозана происходит гидролиз исходной макромолекулярной цепи, образуются образцы ДАХ с более низкими молекулярно-массовыми значениями.

Б. Ф. Мухиддинов, д-р хим. наук, проф.,
О. И. Исроилов, докторант
(НГГТУ, г. Навои, Республика Узбекистан);
Ш. Д. Ширинов, канд. техн. наук, доц.,
А. Т. Джалилов, академик
(ТНИИХТ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

КОМПОЗИТНЫЙ ГИДРОГЕЛЬ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

В данном исследовании изучен синтез гидрогелей, образованных в результате взаимодействия катионов хрома и карбоксиметилцеллюлозы при различных концентрациях. Используя безопасные связывающие вещества, такие как акриламид и полиакриламид, были получены гидрогели с различной концентрацией полимеров с применением относительно простого и экономически эффективного метода. Физико-механические и химические свойства этих гидрогелей были исследованы и проанализированы.

Выбор типа полимера для синтеза гидрогелей оказывает значительное влияние на их свойства, такие как гидрофильность, биологическая разлагаемость, прочность, устойчивость, поглощение и адсорбция. В сельском хозяйстве активно используются как синтетические, так и натуральные полимеры. Природные полимеры и акриловые мономеры были выбраны в качестве основного сырья для создания высокоэффективных гидрогелей. В настоящее время растущие экологические проблемы способствовали увеличению интереса к натуральным полимерам, и поэтому такие полимеры, как полисахариды, используются для замены синтетических полимеров или их комбинации с ними [1].

В данном исследовании в качестве объектов использовались карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), нитрат хрома (III), акриламид и полиакриламид. Для работы были подготовлены гидрогели на основе различных концентраций КМЦ, нитрата хрома (III), акриламида и полиакриламида. Реакция проводилась в условиях ледяной воды и при температуре 90°C [2].

Связывание ионов Cr^{3+} с водным раствором карбоксиметилцеллюлозы позволяет получить гидрогель с высокой способностью к удержанию воды и улучшенной механической прочностью. В молекулярной структуре КМЦ функциональные группы, такие как карбоксильные и гидроксильные, играют важную роль в формировании

трехмерной сетчатой структуры полимера. В этом процессе КМЦ связывается с двух- или трехвалентными металлоионами через электростатические взаимодействия [1]. На рисунке 1 изображена структура взаимосвязи между КМЦ, Cr^{3+} и полиакриламидом.

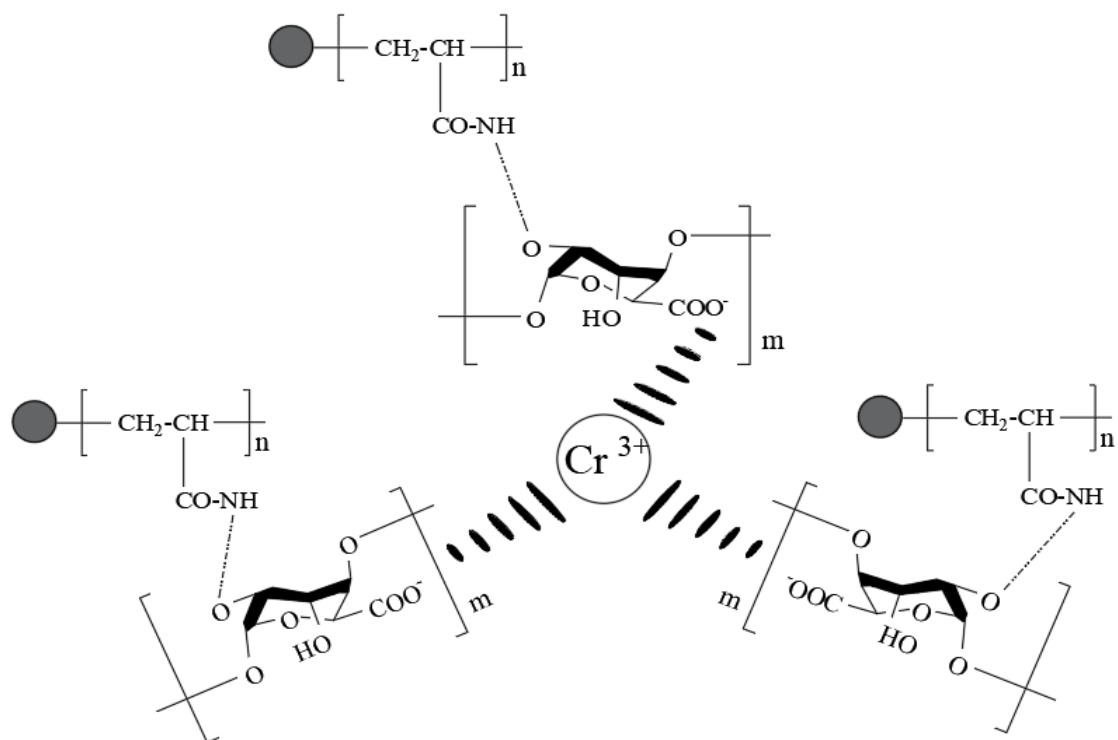


Рисунок 1 – Структура гидрогеля, синтезированного с использованием Cr^{3+} и полиакриламида на основе КМЦ

Исследовано влияние концентрации персульфата аммония (ПСА), используемого в качестве инициатора, на водоудерживающую способность гидрогеля. При увеличении концентрации инициатора более 0,4% наблюдалось улучшение способности гидрогеля к водоудержанию. Однако добавление более 2,5% инициатора приводит к снижению водоудерживающей способности гидрогеля, которое обусловлено образованием гомополимера акриламида [3].

Гидрогели, синтезированные на основе КМЦ с хромовым нитратом в качестве связующего, достигли максимальной водоудерживающей способности при добавлении 0,1% хромового нитрата и 2,5% персульфата аммония в качестве инициатора, что позволило им поглощать до 800 г воды на 1 г вещества. Установлено, что способность гидрогелей к водоудержанию зависит от концентрации связующего и инициатора. Исследованы композитные гидрогели, полученные из карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и ионов Cr^{3+} в различных концентрациях.

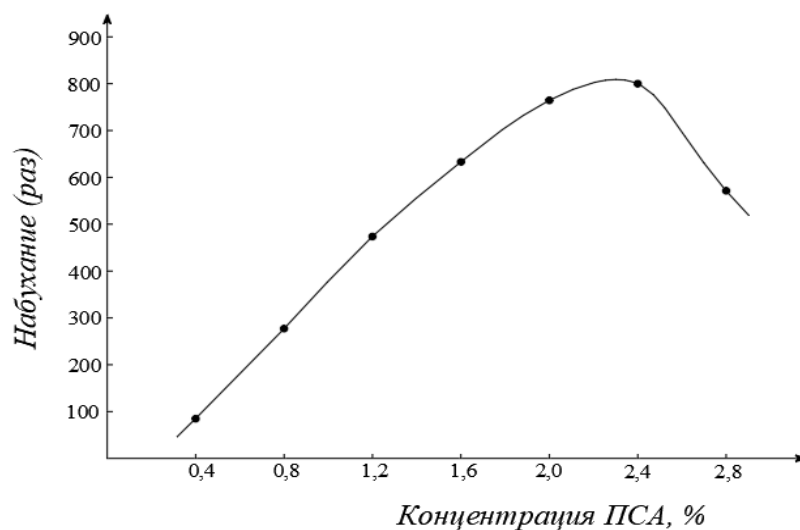


Рисунок 2 – Влияние концентрации персульфата аммония на водоудерживающую способность гидрогеля

Гидрогели на основе КМЦ выделяются своей нетоксичностью, биологической разлагаемостью, гидрофильностью и экономичностью. Эти свойства делают их удобными для применения в различных областях, таких как сельское, водное хозяйство и обезвоживание в промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Prabhpreet Kaur; Ruchi Agrawal; Hydrogels in Agriculture: Prospects and Challenges ; April 2023 Journal of Polymers and the Environment 31(9). – Р. 1–18. – DOI:10.1007/s10924-023-02859-1.
2. Исроилов О. И., Мухиддинов Б. Ф., Джалилов А. Т., Широных Ш. Д., Исроилова Г. А. Синтез и исследование свойств экологически чистого универсального супер абсорбирующего гидрогеля. *Universum: технические науки : электрон. научн. 2024.* – <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/18322>.
3. Superabsorbent Polymer Hydrogels for Sustainable Agriculture: A Review. Yusuff Oladosu, Mohd Y. Rafii, Fatai Arolu, Samuel Chibuike, Monsuru Adekunle <https://doi.org/10.3390/horticulturae8070605>. Institute of Tropical Agriculture and Food Security, Universiti Putra Malaysia (UPM), Serdang 43400, Malaysia. 5 July 2022
4. Исроилов О. И., Мухиддинов Б. Ф., Джалилов А. Т., Широных Ш. Д., Исроилова Г. А. ИК-спектроскопические и термогравиметрические исследования гидрогелей, синтезированных на основе карбоксиметилцеллюлозы. *Universum: технические науки : электрон. научн. 2024.* DOI-10.32743/UniTech.2024.128.11.1876.

Ш. А. Рашидов, докторант,
Э. А. Эгамбердиев, д-р техн. наук, проф.,
С. М. Турабджанов, д-р техн. наук, академик, ректор
(ТГТУ им. И. Каримова, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

Введение. Целлюлоза является самым широко используемым сырьем во всех отраслях промышленности. Учитывая этот факт можно сделать вывод что наночастицы целлюлозы имеет более обширность по применению в различных производствах и самым актуальным предметом для научных исследований, поскольку свойства наноцеллюлозы бывают разными смотря какими методами и каким сырьем целлюлозы были получены [1].

Методы и материалы. Для начала коротко о методе выбранной нами для получения наноцеллюлозы. Этот метод представляет собой объединения элементов механических и химических методов. Такой подход часто оказывается более эффективным, чем использование исключительно одного метода. При комбинированном методе получении наноцеллюлозы мы получаем улучшение дисперсии, повышение эффективности, контроль над свойствами.

Улучшение дисперсии: химическая предварительная обработка облегчает механическое расщепление волокон, улучшая дисперсию нанопибрилл.

Повышение эффективности: комбинирование методов позволяет снизить энергозатраты и время процесса.

Контроль над свойствами: Путем варьирования условий предварительной обработки и механического воздействия можно получить наноцеллюлозу с различной морфологией и функциональностью [2].

Нами было выбрано целлюлозы, полученные несколькими путями от *Miscanthus* и *Broussonetia papyrifera* для проведения экспериментов комбинированного метода получения наноцеллюлозы. Так как наш эксперимент является сочетанием двух методов, мы для химической обработки нашего сырья выбрали реагентами мочевины, тиомочевину и гидроксида натрия.

Мочевина действует как: Растворитель: создаёт среду, в которой целлюлоза может растворяться, что облегчает последующую обработку и диспергирование; Модификатор: взаимодействует с целлюлозой, изменяя ее структуру и свойства.

Тиомочевина действует как: Синергист: усиливает действие мо-

чевины, способствуя более эффективному растворению целлюлозы; Модификатор: вносит дополнительные функциональные группы в структуру целлюлозы, что может улучшить ее свойства.

Гидроксид натрия действует как катализатор: ускоряет реакции растворения и модификации целлюлозы; регулятор pH: создаёт щелочную среду, необходимую для протекания многих химических реакций [3–4].

Экспериментальная часть. Точный механизм взаимодействия мочевины, тиомочевины и гидроксида натрия с целлюлозой зависит от конкретных условий процесса (температура, время, концентрация реагентов). Однако, в общем случае можно выделить следующие основные этапы:

1. Растворение целлюлозы: Мочевина и тиомочевина в присутствии гидроксида натрия образуют растворитель, в котором целлюлоза переходит в растворенное состояние.

2. Модификация целлюлозы: В растворе происходят различные химические реакции, в результате которых целлюлоза модифицируется: образуются новые химические связи, изменяется степень полимеризации.

3. Регенерация наноцеллюлозы: Из полученного раствора наноцеллюлозу можно регенерировать различными способами, например, путем добавления кислоты или путем диализа.

4. Механическая обработка: Регенерированную суспензию центрифугировали, затем подвергли ее в ультразвуковой обработке.

Результаты и выводы. Поскольку проведенные эксперименты были стартовыми, сначала мы решили по анализу определить какая целлюлоза дает адекватный результат. Поэтому получив суспензию наноцеллюлоз мы изучили их размер и сравнили их между собой. Это у нас образцы, полученные из целлюлозы *Miscanthus* №1, *Miscanthus* №2, *Miscanthus* №3, *Broussonetia papyrifera* №4 и целлюлоза из вторично обработанных материалов №5 (таблица 1).

Таблица 1 – Размеры образцов выявленные на аппарате «Brookhaven Instruments»

Образцы	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Размер частиц (нм)	88.46	95.05	99.86	92.65	97.60

Анализ результатов, представленных в таблице 1, показывает, что влажность всех трех исследованных образцов мискантуса не превышает 8,85%, что не противоречит литературным данным. Установлено, что мискантус богат целлюлозой. Максимальное количество целлюлозы (62,0%) обнаружено у *Miscanthus* «Gracillimus», минимальное у *Miscanthus* «Flamingo» (55,0%). *Miscanthus* «Gracillimus» содержит рекордное количество лигнина (18,0%), в китайском *Miscanthus* «Goldfeder» лигнина в 1,8 раза меньше (10%).

Результаты исследования химического состава цельного мискантуса представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты исследования химического состава мискантуса

Индикаторы	Компоненты трех видов растения Miscanthus		
	Miscanthus «Flamingo»	Miscanthus «Goldfeder»	Miscanthus «Gracillimus»
Индикатор влажности	8,00±0,55	8,55±0,52	8,85±0,50
Массовая доля золы, %	4,20±0,25	3,21±0,19	4,68±0,28
Массовая доля лигнина, %	12,00±0,72	10,00±0,6 5	18,00±1,08
Массовая доля целлюлозы, %	55,00±3,45	60,00±3,75	62,00±3,87

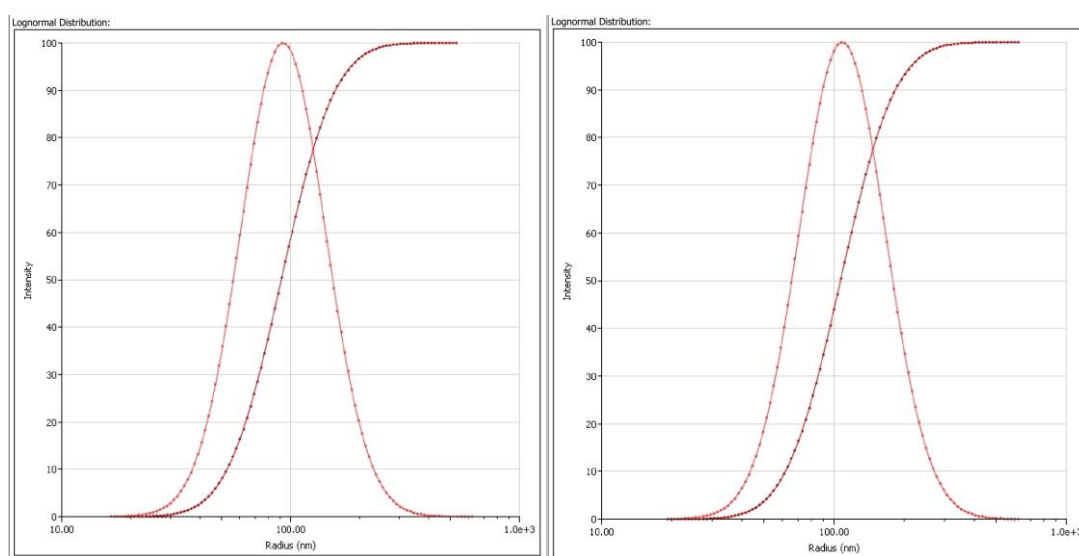


Рисунок – Образец № 1, Образец №2

Изучение анализа нанобрук дала нам следующие выводы: несмотря на то, что каждая целлюлоза была подвергнута одинаковым воздействиям химического и механического метода обработки, полученные продукты имели разные размеры и это дает нам факт того, что природа целлюлозы тоже играет большое значение. Отобранные для экспериментов из пяти образцов целлюлоз мы выбрали две из них для дальнейших экспериментов, которые дали хороших результатов для получения наноцеллюлозы (рисунок).

ЛИТЕРАТУРА

1. Aliev S.; Egamberdiev E.; Turabdjano S.; Rashidov S.; Juraev A. Role of fillers in the production of wood-polymer composites. E3S Web of Conferences, 2023, 434, 02030 DOI 10.1051/e3sconf/202343402030
2. Rashidov Sh. A., Egamberdiev E. A., Turabdjano S. M. «Studying the production of nanocelluloses» Technical science and innovation. – Vol. 2024. – Iss. 2, Article 1. – DOI: <https://doi.org/10.59048/2181-0400>

E-ISSN: 2181-1180.

3. Egamberdiev E., Ergashev Y., Turabdjanov S., Abdumavlyanova M., Makhkamov A., Rashidov Sh., Karimov Sh. Effect of chitosan on the surface properties of cellulose-based paper obtained from the flax plant. E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 371. – DOI:10.1051/e3sconf/202337101010.

4. Baltabaev R., Eshmukhamedov M., Abidov A., Rashidov S. Influence study of thermostabilizers on the properties of cellulose triacetates. E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 434. – DOI: 10.1051/e3sconf/202343401038.

УДК 66.097.3, 547.352.3

А. Икрамов, д-р техн. наук, проф.,
С. Дж. Холикова, канд. техн. наук, доц.,
К. Х. Нигматова, канд. техн. наук, доц.,
А. А. Хомиджонов, канд. техн. наук, доц.
(ТХТИ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА И АММИАКА

Во всем мире серьезное внимание уделяется экологическим проблемам. В настоящее время на АО Навоизот при нормальной мощности завода получается ежегодно 20400 т АА, от них примерно 7,6% составляет ежегодно кротоновый альдегид(КА). Лишь 45,6 т кротоновой фракции используется при получении производственного пара, а остальная часть направляется в сточные воды или сжигается. По данным ЦЛО АО Навоизот состав кротоновой фракции в среднем составляет (в скобках указаны усредненные значения, в об. %): ацетальдегид – 2,20–2,42 (2,26); диметилкетон – 10,30–10,82 (10,56); паральдегид – 13,10–13,80 (13,45); кротоновый альдегид – 67,50–68,20 (67,85); вода – 5,60–6,16 (5,88). Эти соединения представляют большой интерес как дешевые исходные реагенты для получения на их основе ценных химических продуктов, в том числе пиридиновых оснований (ПО).

В настоящее время из пиридина и его гомологов получены и применяются в сельском хозяйстве гербициды сплошного и избирательного действия, инсектициды, фунгициды и бактерициды [1].

Препараты типа нитропирин и 2-хлор-6-(трихлорметил)-пиридин являются стабилизаторами азотных удобрений в почве. На основе этих соединений также разработаны широко используемые лекарства – фтивазид, салюзид и метаид, применяемые при лечении туберкулезных заболеваний. Производные пиридина в определенной степени нашли применение и в качестве витаминов, мономеров и полимеров, присадок

к маслам, ингибиторов коррозии металлов, стабилизаторов суспензий, экстрагентов, красителей и аналитических реагентов.

Исходя из этого вначале систематически исследован аммонолиз КА, выделенного из отхода производства ацетальдегида (АА). Опыты проводили при температуре 280-480°C, соотношении КА и аммиака 1-1:-7. При этом в присутствии кадмий-кальций-фосфатного (ККФ) катализатора при 280°C, в основном, синтезируется 2-метил-5-этилпиридина (2-М-5-ЭП) и с дальнейшим увеличением температуры его выход симбатно уменьшается. Это, очевидно, обусловлено разложением КА. Действительно, увеличение температуры до 440°C приводит к повышению образования 2-метилпиридина (2-МП) и 4-метилпиридина (4-МП). При 440°C выходы 2-МП, 4-МП и 2-М-5-ЭП соответственно составляют 32,0; 15,4 и 12,6%.

Для конденсации КА с аммиаком в качестве контакта также был испытан кадмийхромалюминиевый (КХА) катализатор [4]. Установлено, что в данном процессе в интервале температур 320–375°C образование всех алкилпиридинов практически мало меняется (таблица 1). При дальнейшем увеличении температуры наблюдается снижение их выходов. Необходимо отметить, что при использовании КХА катализатора, в отличие от ККФ, в катализате содержится 4,5-17,6% 4-метил-3-этилпиридина (4-М-3-ЭП).

Таблица 1 – Влияние температуры на реакцию КА с аммиаком в присутствии КХА катализатора (соотношение КА и аммиака 1:2)

Температура, °C	Конверсия КА, %	Содержание в органической части катализата, %				
		2-МП	4-МП	2-М-5-ЭП	4-М-3-ЭП	другие соединения
320	86,0	29,1	21,0	21,8	4,5	14,0
350	67,6	25,2	22,4	22,8	3,5	26,1
375	66,1	19,6	21,4	23,0	4,6	31,4
400	89,3	22,7	25,7	18,5	10,1	24,0
425	89,4	24,1	21,7	11,6	17,0	25,0
450	90,4	19,3	14,0	10,2	11,3	45,2
475	91,0	3,5	7,6	7,6	11,1	70,2

Далее учитывая повышенную эффективность применения КХА катализатора по сравнению с ККФ подробно изучалась продолжительность его работы при различных температурах (таблица 2). С целью избежания новообразования и полимеризации по мере эксплуатации катализатора температуру поднимали с определенной скоростью от 320 до 450°C. Выяснено, что после 42 часовой работы КХА в результате увеличения смолообразования суммарный выход ПО начина-

ет снижаться. Исходя из этого после 52 часовой работы опыты прекращали и проводили регенерацию катализатора в токе паров воды при 450–500°C в течение 10 часов. После регенерации он, в основном, восстанавливал свою первоначальную активность.

Таблица 2 – Продолжительность непрерывной работы КХА катализатора в реакции КА с аммиаком (соотношение КА и аммиака 1 : 2)

Время работы катализатора, часы	Температура, °С	Конверсия КА, %	Содержание в каталитической части катализата, %				
			2-МП	4-МП	2-М-5-ЭП	4-М-3-ЭП	другие соединения
0–4	320	88,0	13,4	13,7	12,9	1,5	58,5
4–8	340	89,0	14,4	14,3	13,0	4,5	53,8
8–12	350	89,0	14,9	15,3	13,0	3,5	53,3
12–16	360–370	90,3	17,0	16,9	14,0	4,6	47,5
16–20	380	92,0	19,6	20,3	15,3	4,7	40,1
20–30	390	94,3	18,3	22,7	24,5	6,4	28,1
30–38	390–410	94,3	22,7	20,1	22,5	10,1	24,6
38–42	410–420	92,4	17,1	19,3	19,3	10,6	33,7
42–46	420–430	91,4	14,3	16,4	15,4	17,6	36,3
46–50	430–440	91,5	11,5	12,9	11,7	14,4	49,5
50–52	440–450	90,1	10,7	11,3	8,7	15,7	53,6
После регенерации катализатора							
0–6	335	87,0	11,0	13,2	6,1	-	67,7
6–12	345	89,0	13,0	14,0	8,3	3,5	61,2
12–20	360	93,0	16,0	19,5	14,5	4,6	43,4
20–26	370	94,1	22,0	21,0	23,0	10,0	24,0
26–36	370–380	93,6	19,7	22,0	22,5	12,5	23,3
36–42	390–400	94,0	15,4	17,0	14,3	14,5	38,8
42–52	410	90,0	7,5	9,5	5,4	14,0	63,6

Продолжая исследования конденсацию кротоновой фракции с аммиаком проводили в присутствии ЦХА катализатора. Это обусловлено тем, что при совместной реакции КА и АА с аммиаком образуются весьма ценные 2- и 4-МП, являющиеся незаменимыми исходными реагентами синтеза ряда пестицидов. Кроме того, в щелочной среде паральдегид разлагается на три моля АА. Содержащаяся в кротоновой фракции вода частично расходуется на образование АА из паральдегида, а также выполняет функцию разбавителя. Необходимо отметить, что состав кротоновой фракции, учитывая вышеизложенные превращения паральдегида в АА, практически совпадает со стехиометрическим соотношением реагирующих исходных веществ, т.е. соотношение КА и АА равно 1:1, а ведь именно этот факт и способствует синтезу 2- и 4-МП.

Вышеизложенное дает возможность осуществить технологию получения 2- и 4-МП на основе кротоновой фракции и аммиака. Опыты

проводили при температуре 300–380°C, соотношении кротоновой фракции и аммиака 1-1-:-7. С целью определения оптимальных условий синтеза ПО было выяснено влияние вышеперечисленных факторов на осуществленный процесс. Как видно из представленных результатов, образование 2- и 4-МП с увеличением температуры от 300 до 330°C возрастает соответственно от 28 и 18% до 43 и 25%. Это, очевидно, обусловлено тем, что в данной области температур происходит разложение паральдегида на АА, что способствует увеличению выхода 2- и 4-МП. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению синтеза этих соединений и при 380°C их выход составляет соответственно 32 и 21%. Такая же закономерность наблюдается и при образовании высших азотсодержащих оснований. Во всех изученных интервалах температур выход ацетонитрила составляет примерно 5%. Конверсия КА после 320°C составляет 95–97%. Снижение выхода 2- и 4-МП с ростом температуры объясняется смолообразованием и деструкцией исходных и получаемых веществ.

Изучением влияния соотношения аммиака и кротоновой фракции на выход ПО в интервале их соотношений от 1:1 до 7:1 выявлено, что оптимальным является соотношение 3:1.

Продолжительность непрерывной работы ЦХА катализатора составляет 120–125 часов. После регенерации воздухом при 450–500°C он полностью восстанавливает свою первоначальную активность.

Таким образом, исследование конденсации КА с аммиаком, а также кротоновой фракции-отхода производства АА (АО Навоизот) с аммиаком показало, что эти процессы являются методами синтеза ПО из местного сырья. При этом утилизируется КА отход производства АА и образуется длч создания технология производства ПО являющие для получения ценных продуктов такие как пестицидов и ингибиторов коррозии металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаев Т. А., Юсупова С. С., Икрамов А. Использование кротонового альдегида для защиты стали от сероводородной коррозии // Экспресс-информация. Сер. коррозия и защита окружающей среды. – М. – 1985. – Вып. 9. – С. 7–10.

Г. Рахманбердиев, д-р хим. наук, проф.,
А. Ш. Хусенов, д-р хим. наук, проф.
(ТХТИ, г. Ташкент);

Ф. О. Абдухомидова, асс.
(Шахрисабзский филиал ТХТИ, г. Карши);

О. Х. Абдуллаев, доц.
(Экономико-педагогический университет, г. Карши)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОКСИМЕТИЛИНУЛИНА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ

Основным направлением научно-технического прогресса в области химии высокомолекулярных соединений, наряду с разработкой новых типов синтетических полимеров, является модификация полисахаридов, выделяемых из доступного растительного сырья. В этой сфере исследований разработка новых изделий на основе растительных полисахаридов приобретает особую актуальность в связи с обострением экологических проблем и дороговизной разрабатываемых синтетических полимерных материалов. По этим причинам все большее значение приобретают научные работы, касающиеся синтеза новых производных полисахаридов. Основной задачей таких исследований является придание полисахаридам новых физико-химических, механических и медико-биологических особенностей, а также расширение области их практического применения. Следует учитывать тот факт, что в настоящее время полисахариды и их различные производные нашли широкое применение в медицине, фармацевтике, пищевой, бумажной, текстильной и нефтегазовой промышленности.

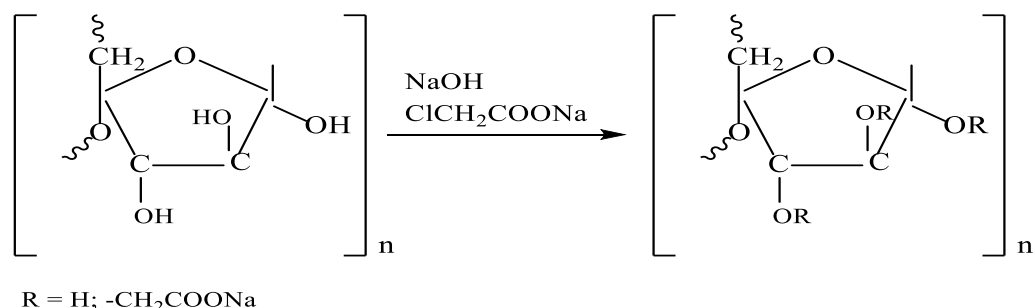
Инулин и его производные являются перспективными полимерными веществами, благодаря физиологически активным свойствам (сахаронижающие, пребиотические, антиоксидантные и др.) В связи с растущим интересом к натуральным и безопасным продуктам, инулин и его производные могут сыграть важную роль в разработке альтернативных терапевтических средств и добавок.

В целях расширения класса производных полисахаридов новыми представителями, представлялось интересным проведение карбоксиметилирования инулина с помощью натриевой соли монохлоруксусной кислоты (Na-МХУК), определение оптимальных условий реакции алкилирования и изучение физико-химических свойств синтезированных соединений.

Для достижения поставленной цели нами предварительно исследован процесс мерсеризации полисахарида. Инулин (с молекуляр-

ной массой 5600 Да), выделенный из топинамбура сорта «Мужиза», измельчали на шаровой мельнице до размера частиц 100-200 мкм, затем диспергировали в изопропиловом спирте в течение 2 часов в целях набухания инулина для равномерного протекания дальнейших реакций. Далее проводили мерсеризацию инулина с растворами гидроксида натрия. Проведенные исследования показали, что повышение концентрации растворов гидроксида натрия от 5 до 25% приводит к снижению средней молекулярной массы инулина от 5600 до 3000 Да. Кроме того, выход продуктов мерсеризации снижается от 97,4 до 72,8%. Очевидно, что с увеличением концентрации гидроксида натрия происходит частичный гидролиз исходной макромолекулярной цепи инулина, и наблюдается снижение средней молекулярной массы полисахарида.

Следующим этапом было проведение карбоксиметилирования мерсеризованных образцов инулина при одинаковой продолжительности реакции ($\tau=0,75$ час), температуре реакционной среды ($t=50^\circ\text{C}$) и молярной концентрации алкилирующего реагента (инулин:Na-MХУК=1:1). Полная схема получения карбоксиметилинулина выглядит следующим образом:



В этой части исследований было установлено, что при одинаковых условиях реакции можно получать образцы натриевой соли карбоксиметилинулина (Na-КМИ) с различной степенью замещения. Выявлена прямая зависимость степени замещения образцов Na-КМИ от концентрации гидроксида натрия, использованного для мерсеризации инулина. При этом степень замещения образцов, полученных путем карбоксиметилирования инулина, прошедшего мерсеризацию с 20 и 25% растворами гидроксида натрия, составила 30 и 33 моль%.

Посредством увеличения времени реакции, температуры и молярной концентрации Na-MХУК, удалось синтезировать образцы карбоксиметилинулина с более высокими значениями степени замещения. Наиболее высокие значения степени замещения синтезированных производных инулина были характерны для образцов Na-КМИ, полученных при $\tau=1,5$ час, $t=70^\circ\text{C}$ и молярной кон-

центрации инулин:Na-MХУК=1:3-4, которые находились в пределах 76-85 моль%.

Таким образом, исследовано влияние времени, температуры и концентрации Na-MХУК на степень замещения синтезированных образцов Na-КМИ. Установлено, что, изменяя условия реакции, можно регулировать процесс алкилирования полисахарида, и включать в основную цепь инулина различное количество карбоксиметильных функциональных групп.

При исследовании образцов Na-КМИ со степенью замещения 30-85 моль% методом ИК-спектроскопии, были обнаружены характерные полосы поглощения в области $1651-1658\text{ см}^{-1}$, относящиеся к COO^- группам. Исследование морфологического строения инулина и образцов Na-КМИ с различной степенью замещения показало, что с увеличением $\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ групп в мономерных единицах полисахарида наблюдается образование бесформенных частиц различного размера. На поверхности образцов Na-КМИ формируются разрыхленные участки различного размера.

Сравнительные испытания позволили выявить резкое отличие между сорбционными способностями инулина и образцов карбоксиметилинулина с различной степенью замещения. Установлено, что для образцов Na-КМИ характерны более высокие сорбционные свойства по сравнению с исходным инулином. На основании полученных данных можно также сделать заключение, что с увеличением количественного содержания гидрофильных групп в структуре инулина повышаются сорбционные свойства синтезированных образцов. Эти данные являются свидетельством того, что с увеличением степени замещения образцов повышается способность включенных в макромолекулы инулина гидрофильных $\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ групп взаимодействовать с молекулами воды.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что образцы Na-КМИ являются аморфными продуктами. В процессе карбоксиметилирования инулина происходит разрушение кристаллических участков и уменьшается общее количество водородных связей, которые приводят к снижению интенсивности рефлекса в области $18-23^\circ$, отвечающей за кристаллические участки исходного инулина.

Таким образом, проведено карбоксиметилирование инулина в различных условиях реакционной среды. Найдены условия реакции, позволяющие синтезировать производные инулина с различной степенью замещения.

УДК: 547.96:547.917

А. Ш. Хусенов, д-р хим. наук, проф.,
Г. Рахманбердиев, д-р хим. наук, проф.
(ТХТИ, г. Ташкент);

М. И. Киямова, ассист.
(Шахрисабзский филиал ТХТИ, г. Карши);

О. Х. Абдуллаев, доц.
(Экономико-педагогический университет, г. Карши)

ГЕМОСТАТИЧЕСКИЙ БИОМАТЕРИАЛ В ВИДЕ ПОРОШКА НА ОСНОВЕ КМИ И ФИБРОИНА

В последние годы привлекло внимание исследователей создание медицинских средств на основе шелкового фиброина, определение их физико-химических свойств и биологической активности. Это связано с удобством разработки биоматериалов на его основе и возможностью получения различных форм лекарственного средства. Гемостатическая активность фиброина проявляется в двух основных механизмах: во-первых, в области кровотока фиброин образует пленку, которая блокирует кровотечение, что способствует гемостазу; во-вторых, шелковый фиброин оказывает непосредственное влияние на процесс свёртывания крови через активацию факторов свёртывания или тромбоцитов, стимулируя их адгезию и агрегацию, облегчая взаимодействие между тромбоцитами и фибриногеном.

Фиброин шелка используется в медицине в качестве матрицы для закрытия внешних ран, поскольку он обладает биологической совместимостью, поддерживает гомеостаз раны и способствует эпителиализации.

В связи с этим нами была поставлена задача получения биоматериала в виде порошка из полимерных композиций, полученных на основе карбоксиметилинулина (КМИ) и фиброина в различных массовых соотношениях, а также изучение их характеристик и гемостатической активности.

В работе использовали КМИ со степенью замещения карбоксиметильных групп $>80\%$, со средней молекулярной массой 11,3 кДа, степенью полидисперсности 1,16 и фиброин, полученный из шелковых волокон *Bombyx mori*.

Для приготовления полимерной композиции первоначально готовили 3% водный раствор КМИ, в который добавляли лиофильно высушенный фиброин в массовых соотношениях 1:0,25; 1:0,5; 1:0,75 и 1:1. Смесь постоянно перемешивали в течение 30 минут до 3 часов с использованием мешалки. Затем, для получения однородной массы, композиционный раствор пропускали через сетку с размером ячеек 50 мкм. Водные растворы помещали в формы размером 10×10 см и тол-

щиной 5 мм, после чего сушили в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 24 часов. Высушенные образцы измельчали в мельнице до достижения размера частиц порошка 250-300 мкм.

Определение гемостатической активности. Исследования проводились на беспородных белых крысах с массой тела 200-210 г. Крыс обезболивали путем введения в брюшную полость натрия этиминала в дозе 50 мг/кг. Брюшная полость вскрывалась с помощью хирургического инструмента (скальпеля). Разрез выполнялся вдоль белой линии живота, и брюшная полость открывалась широким разрезом с использованием специальных инструментов. Кишечник вынимался наружу и изолировался с помощью специальной салфетки или бумаги. Передняя поверхность печени также выдвигалась наружу. С помощью специального устройства - ограничителя (пластиковая пластина с круглым отверстием в центре) - резецировалась выступающая часть печени. Отсеченный сегмент в вертикальной проекции имеет форму круга или эллипса с постоянными размерами. Равномерно кровоточащая рана с мягкими краями и однородной кривизной имеет общую площадь примерно 1-1,5 см² и глубину около 0,3 см. Для сравнительной оценки тестируемого порошка и контроля (используется марля) вышеописанный опыт проводился одновременно. Время остановки кровотечения определялось с помощью секундомера.

Показатели полученных порошкообразных биоматериалов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Показатели порошкообразного биоматериала на основе КМИ и фиброина

Показатели	Состав порошкообразного биоматериала, г			
	КМИ / фиброин 1:0,25	КМИ / фиброин 1:0,5	КМИ / фиброин 1:0,75	КМИ / фиброин 1:1
Плотность, кг/м ³	301±2	318±2	325±2	338±2
Влажность, %	8±0,5	10±0,5	12±0,5	13±0,5
Размер частиц порошка, мкм	250	250	300	300
Степень измельчения, %	98±0,5	97±0,5	86±0,1	78±0,5
Водородный показатель, pH	6,0±0,2	6,2±0,2	6,6±0,2	6,9±0,2

Из характеристик биоматериалов на основе КМИ/фиброина, приведённых в таблице, видно, что порошок, полученный на основе композиции КМИ/фиброин с массовым соотношением 1:0,5, имеет степень измельчения 97%, а размер частиц составляет 250 мкм. Уве-

личение содержания фиброина в составе биоматериалов приводит к увеличению их плотности, размера частиц и содержания влаги в порошке.

В следующих экспериментах была изучена гемостатическая активность биоматериалов на основе КМИ/фиброина с различными массовыми соотношениями.

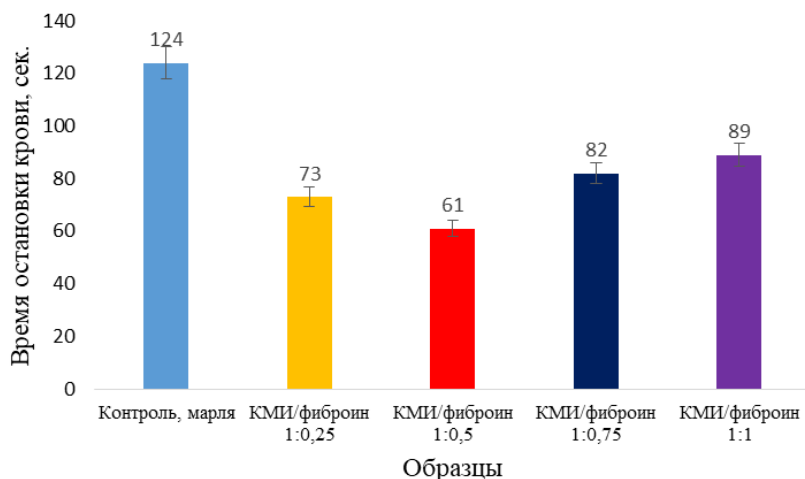


Рисунок 1 – Гемостатическая активность образцов биоматериала

Полученные результаты показали, что опытные образцы КМИ/фиброин с массовыми соотношениями 1:0,25; 1:0,75 и 1:1 останавливают кровотечение соответственно в 1,7; 1,51 и 1,39 раза быстрее, чем контроль (марля). Наибольшая гемостатическая активность была отмечена в образце КМИ/фиброин с массовым соотношением 1:0,5, где кровотечение останавливалось в 2,03 раза быстрее, чем в контрольной группе.

Таким образом, было установлено, что на основе композита КМИ/фиброин в соотношении массы 1:0,5 можно получить биоматериал с уровнем измельчения 97%, размером частиц 250 мкм, плотностью 318 кг/м³ и содержанием 10% влаги. Также было установлено, что этот биоматериал останавливает кровь в два раза быстрее по сравнению с контролем и проявляет высокую гемостатическую активность.

УДК 544.47:547.8

А. Ю. Сидоренко, канд. хим. наук, вед. науч. сотр., зав. лаб.

Т. В. Халимонюк мл. науч. сотр.,

Агабеков В. Е., д-р хим. наук, зав. отделом
(ИХНМ НАН Беларуси, Минск);

И. В. Ильина, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,

Н. С. Ли-Жуланов, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,

К. П. Волчо, д-р хим. наук, гл. науч. сотр.,

Н. Ф. Салахутдинов, д-р хим. наук, зав. отделом,
(ННХ СО РАН, Новосибирск, РФ),

Д. Ю. Мурзин, д-р хим. наук, зав. лаб.

(Abo Akademi, Турку, Финляндия)

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФРАГМЕНТОМ 1,8-ЦИНЕОЛА ИЗ А-ПИНЕНА

Недавно нами предложен [1] оригинальный подход к переработке α -пинена в новый терпеноид 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен путем его конденсации с ФА с использованием каталитической системы H_3PO_4 -AcOH (рис. 1).

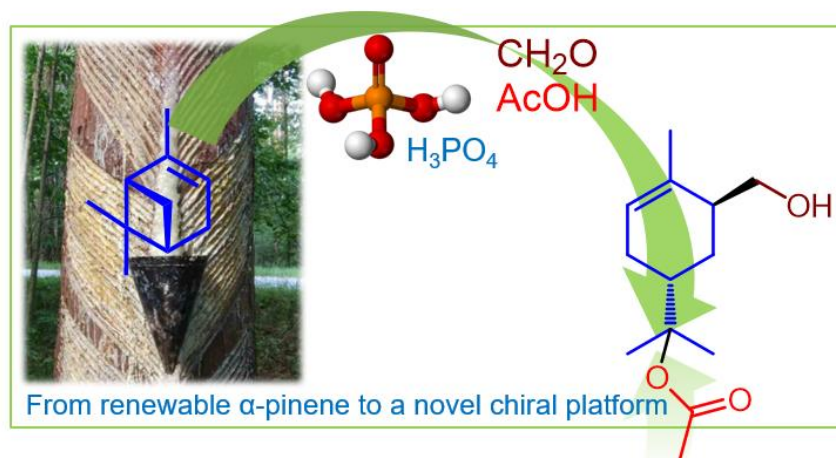


Рисунок 1 – Схема каталитического синтеза 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонена из (-)- α -пинена [1] (CC BY 4.0)

Известно, что соединения, содержащие фрагмент непредельного спирта, способны конденсироваться с альдегидами по реакции Принса с формированием тетрагидропиранового цикла [2]. Таким образом, 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен может быть использован для получения соединений с тетрагидропирановой структурой. С другой стороны, этот терпеноид является гидроксиметильным производным α -терпинеола и в условиях катализа кислотами α -терпинеол подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием смеси

1,4- и 1,8-цинеолов [3].

Цинеол это соединение, которое выделяют из эвкалипта и используют в традиционной медицине, поскольку оно обладает противовоспалительной, антиоксидантной, противомикробной и анальгетической активностью [4]. Исходя из структуры 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонена можно полагать, что он способен (i) вступать в реакцию Принса с образованием тетрагидропиранового цикла, а также (ii) подвергаться внутримолекулярной циклизации, в результате чего могут образовываться соединения со структурой цинеола.

Можно полагать, что замена ацетоксигруппы в 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонена на гидроксил повысит селективность реакции по продуктам со структурой цинеола, поскольку эта группа менее склонна к отщеплению. Поэтому был синтезирован 8-гидрокси-6-гидроксиметиллимонен, который является кристаллическим и более устойчивым, чем исходный 8-ацетокси-6-гидроксиметиллимонен.

Настоящая работа посвящена созданию эффективных каталитических систем на основе слоистых алюмосиликатов для синтеза гетероциклических соединений, содержащих фрагменты цинеола, на примере модельной реакции 8-гидрокси-6-гидроксиметиллимонена (диола) с тиофен-2-карбальдегидом.

Галлуазитовые нанотрубки (месторождение Dragon Mine, США) были обработаны (i) соляной кислотой [1] и (ii) раствором пираньи [5] и обозначались как HNT-HCl и HNT-Pir, соответственно. Коммерческие алюмосиликаты марок К-10 и К-30, представляющие собой кислотно-модифицированные природные монтмориллониты (Германия), использовали без дополнительной химической обработки. Все твердые катализаторы перед исследованием измельчали и фракционировали до размеров менее 100 мкм.

Для проведения реакции в трехгорлую колбу вносили аналогичное количество реагентов, 0,1 г тридекана и 10 мл хлористого метилена. После установления температуры 25°C добавляли 0,64 г твердого предварительно высушенного (50 – 350°C, 2,0 ч) катализатора, (1,0 экв. в случае гомогенного) и начинали перемешивание используя магнитную мешалку (300 об/мин). Периодически отбирали пробы реакционной смеси для анализа методом ГЖХ.

Продуктами реакции 8-гидрокси-6-гидроксиметиллимонена (диола) **1**, с тиофен-2-карбальдегидом **2** на монтмориллоните К-10 являются гетероциклические соединения, содержащие фрагменты 1,4- (**3**) и 1,8-цинеола (**4**), а также диол **5** и продукт внутримолекулярной циклизации **6** (рис. 2, табл. 1). В присутствии монтмориллонита К-10, высушенного при 50°C, конверсия диола **1** за 20 ч реакции составляла

только 53,0%, со сравнительно невысокой селективностью по продуктам **3** и **4** (26,3–27,3%), а также **5** (16,8%, табл. 3).

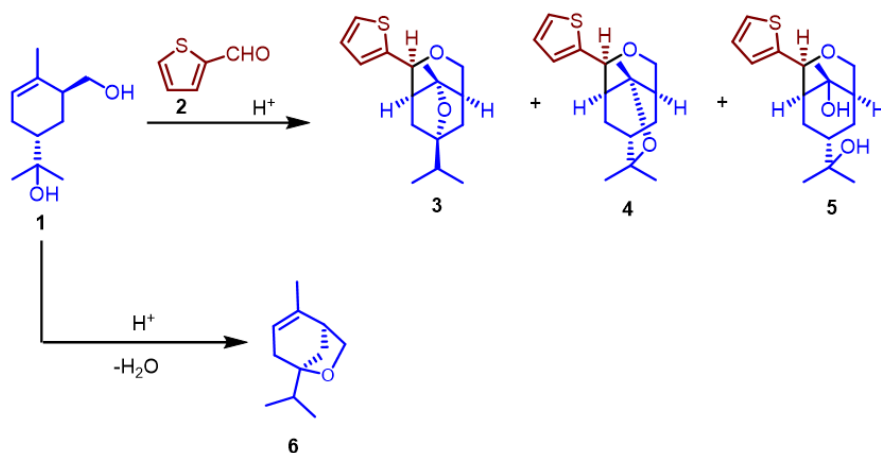


Рисунок 2 – Продукты каталитической реакции диола **1** с тиафен-карбальдегидом

Увеличение температуры обработки катализатора приводило к росту степени превращения сырья, а также селективности по продукту с фрагментом 1,8-цинеола **4** (до 67,2%), а наибольшее ее значения по соединению **3** (42,8%) наблюдалось на катализаторе, высушенном при 105°C (табл. 3).

Таблица 1 – Продукты реакции диола **1** с тиафен-2-карбальдегидом при 25°C без растворителя на монтмориллоните К-10* за 20 ч

Температура сушки К-10, °C	Конверсия диола 1 , мол. %	Селективность, мол. %			
		3	4	5	6
50	53,0	26,3	27,3	16,8	4,3
105	85,0	42,8	37,2	3,7	1,5
150	98,0	23,1	67,2	0,1	2,7
200	96,0	28,0	62,9	0,1	2,2

*Сушка в течение 2,0 ч перед проведением реакции

Отметим, что с ростом степени превращения **1** избирательность по продуктам со структурой 1,4- (**3**) и 1,8-цинеола (**4**) увеличивается, а для диола **5** – уменьшается. Это свидетельствует о том, что продукт **5** является промежуточным в исследуемом процессе. Действительно, при перемешивании **5** в присутствии К-10 и хлористого метилена практически полная конверсия этого соединения наблюдалась в течение 180 мин с селективностью по продуктам **3** и **4** равной 95,0 и 2,0%, соответственно (рис. 3). Исходя из этого можно предположить, что образование соединения со структурой 1,4-цинеола **3** происходит, главным образом, из диола **5** как промежуточного продукта.

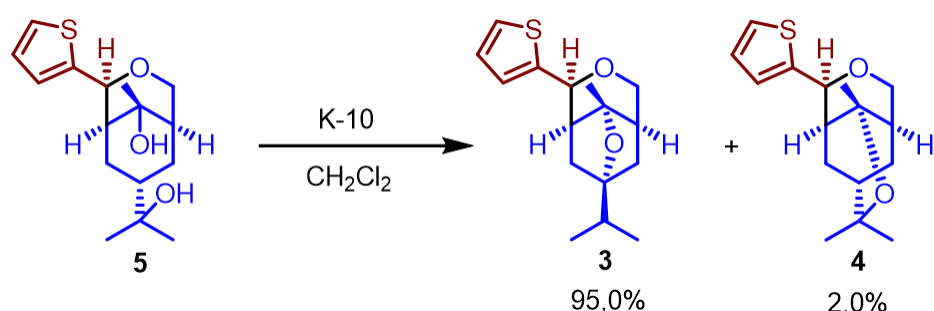


Рисунок 3 – Реакция диола 5 на монтмориллоните K-10 в хлористом метиле

Все исследованные гетерогенные катализаторы за исключением исходного галлуазита проявляли активность в реакции диола **1** с тиофен-2-карбальдегидом **2** в хлористом метиле. При этом наибольшая начальная скорость (W_0) расходования соединения **1** наблюдалась на HNT, обработанных раствором пираны (HNT-Pir, табл. 2). При конверсии **1** равной 50,0% селективность по продукту с фрагментом 1,8-цинеола **4** была значительно выше, чем без растворителя, достигая 77,0% в случае K-10. Соединение **3** с фрагментом 1,4-цинеола, а также терпеноиды **5** и **6**, на модифицированных глинах образовывались в количествах не более 8,0% (табл. 2).

Таблица 2 – Начальная скорость и продукты реакции диола* с тиофен-2-карбальдегидом при 25°C в хлористом метиле на алюмосиликатных катализаторах

Катализатор**	Кислот- ность, мкмоль/г	W ₀ , ммоль/ г·мин	Время, мин	Селективность, мол. %			
				3	4	5	6
HNT	34,0	Взаимодействие не происходит					
HNT-Pir	59,0	0,027	90	3,9	69,5	2,8	4,8
HNT-HCl	45,0	0,009	180	2,3	72,1	8,0	2,5
K-10	104,0	0,011	100	1,4	77,0	4,0	3,2
K-30	100,0	0,011	120	1,4	75,8	5,0	3,0
Amberlyst-15***	-	-	120	18,3	10,4	0	46,3

При конверсии *50,0 и ***100%; **Высушены 2,0 ч при 105°C

Таким образом, кислотно-модифицированные слоистые алюмосиликаты со слабой и умеренной кислотностью (45,0–104,0 мкмоль/г, табл. 4) эффективно катализируют образование продукта **4** со структурой цинеола. При этом наибольшая селективность по **4** (77,0%) наблюдалась на монтмориллоните K-10 с концентрацией к.ц. 104,0 мкмоль/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Catalytic condensation of α -pinene with formaldehyde [A.Yu. Sidorenko et al] // J. Catal., 2024, Vol. 430, 115306.
2. Upgrading biomass to high-added value chemicals: synthesis of

terpenes-based compounds using catalytic green chemical pathways, [J.E. Sánchez-Velandia et al.] // *Catal. Rev.*, 1–126. <https://doi.org/10.1080/01614940.2024.2329553>.

3. Synthesis of 1,8-cineole and 1,4-cineole by isomerization of α -terpineol catalyzed by heteropoly acid [E.J. Leão Lana et al] // *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2006, Vol. 259, P. 99–102.

4. 1,8-Cineole (eucalyptol): A versatile phytochemical with therapeutic applications across multiple diseases [C.C. Hoch et al] // *Biomed. pharmacother.*, 2023, Vol. 167, 115467.

5. Preparation, acid modification and catalytic activity of kaolinite nanotubes in α -pinene oxide isomerization [A.Yu. Sidorenko et al] // *RSC Adv.*, 2024, Vol. 14, P. 25079–25092. <https://doi.org/10.1039/D4RA03777D>.

УДК 676.2.014.2

Е. П. Шишаков, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.,

С. А. Гордейко, канд. техн. наук, доц.,

И. В. Николайчик, канд. техн. наук, ст. препод.

(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ВИДЫ ВЛАПРОЧНЫХ ДОБАВОК В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ

Бумага и изделия из бумаги широко вошли в современный мир. По сравнению с полимерными изделиями бумажные изделия имеют ряд преимуществ: они экологически безопасны, имеют малую плотность, могут многократно перерабатываться без значительной потери потребительских свойств. Одной из особенностей бумажных изделий является то, что под действием воды изделия набухают – теряют прочность и распадаются на отдельные фрагменты (фибриллы). Эта особенность имеет безусловное преимущество при переработке использованных изделий. В тоже время это свойство является серьезным недостатком в ряде отраслей промышленности. Этикеточная бумага, бумага для ламинирования, фотобумага, бумага для упаковки пищевых продуктов, табака, чая и ряда других продуктов должна иметь постоянную или временную прочность во влажном состоянии.

В качестве характеристики устойчивости бумаги к воде используют показатель влагопрочность: отношение разрушающего усилия во влажном состоянии к разрушающему усилию в сухом состоянии, выраженное в процентах.

Для повышения прочности бумаги во влажном состоянии используются различные синтетические и модифицированные природ-

ные соединения. Основными среди них являются:

- меламинаформальдегидные смолы (МФС),
- полиамидаминэпихлоргидриновые смолы (ПАЕ смолы),
- глиоксированный полиакриламид (ГПАА),
- диальдегидкрахмал (ДАК),
- полиэтиленимин (ПЭИ).

Каждая из перечисленных добавок имеет как положительные, так и отрицательные свойства.

МФС являются одним из первых продуктов нашедших применение в технологии ЦБП. Они обеспечивают получение влагопрочности в пределах 20% и более. Однако МФС содержат до 2% свободного формальдегида, то есть относятся к опасным продуктам. Кроме того, отверждение МФС с образованием химических связей между смолой и целлюлозой протекает в кислой среде. Это свойство делает невозможным использование в качестве наполнителя бумаги кальцита – высокоэффективного и дешевого компонента бумаги.

ГПАА не содержит формальдегида и в этом плане имеет хорошие экологические показатели. Благодаря наличию амидных групп ГПАА абсорбируется на волокнах целлюлозы. В процессе сушки бумажного полотна альдегидные группы глиоксаля взаимодействуют с гидроксильными группами целлюлозы с образованием полуацетальных связей, обеспечивающих устойчивость бумаги к воде. Однако реакция образования полуацетальных связей обратима и под действием воды они разрушаются – бумага распадается.

Это свойство полезно при изготовлении бумажных салфеток, полотенец и аналогичной продукции. Для производства изделий с постоянной влагопрочностью эта смола непригодна.

ДАК получают путем окисления природного крахмала иодной кислотой. В экологическом отношении ДАК не имеет замечаний. Но иодная кислота, как и все соединения иода, очень дорога. По этой причине ДАК является весьма дорогим продуктом.

ПЭИ получают путем полимеризации этиленимина – высокотоксичного продукта. Полученный ПЭИ требует тщательной очистки, что приводит к резкому удорожанию его.

Нами были предприняты попытки получить новые продукты, способные образовывать ковалентные связи с молекулами целлюлозы и таким образом обеспечивать получение влагопрочной бумаги.

Процесс синтеза новых реагентов проводили в несколько стадий. На первой стадии проводили реакцию конденсации дифенилпропана (диана) с параформом в щелочной среде. Основная реакция, протекающая в этих условиях, приведена на рис.1.

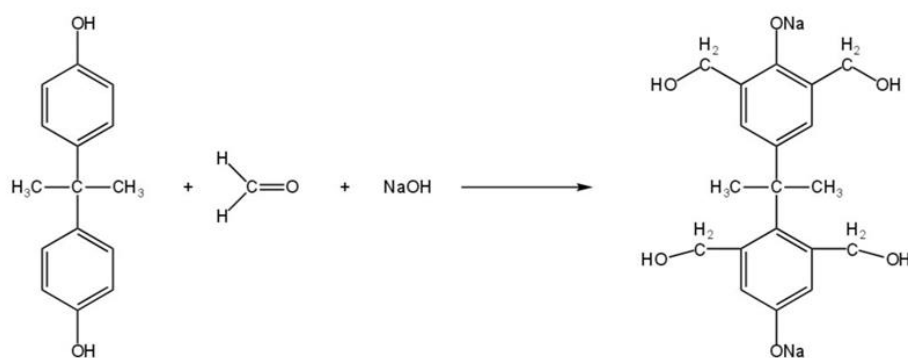


Рисунок 1 – Схема образования метилольных производных диана

На второй стадии обрабатывали образовавшиеся метилольные производные диана карбамидом с получением азотсодержащих производных. Схема протекающих реакций приведена на рис. 2.

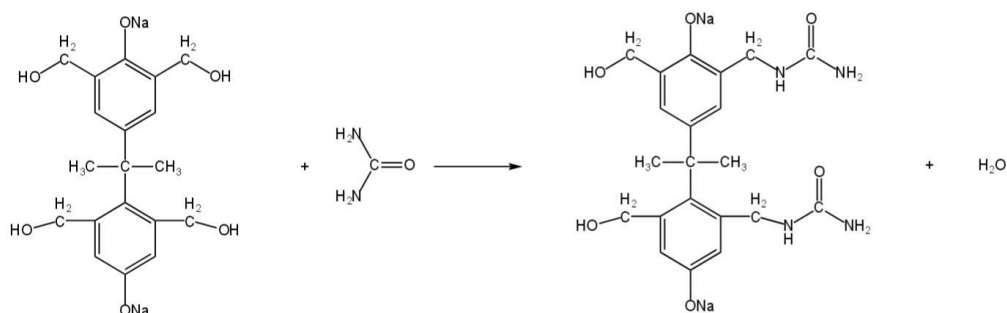


Рисунок 2 – Схема взаимодействия метилольных производных диана карбамидом с получением азотсодержащих производных

На второй стадии синтеза продукт взаимодействия приобретает положительный заряд за счет включения атомов азота. При этом одновременно расходуются метилольные группы, что снижает реакционную способность олигомеров.

Для компенсации этого явления проводили обработку продукта реакции глиоксалем. Схема протекающих реакций и вероятные структурные формулы продуктов приведены на рис. 3.

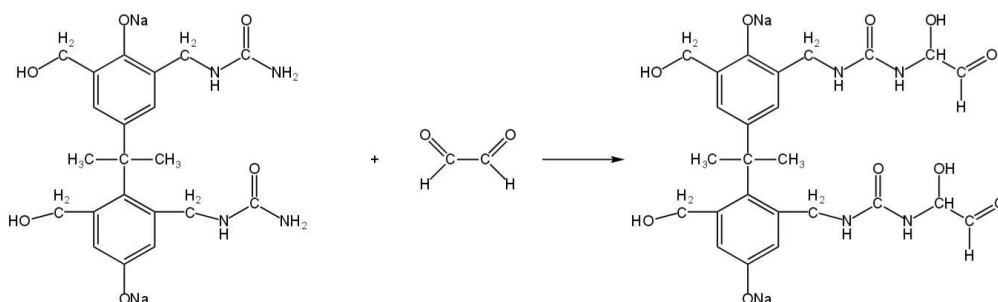


Рисунок 3 – Вероятная структурная формула полученного продукта

Из рис. 3 видно, что полученный продукт содержит положительно заряженные амидные группы, благодаря которым олигомеры способны удерживаться на отрицательно заряженных волокнах целлюлозы. Одновременно олигомеры содержат реакционноактивные метилольные группы, способные к образованию эфирных связей с гидроксильными группами целлюлозы. Одновременно альдегидные группы глиоксаля могут образовывать полуацетальные связи с гидроксильными группами целлюлозы.

Таким образом, можно полагать, что полученные продукты будут способны придавать влагопрочность образцам бумаги.

Большое значение при получении бумаги имеют химический состав, а также потребительские свойства синтезируемых химических реагентов (упрочняющих добавок). Для этого была приведена большая серия экспериментов.

В таблице приведены состав и свойства наиболее перспективных образцов смол.

Таблица – Состав и свойства упрочняющих добавок

Марка смолы	Состав и свойства добавки				
	Условная вязкость, с	Содержание сухих веществ, %	Величина pH	Содержание формальдегида, %	Смешиваемость с водой
1	45	56,7	8,5	0,03	1:100
2	54	61,4	8,4	0,05	1:200
3	62	52,2	7,8	0,06	неогранич.
4	48	60,4	7,7	0,00	неогранич.

Из данных таблицы видно, что полученные образцы смол имеют высокое содержание сухих веществ, составляющее 52–62%, что заметно выше, чем у традиционных влагопрочных реагентов (20–25% у ПАЕ смол и 50–55% у МФС). Смолы имеют невысокое содержание свободного формальдегида не превышающее 0,03–0,06%, против 1,5–2,0% у МФС. Образец № 4 не содержит свободного формальдегида. Смолы имеют слабощелочную реакцию среды – pH в пределах 7,7–8,5. Важным качеством полученных смол является их высокая растворимость: смешиваемость с водой составляет от 1:100 до неограниченной. Для сравнения МФС имеют смешиваемость в пределах 1:5–1:10.

Следующим этапом исследований было изготовление лабораторных образцов бумаги из вторичного волокнистого сырья (80 г/м²), содержащих синтезируемые упрочняющие добавки (расход от 0

до 8 кг/т). Влияние синтезируемых упрочняющих добавок на качество образцов бумаги оценивали с помощью следующих показателей: разрушающее усилие в сухом состоянии (Н), разрушающее усилие во влажном состоянии (Н) и влагопрочность (%).

На рис. 4 показано влияние полученной упрочняющей добавки (смолы № 4) на прочность бумаги в сухом состоянии.

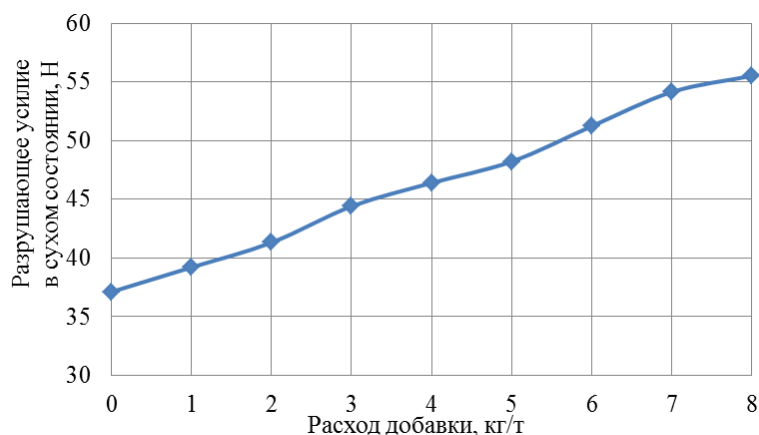
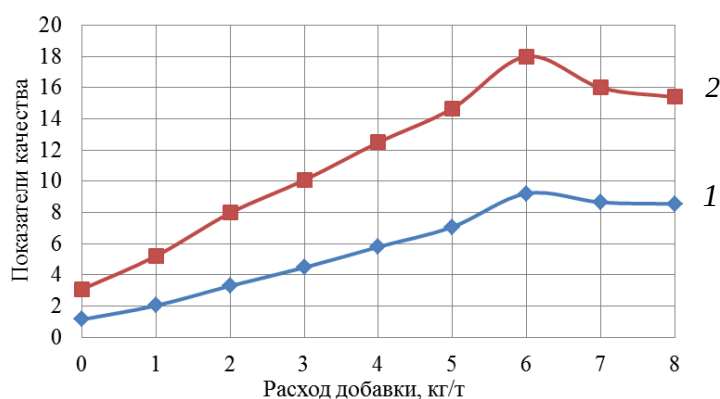


Рисунок 4 – Влияние расхода упрочняющей добавки на разрушающее усилие в сухом состоянии образцов бумаги

Из рис. 4 видно, что добавление упрочняющей добавки увеличивает прочность полученных образцов бумаги. Разрушающее усилие в сухом состоянии увеличивается от 37 Н (0 кг расход упрочняющей смолы) до 46,5 Н (при расходе упрочняющей добавки 4 кг/т) и до 55,5 Н (при расходе 8 кг/т упрочняющей добавки). Во всем исследуемом интервале не наступает насыщения по показателю «прочности в сухом состоянии».

На рис. 5 показано влияние упрочняющей добавки на разрушающее усилие во влажном состоянии и показатель влагопрочность образцов бумаги.



1 – разрушающее усилие во влажном состоянии; 2 – влагопрочность

Рисунок 5 – Влияние расхода упрочняющей добавки на разрушающее усилие

во влажном состоянии (1) и влагопрочность (2)

Из данных, приведенных на рисунке 5, видно, что новая смола вызывает значительное повышение прочности бумаги по показателю «прочность во влажном состоянии». В интервале расхода смолы от 1 до 5 кг сухого вещества на 1 т готовой бумаги наблюдается практически линейная зависимость роста «прочности во влажном состоянии» от расхода упрочняющей добавки. При этом разрушающее усилие увеличивается от 1,4 Н до 7,4 Н, то есть в 5,3 раза. Максимальное значение прочности во влажном состоянии равно 9,22 Н получено при расходе добавки 8 кг на 1 т бумаги.

При дальнейшем увеличении расхода упрочняющей добавки этот показатель начинает снижаться до 8,55 Н, что связано, вероятнее всего, с конкурирующей способностью молекул упрочняющей добавки за активные центры (свободные гидроксильные группы) волокон целлюлозы.

Ключевым показателем качества влагопрочных смол является показатель «влагопрочность». Полученная зависимость отображена на кривой 2 рисунка 5. При расходе влагопрочной смолы в диапазоне от 0 до 5 кг сухого вещества на 1 т бумаги этот показатель увеличивается от 3,1 до 14,2 Н, то есть в 4,6 раза. Максимальная влагопрочность равная 18,1% получена при расходе смолы 6 кг на 1 т бумаги. При дальнейшем увеличении расхода влагопрочной смолы влагопрочность несколько снижается, что связано, вероятнее всего, с конкурирующей способностью молекул упрочняющей добавки за активные центры (свободные гидроксильные группы) волокон целлюлозы. В качестве отрицательного свойства синтезированных добавок необходимо отметить ту особенность, что новые добавки имеют светло-желтую окраску, что вызывает некоторое снижение показателя «белизна» бумаги. Для упаковочных видов бумаги эта особенность не имеет значения. Для белых видов изделий желтизна нежелательна. Устранить дополнительную желтизну можно путем применения оптических отбеливателей.

Таким образом, можно сделать следующий вывод: синтезируемые нами упрочняющие добавки можно использовать при получении специальных видов бумаги (например, мешочной). Синтезируемые смолы оказывают положительное влияние на физико-механические показатели образцов бумаги. Рекомендуемые расходные нормы упрочняющей добавки (смолы), согласно проведенным лабораторным испытаниям, составили 4–6 кг/т. Дальнейшее увеличение расхода упрочняющей добавки считаем нецелесообразным с экономической и технологической (оборотный брак) точек зрения.

УДК 674.815

П. И. Письменский, зам. директора по науч. работе, канд. техн. наук
(НИИСМ, г. Минск);

Е. В. Дубоделова, доц., канд. техн. наук,

Н. А. Герман, доц., канд. техн. наук,

В. Э. Расолько, асп. (БГТУ, г. Минск)

АНАЛИЗ НОВЫХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ В ОБЛАСТИ ДЕРЕВООБРАБОТКИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ ИНТЕРЕС ДЛЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Для оптимизации ресурсов и минимизации рисков в Республике Беларусь был создан холдинг организаций деревообрабатывающей промышленности «BORWOOD», который является ведущим игроком на рынке производства и поставок древесных материалов и мебели, так как обеспечивает полный цикл обработки древесины, начиная с заготовки и заканчивая производством готовой продукции. Основные направления деятельности холдинга включают изготовление мебели для жилых и коммерческих помещений, а также поставку древесных материалов для различных нужд. Для динамичного развития каждой компании, в том числе функционирующей в составе холдинга, необходимо постоянное расширение ассортимента с выпуском качественной конкурентоспособной продукции, востребованной на рынке. При этом особый интерес представляют продукты, не требующие инвестиционных затрат. Их внедрение может быть осуществлено путем создания новых технологий на действующих технологических линиях с учетом их особенностей. Рассмотрим некоторые из них.

В настоящее время БГТУ совместно с ОАО «Витебскдрев» разрабатывает технологии получения древесноволокнистых плит специального назначения. Преимущества выпуска таких плит на линии МДФ ОАО «Витебскдрев»:

1. Наличие системы осмоления сухого волокна, т.е. есть возможность использования изоцианатного связующего (РМДИ и МДИ);
2. Высокая производительность при выпуске плит с плотностью около 600 кг/м³ (до 500 м³/сут.)
3. Возможен резкий переход с выпуска одного вида продукции на другой.

Рассмотрим более подробно ассортиментный ряд древесноволокнистых плит специального назначения.

В современном строительстве вопросы энергоэффективности и устойчивости становятся все более актуальными. Одним из ключевых аспектов достижения этих целей является использование высококачественных теплоизоляционных материалов. Среди них особое внимание заслуживают плиты ДХН, которые сочетают в себе теплоизоляционные

свойства и высокую конструкционную прочность. Эти инновационные материалы не только способствуют значительному снижению энергозатрат на отопление и кондиционирование, но и обеспечивают долговечность и надежность строительных конструкций. Плиты ДХН – это влагостойкие древесноволокнистые плиты открытой диффузии средней плотности (порядок 600 кг/м³). Применяются эти плиты в качестве несущей, обеспечивающей жесткость конструкции внешней обшивки. Перекрытие на основе этих материалов, устойчиво к воздействию осадков в виде дождя и может быть установлено при большом расстоянии между стропилами. При этом данные материалы могут быть использованы в качестве паропроницаемой изоляции стен. В таблице показаны свойства аналога бренда EGGER.

Таблица – Характеристики плит ДХН бренда EGGER

Выпускаемый формат, мм	Примечание
2500×675	Толщина 12-20мм
2500×1250	Штунтованные с 4-х сторон
2800×1250	Шпунтованные с 2-х сторон
3000×1250	Прямая кромка

В связи с вышеперечисленными преимуществами линии ОАО «Витебскдрев», на ней может быть организован выпуск огнестойких МДФ – это специальный вид древесно-волокнутой плиты, которая обладает повышенной огнестойкостью. Он производится с добавлением антипиренов – веществ, замедляющих процесс горения и уменьшающих выделение токсичных газов при пожаре. Применяется во внутренней отделке помещений, производстве межкомнатных и входных дверей, производство мебели, изготовление перегородок в пассажирских вагонах и т.д. Требования к качеству продукции огнестойких МДФ установлен в СТБ EN 622-5, а также ГОСТ Р 30244, ГОСТ 12.1.044, EN 13501-1 и других ТНПА, определяющих требования к пожарной безопасности продукции. Разработка находится на стадии промышленных испытаний.

Влагостойкие МДФ – это специальный вид МДФ, который обладает повышенной устойчивостью к воздействию влаги. Предназначен для применения во «влажных зонах», а именно мебели для кухонь и ванных комнат, стеновых панелей, дверей и т.д. Разработка внедрена в серийное производство.

Линия МДФ/ХДФ ОАО «Борисовдрев» предназначена для выпуска тонких плит (толщиной 2,5 – 6 мм). На ней возможна реализация технологии по выпуску ультратонких (сверхтонких) МДФ/ХДФ, обладающих толщиной до 2 мм. Такие плиты применяется как отдельный материал (с последующей покраской), а также могут быть

использованы в комбинации с плитами ДСП и ОСБ. Среди тонких МДФ следует выделить материалы, обладающие пониженной плотностью, т.к. они отличаются легкостью и гибкостью в использовании. МДФ пониженной плотности широко применяется в производстве дверных панелей. При ламинировании происходит придание требуемой текстуры с одновременным формированием панели. За основу продукта можно взять МДФ-20 ОАО «Борисовдрев» с технологической доработкой в сторону уменьшения плотности плиты, при сохранении прочностных характеристик.

В настоящее время ОАО «Речицадрев» совместно с БГТУ прорабатывает возможность разработки технологии выпуска огнестойких ДСП. Среди достоинств данных материалов следует выделить возможность применения для внутренней отделки помещений, производства межкомнатных и входных дверей, производства мебели, изготовления перегородок в пассажирских вагонах и т.д. Специалистами ОАО «Речицадрев» проводятся работы по разработке связующих для получения влагостойких ДСП, которые могут применяться как строительные и отделочные материалы.

ОАО «Мозырский ДОК» обладает возможностью подтверждения звукоизоляционных характеристик выпускаемых на линии теплоизоляционных древесноволокнистых плит, расширив область их применения. Также следует отметить интерес к ИДВП с покрытием из латекса (окраска одной стороны гидрофобными красками), что позволяет их применить в т.ч. в конструкциях наружных стен, перекрытий и крыш зданий.

Линия по производству МДФ ОАО «Гомельдрев» обладает возможностью освоения серийного производства плит для продольного и поперечного кручения при корректировке технологических режимов изготовления плиты основы.

Таким образом, по нашему мнению, на существующих линиях организаций холдинга «BORWOOD» при проведении научных исследований в целях разработки технологий может быть реализовано углубление специализации предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Paulo Davim, Alfredo Aguilera. *Wood-Based Panels: An Introduction for the Non-Technical Person*. [Wood-Based Panels: An Introduction for the Non-Technical Person]. Boston, De Gruyter, 2017. 219 p. (In Russian).

2. Roger M. Rowell. *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. [Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites]. London, CRC Press, 2012. 704 p. (In Russian).

В. И. Лукша, канд. биол. наук, ст. препод.
(БГТУ, г. Минск);

Л. Ф. Кабашникова, докт. биол. наук, доц.,

Л. В. Пашкевич канд. биол. наук.,

Я. Н. Артемчук, М. А. Даркович, С. С. Гордиенко

(Институт биофизики и клеточной
инженерии НАН Беларуси, г. Минск)

**ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ
СВЯЗИ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ИММУННОГО СТАТУСА
РАСТЕНИЙ ПШЕНИЦЫ ИНФИЦИРОВАННЫХ
*BIPOLARIS SOROKINIANA***

Нанотехнология предлагает набор методов и процессов для производства / преобразования материалов в частицы нанометрового размера (0,1–100 нм). Наночастицы (НЧ) имеют высокое отношение поверхности к объему, что увеличивает их реактивность и возможную биохимическую активность [1]. Кроме того, наноматериалы проявляют некоторые новые свойства и эффекты, отличные от их макроформ. Например, серебро или золото не токсичны для микроорганизмов, но их наноформы подавляют микробную инфекцию [2]. НЧ имеют разную форму, могут быть сферическими, многогранными, стержневыми и т.д. и во много раз меньше, чем бактериальные клетки (1000 нм; *Escherichia coli*), споры грибов (10 000 нм; *Fusarium*), а также некоторые вирусные частицы (от 300 до 10–18 нм; TMV). Они могут быть получены химическими [3] и физическими методами [4], однако экстракты растений и микроорганизмов также могут катализировать синтез НЧ [5].

Ряд исследований показал, что НЧ серебра (AgNP) обладают дезинфицирующими свойствами в отношении различных патогенных микроорганизмов [6]. В настоящее время нанотехнологии широко применяются в растениеводстве и обладают огромным потенциалом для защиты сельскохозяйственных культур. Учитывая современный прогресс в разработке и применении наноматериалов, нанотехнологии могут оказаться очень эффективными в качестве альтернативы синтетическим фунгицидам в борьбе с возбудителями заболеваний растений, снижая дозы применения пестицидов.

Актуальным представляется выяснение характера действия НЧ серебра с разными физико-химическими свойствами на рост и развитие возбудителя гельминтоспориозной корневой гнили *Bipolaris sorokiniana* Shoem. в культуре *in vitro*, а также на параметры роста и развития проростков яровой пшеницы, инфицированных этим грибом.

В процессе исследования были использованы коммерческие препараты фирмы Nanomaterials&Technologies М9 (Россия), которые представляют собой водные растворы НЧ серебра высокого качества с использованием различных стабилизаторов: неионогенного полимера (полиэтиленгликоль, ПЭГ, 0,1%), линейного полисахарида (карбоксиметилцеллюлоза, КМЦ, 0,1%) и натурального анионного ПАВ (олеат натрия, 1 мМ). Во всех перечисленных растворах концентрация НЧ серебра составляла 500 ppm. Форма НЧ сферическая. Монодисперсность 65-75%. Препараты НЧ серебра с разными стабилизаторами различались по размерам: 12 ± 6 нм (для растворов с ПЭГ и олеатом натрия) и 30 ± 8 нм (для растворов с КМЦ).

В качестве основных показателей иммунного статуса растений, изменение которых проходит под действием биогенного стресса, были изучены параметры окислительных и фотосинтетических процессов в зеленых проростках яровой пшеницы сорта Сударыня, инфицированных грибом *Bipolaris sorokiniana*.

Полученные ранее результаты свидетельствуют о защитном действии НЧ серебра на пигментный фонд и функциональную активность хлоропластов пшеницы на фоне стабилизации окислительных процессов в клетках мезофилла листьев, судя по содержанию активных форм кислорода (АФК), активности перекисного окисления липидов (ПОЛ) и увеличению содержания низкомолекулярных антиоксидантов – фенольных соединений [7].

Известно, что ряд параметров при нормальном развитии растений, таких как окислительные процессы и состояние пигментного фонда в клетках мезофилла листьев коррелируют между собой. Результаты корреляционного анализа между параметрами, характеризующими окислительные процессы и состояние пигментного фонда растений пшеницы, обработанных НЧ серебра с последующим заражением спорами *B. sorokiniana* представлен в таблице.

Из данных таблицы можно отметить, что действие НЧ серебра стабилизировало негативное влияние фитопатогена *B. sorokiniana* на изученные процессы. Отмечена значимая положительная корреляция между суммой хлорофиллов (Хл) и содержанием каротиноидов (мг/г сырой массы) в листьях растений. Достоверная положительная корреляция показана между содержанием АФК (мкг ДХФ/ г сырой массы) и активностью ПОЛ (содержание МДА, мг/г сырой массы). Между содержанием каротиноидов (мг/г сырой массы) и фенольных соединений (мг-экв. ГК/г сырой массы) наблюдается достоверная отрицательная корреляционная зависимость на уровне ($r = -0,52$).

Таблица – Результат расчета коэффициентов парной корреляции основных показателей иммунного статуса зараженных растений пшеницы сорта Сударья, предварительно обработанных НЧ серебра

	АФК	Хл ($a+b$)	Каротиноиды	ПОЛ	Фенолы
АФК	1,00	0,12	0,14	0,59*	-0,07
Хл ($a+b$)	0,12	1,00	0,89**	0,36	-0,32
Каротиноиды	0,14	0,89**	1,00	0,33	-0,52*
ПОЛ	0,59*	0,36	0,33	1,00	-0,34*
Фенольные соединения	-0,07	-0,32	-0,52*	-0,34*	1,00

Примечание *– значения достоверно отличаются от контроля при $p \leq 0,05$

**– значения достоверно отличаются от контроля при $p \leq 0,01$

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что действие НЧ серебра положительно влияет на состояние пигментного фонда и окислительный статус растений пшеницы, зараженных фитопатогенным грибом *B. sorokiniana*, что проявляется в сохранении корреляционной зависимости между основными показателями естественного иммунитета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Applications of Silver Nanoparticles in Plant Protection / G. Nomita [et al.] // Springer International Publishing AG, part of Springer Nature. – 2018. DOI: 10.1007/978-3-319-91161-8_9
2. Silver nanoparticles as an antibacterial agent for endodontic infections / W. Sofi, M. Gowri, G. Venkatraman [et al.] // BMC Infectious Diseases. – 2012. – Vol. 12. – No. 1. – P. 60.
3. Schmidt H. Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications // Applied Organometallic Chemistry. – 2001. – Vol. 15. – No. 5. – P. 331–343.
4. Plants in nanoparticle synthesis/ S. Iravani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi [et al.] // Reviews in Advanced Sciences and Engineering. – 2014. – Vol. 3. – No. 3. – P. 261–274.
5. Fatimah S. A. Gold and silver nanoparticles: Green synthesis, microbes, mechanism, factors, plant disease management and environmental risks // Saudi Journal of Biological Sciences. – 2021. – Vol. 28. – P. 3624–3631.
6. An *in vitro* study of the antifungal effect of silver nanoparticles on oak wilt pathogen *Raffaelea sp.* / S.W. Kim, K.S. Kim, K. Lamsal [et al.] // Journal Microbiological Biotechnology. – 2009. – Vol. 19. – No. 8. – P. 760–764.
7. Эффективность применения наночастиц серебра в качестве антимикробных агентов на растениях пшеницы на ранних этапах онтогенеза / Л.Ф. Кабашникова, В.И. Лукша, Л.В. Пашкевич [и др.] // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2024. – №3. – С. 111–122.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛУЗГИ ГРЕЧИХИ ПОСЕВНОЙ

Гречиха посевная (*Fagopyrum esculentum*) – относится к стратегически важным сельскохозяйственным культурам Республики Беларусь, обеспечивающих продовольственную безопасность страны. В 2024 г. посевная площадь гречихи составила 35,8 тыс. га [1], с которой было собрано около 47 тыс. т зерна [2].

В процессе получения гречки образуются следующие основные отходы: солома, лузга. В настоящее время в научной литературе описаны различные варианты использования лузги гречихи. Например, представлены результаты [3], подтверждающие возможность использования гранулированной лузги в качестве сорбента при очистке сточных вод, получения из лузги биоугля [4] и добавки в бетонный материал [5], применяют в качестве армирующей добавки при получении биоразлагаемых полимеров для пищевой упаковки [6], а также для выделения меланина и последующего использования в пищевой промышленности в составе различных рецептов [7]. Порошок лузги применяют для улучшения органолептических и физико-химических показателей качества мучных кондитерских изделий и расширения их ассортимента [8, 9], а также для выращивания грибов [10].

Цель работы – оценить возможность использования лузги гречихи посевной в качестве субстрата для выращивания микрозелени.

В работе использовали следующие виды субстратов: лузга гречихи посевной («BIO-TEXTILES», Российская Федерация); вермикулит агротехнический (ООО «БИОТЕХНОЛОГИИ», Российская Федерация); агровата для выращивания микрозелени («ZGREENS», Российская Федерация); питательный грунт Живая земля «Terra vita» (ООО «ГРУНТ-АГРО», Республика Беларусь).

Лузгу измельчали с помощью кофемолки «Aresa AR-3605» (ООО «Ареса-техно», Республика Беларусь) и применяли в качестве субстрата без и с предварительной термообработкой.

К качестве микрозелени использовали семена гороха посевного (*Lathyrus oleraceus*) (Республика Беларусь).

Выращивание микрозелени осуществляли в биологических сосудах в течение 8 сут, при комнатной температуре, дневном свете (без дополнительного освещения), полив проводили, по мере подсыхания субстрата, отстоянной водопроводной водой. В таблице представлены фотографии микрозелени, выращенной на различных субстратах.

Таблица – Внешний вид микрозелени, выращенной на различных субстратах

Агровата	Вермикулит	Питательный грунт*
		
Лузга	Измельченная лузга	Обработанная лузга
		

Примечание. * на 5 сут появилась плесень на субстрате и образец был удален из дальнейшего эксперимента.

Полученные результаты наглядно подтверждают возможность использования лузги гречихи в качестве субстрата для выращивания микрозелени. По сравнению с агроватой, питательным грунтом, обработанная лузга обеспечивает лучший прирост биомассы гороха посевного. В настоящее время проводятся исследования влияния степени измельчения лузги на рост и развитие растений. Дальнейшая работа будет направлена на установление количества возможных циклов использования субстрата (обработанной лузги) для выращивания растений без потери качества получаемой микрозелени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аграрии республики убрали 72% гречихи [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://belta.by/economics/view/agrarii-respubliki-ubrali-72-grechih-660213-2024/>. – Дата доступа: 20.12.2024.
2. Завершение сбора урожая гречихи 2024 года [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://melenka.by/news/72>. – Дата доступа: 20.12.2024.
3. Самодолова, О. А. Использование лузги гречихи (гранулированной) в очистке городских поверхностных сточных вод / О. А. Самодолова, Д. В. Ульрих, Т. М. Лонзингер // Градостроительство и архитектура. – 2023. – Т. 13, № 1(50). – С. 37–44. –

DOI 10.17673/Vestnik.2023.01.05. – EDN XTQJNS.

4. Лучкина, Е. Е. Биоуголь из лузги гречихи / Е. Е. Лучкина, М. В. Слобожанинова, О. А. Сидоркина // Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе : материалы Национальной с международным участием научно-практической конференции студентов, аспирантов, учёных и специалистов, Тюмень, 20–22 декабря 2023 года. – Тюмень: Тюменский индустриальный университет, 2023. – С. 228–230. – EDN CJTRAS.

5. Агарков, К. П. Бетонный строительный материал на основе отходов гречишной шелухи / К. П. Агарков // Юный ученый. – 2024. – № S7–1(81–1). – С. 1–3. – EDN EJHNJO.

6. Семухин, А. С. Исследование свойств и биоразлагаемости упаковки армированной лузгой гречихи / А. С. Семухин, Н. В. Заворохина, А. В. Тарасов // XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс. – 2023. – Т. 12, № 4(64). – С. 172–177. – EDN JLMZIH.

7. Оценка острой токсичности меланина из лузги гречихи / Я. В. Уразова [и др.] // Промышленность и сельское хозяйство. – 2023. – № 10(63). – С. 51–55. – EDN URMJFQ.

8. Формирование пищевой ценности мучных кондитерских изделий с использованием вторичных пищевых ресурсов / О. В. Чугунова [и др.] // Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания. – 2023. – № 2. – С. 46–53. – DOI 10.24412/2311-6447-2023-2-46-53. – EDN KJXJBO.

9. Корпачева, С. М. Технологические аспекты получения пищевой добавки из лузги гречихи / С. М. Корпачева, А. Н. Сапожников, И. О. Ломовский // Химия растительного сырья. – 2023. – № 4. – С. 375–386. – DOI 10.14258/jcprgm.20230412640. – EDN FONHQN.

10. Несмеянова, А. В. Использование лузги гречихи в качестве субстрата для грибов / А. В. Несмеянова // Идеи молодых ученых - агропромышленному комплексу: актуальные вопросы агрономии, естественных и гуманитарных наук : Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых Института агроинженерии, Института агроэкологии (Челябинск, Миасское, 2024), Челябинск, Миасское, 25–29 марта 2024 года. – Челябинск: Южно-Уральский государственный аграрный университет, 2024. – С. 227–231. – EDN BWPPRZ.

5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Особую роль в питании населения любой страны играет соковая продукция из фруктов и овощей. Качество и безопасность этой группы пищевой продукции зависят не только от свойств сырья, но и в значительной степени от технологии консервирования и режимов хранения конечных продуктов. Несмотря на то, что в процессе технологической переработки происходит инактивация микроорганизмов и ферментов фруктового и овощного сырья, в конечных продуктах продолжают происходить биохимические процессы, которые приводят к образованию разнообразных химических соединений, среди которых особого внимания заслуживает 5-гидроксиметилфурфурол (ОМФ) (рис.).

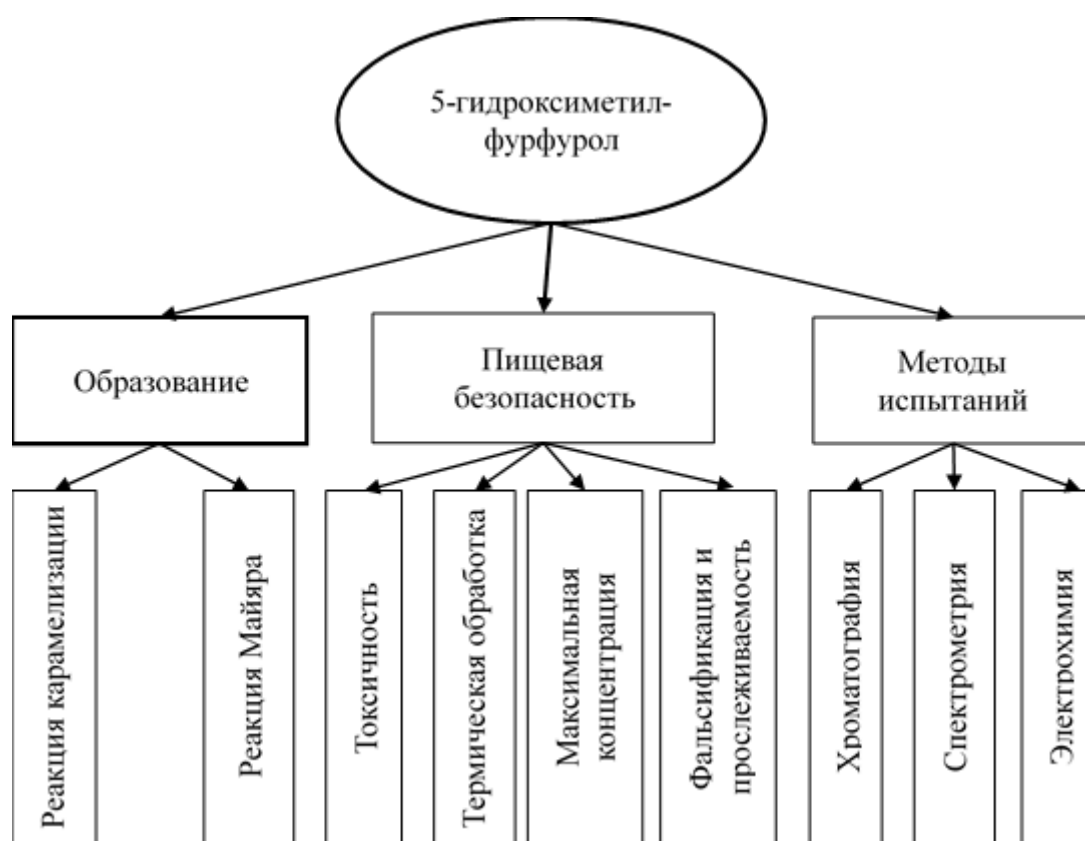


Рисунок – Основные аспекты проблемы присутствия оксиметилфурфурола в пищевых продуктах (заимствовано из [1])

Обзор имеющихся в открытой печати научных данных об оксиметилфурфуроле в пищевых продуктах показал наличие ряда проблем: (1) это соединение накапливается не только в продукции из фруктов и овощей, но и в молочных, кондитерских изделиях, солодовых напитках, бальзамическом уксусе и др. пищевых продуктах; (2) несмотря на наличие стандартизованных методов анализа ОМФ в пищевых продуктах, эти методы часто имеют ограничения в применении. Учитывая выше сказанное, целью данной работы был критический анализ результатов научных исследований, посвященных содержанию и количественному определению ОМФ в пищевой продукции.

Известно, что процесс консервирования фруктов и овощей приводит к изменению химического состава исходного сырья из-за возникающих химических реакций, которые являются причиной накопления соединений, отсутствующих в исходном сырье и негативно влияющих на пищевую ценность конечных продуктов. Одним из таких соединений является оксиметилфурфурол. Известны два типа химических превращений гексоз, приводящих к образованию ОМФ. Один из них – так называемая реакция Майяра, представляющая собой сложный многоступенчатый и разветвленный процесс взаимодействия углеводов с аминокислотами, пептидами и белками. Другой путь образования ОМФ в пищевых продуктах – реакция дегидратации гексоз, протекающая при каталитическом воздействии кислот (реакция карамелизации) при температурах от 150 до 200 °С [1, 2]. Скорость этих обеих реакций и, соответственно, интенсивность накопления ОМФ в продукте в значительной степени зависят от температуры. Поэтому, в зависимости от пути образования ОМФ, его содержание отражает глубину химических превращений углеводов либо углеводов и белковых веществ в процессе производства, длительного хранения или в результате высокотемпературной обработки сахаросодержащих продуктов.

Оксиметилфурфурол был обнаружен в кофе, молоке, соках, меде, зерновых продуктах, бальзамической уксусе, консервированных фруктах, пиве, вине, соевом соусе, солоде и солодовых напитках [3]. ОМФ не найден в растительном сырье и практически отсутствует в свежеприготовленных продуктах. Большой разброс экспериментальных данных по содержанию ОМФ в меде и соках связан с такими причинами, как фальсификация, снижение влажности, длительное хранение и неадекватная термическая обработка, которая выполняется для предотвращения нежелательных реакций или кристаллизации [1, 2, 4].

Присутствие оксиметилфурфурола в пищевых продуктах нежелательно по следующим причинам: фурановые производные являются ядами, большие дозы их вызывают судороги и паралич, малые дозы

угнетают нервную систему. Токсическое действие ОМФ обосновывает необходимость регламентирования его содержания в пищевых продуктах, в особенности в продуктах для детского питания. Кодекс Алиментариус, Европейский союз (ЕС) и правила США установили предел ОМФ только для меда, который варьируется от 40 до 80 мг/кг в зависимости от страны происхождения. Аналогичным образом, Международная федерация переработчиков фруктовых соков рекомендует максимальную концентрацию, равную 10 мг/л во фруктовом соке и 25 мг/л в концентрированных фруктовых соках. В нашей республике содержание ОМФ регламентируется такими документами, как «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов», техническими регламентами ТР ТС 021/2011 и ТР ТС 023/2011. Согласно этим документам, содержание ОМФ в соках и соковой продукции, в том числе в сырье для производства детского питания, должно быть не более 10 мг/л (в соковой продукции из цитрусовых фруктов) и 20 мг/л (в соковой продукции из остальных фруктов и овощей), в меде и БАД – не более 25 мг/кг.

Обзор литературы из базы данных Web of Science (204 статьи по всему миру с 2001 по 2021 год), который был сделан Martins FCOL с соавт. [1], продемонстрировал важность определения ОМФ в продуктах питания: наибольший интерес исследователей вызывали мед (20 %), зерновые и продукты их переработки (19 %) и напитки (13 %). На долю фруктовой и овощной продукции, детских смесей и продуктов для детского питания, а также кофе приходится по 8 % от общего количества исследованных образцов пищевой продукции.

В таблице приведена сравнительная характеристика хроматографических, спектрометрических и электрохимических методов определения ОМФ (по одному представителю каждой группы методов). Как видно из приведенных данных (таблица), предпочтительным методом определения оксиметилфурфурола в пищевых продуктах является хроматография. В нашей стране для контроля содержания ОМФ в пищевых продуктах применяются стандартизованные методики, основанные на колориметрии, спектрометрии и ВЭЖХ.

Таким образом, в настоящее время накоплен значительный научный и практический материал в данной области исследований. Однако до сих пор существует проблема выбора оптимальных методов определения концентрации ОМФ в сложной органической матрице, которой являются многие пищевые продукты. Для этой цели в большей степени подходят хроматографические методы, но для контроля ОМФ в условиях производства, они малопригодны из-за сложности и дороговизны инструментальной базы. Использование спектрометрии в

этом случае является предпочтительнее, однако имеется целый ряд факторов, не позволяющих получать достоверные и воспроизводимые результаты.

Таблица – Сравнительная характеристика разных методов определения ОМФ

Аналитический параметр	Качественные и количественные значения методов определения ОМФ		
	ультрафиолетово-видимая спектрофотометрия (UV/Vis)	высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC)	циклическая вольтамперометрия (CV)
Точность (%)	2,1–5,5	0,6–8,0	5,5
Извлечение (%)	93,5–106	83,0–105,0	90,2–104,7
Селективность	хорошая	отличная	плохая
Чувствительность	хорошая	хорошая	плохая
Надежность	отличная	хорошая	плохая
Пропускная способность образца	умеренная	низкая	умеренная
Подготовка образца	умеренная	высокая	низкая
Дериватизация	да	да	нет
Стоимость	низкая	умеренная	низкая
Применимость к анализу ОМФ	средняя	высокая	низкая

ЛИТЕРАТУРА

1. Martins FCOL., Alcantara GMRN., Silva AFS., Melchert WR., Rocha FRP. The role of 5-hydroxymethylfurfural in food and recent advances in analytical methods. // Journal of Food Chemistry. – 2022. – No. 30. – 395:133539. – DOI: 10.1016/j.foodchem.2022.133539.
2. Capuano E., Fogliano V.. Acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural (HMF): A review on metabolism, toxicity, occurrence in food and mitigation strategies // Food Science and Technology. – 2011. – No. 44. – P. 793–810. – DOI: 10.1016/j.lwt.2010.11.002.
3. Шилова, Н.А. К вопросу о содержании оксиметилфурфурола в продуктах питания/ Н.А. Шилова, Е.И. Полянских // Здоровье и окружающая среда: сборник науч. трудов ГУ «Респ. научно-практ. центр гигиены»; гл. ред. В.П. Филонов. – 2009. – вып. 14 – С. 220–222.
4. Martysiak-Zurowska D., Borowicz A. A comparison of spectrophotometric Winkler method and HPLC technique for determination of 5-hydroxymethylfurfural in natural honey // Chemia Analityczna. – 2009. – No. 54 (Vol. 5). – P. 939–947.

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОРЧИ ПРИ ХРАНЕНИИ КОМБИКОРМОВ ДЛЯ ПТИЦ

Контроль качества кормов, кормовых добавок в отношении их безопасности осуществляется ветеринарной службой Республики Беларусь. Среди перечня проверяемых показателей: зараженность вредителями хлебных запасов, содержание микотоксинов и токсичных элементов, наличие патогенных микроорганизмов, кислотное и перекисное числа [1].

Химический состав комбикорма может изменяться при протекании различных биохимических реакций в период его хранения. Изменения жировой составляющей связаны с процессами гидролиза и автоокисления. Ограниченность данных отечественных исследований по окислительной порче комбикормов при его хранении стало основанием для данной работы, цель которой – определение степени изменения уровней кислотного и перекисного числа.

Объектом исследования были образцы комбикорма КДП-6 для цыплят бройлеров от 24-х дней и до убоя по СТБ 1842 [2], приобретенные в розничной торговой сети.

Предмет исследования:

1) кислотное число – показатель, характеризующий количество свободных жирных кислот и других нейтрализуемых щелочью сопутствующих триглицеридам веществ (мг КОН/ 1 г), определяли по ГОСТ 13496.18 [3]. Сущность метода заключается в титровании свободных жирных кислот, извлеченных из продукта экстрагированием эфиром или хлороформом в стеклянной колонке;

2) перекисное число – показатель, характеризующий количество первичных продуктов окисления липидов (гидроперекисей и пероксидов) ($1/2O$ ммоль/ кг или % I_2), определяли по ГОСТ 31485 [4]. Метод определения основан на реакции взаимодействия перекисей и гидроперекисей, содержащихся в продукте, с йодистым калием в кислой среде и последующем количественном определении выделившегося йода раствором тиосульфата натрия титриметрическим методом.

Хранение образцов осуществляли при 3°C (холодильник ATLANT MXM 268) и 25°C (термостат ТС-1/80) с ежедневным контролем температуры. Отбор образцов для исследований проводили каждые 14 дней в течение срока хранения комбикорма (2 месяца со

дня изготовления).

Результаты определения кислотного и перекисного числа в хранившихся образцах комбикорма представлены на рисунках 1 и 2 в виде величины прироста исследуемых характеристик относительно их исходного уровня.

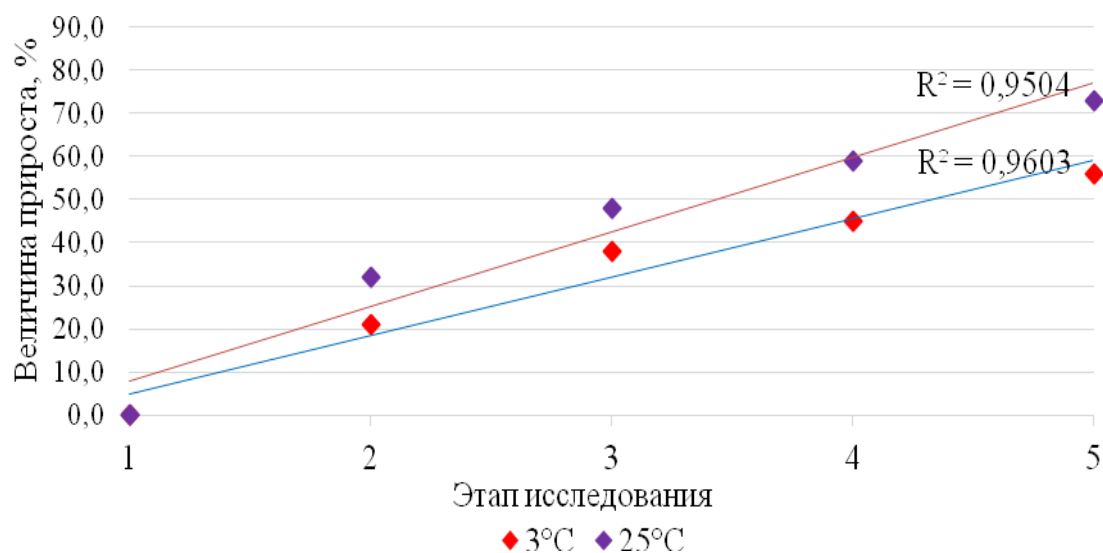


Рисунок 1 – Динамика прироста величины кислотного числа в процессе хранения комбикорма КДП-6

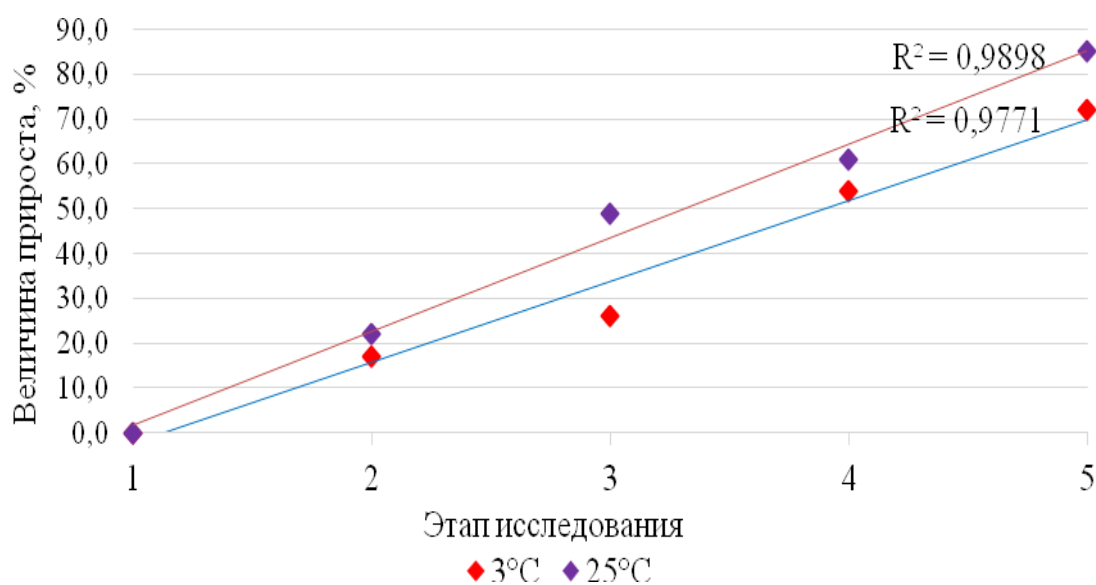


Рисунок 2 – Динамика прироста величины перекисного числа в процессе хранения комбикорма КДП-6

Полученные данные, представленные на рисунках, свидетельствуют о наличии тенденции по увеличению исследуемых характеристик в течение всего срока хранения комбикорма. Для кислотного

числа возрастание исходного уровня характеристики для образцов хранившихся при 3 и 25°C составило 21,0, 38,0, 45,0, 56,0 и 32,0, 48,0, 59,0, 73,0 % на 2, 3, 4 и 5 этапах исследования соответственно. Увеличение перекисного числа в аналогичных исследованиях составило 17,0, 26,0, 54,0, 72,0 и 22,0, 49,0, 61,0 , 85,0 % соответственно.

Приведенные на рисунках 1 и 2 расчетные значения коэффициентов корреляции – $R^2 \geq 0,89$ – указывают на линейный характер динамики исследуемых характеристик при хранении комбикорма.

Для статистической проверки наличия тенденций по увеличению кислотного и перекисного чисел в хранившихся образцах продукции была проведена проверка средних значений, полученных на каждом этапе исследования, по критерию Стьюдента [5]. Результаты представлены в табл.

Таблица – Проверка средних значений исследуемых характеристик по критерию Стьюдента

Исследуемый показатель	Сравниваемые этапы исследования	Расчетный критерий Стьюдента $t_{расч}$ для средних значений, полученных при различных режимах хранения	
		3°C	25°C
Кислотное число	1-2	5,900	15167,670
	1-3	4,745	9,366
	1-4	50,575	10,028
	1-5	8,207	12,408
Перекисное число	1-2	16,981	30,764
	1-3	21,914	40,546
	1-4	51,738	12,869
	1-5	13,938	14,974

Из данных, представленных в табл. видно, что значения расчетных критериев Стьюдента были всегда больше табличного значения $t=4,303$ (соответствует доверительной вероятности $p=0,95$; степени свободы $f=2$), что подтверждает наличие тенденции по возрастанию уровня исследуемых характеристик в процессе хранения комбикорма.

На основании проведенных экспериментальных исследований по определению степени изменения характеристик кислотного и перекисного чисел комбикорма при хранении можно заключить следующее:

– интенсивность прироста изучаемых характеристик статистически достоверно имеет тенденцию по возрастанию исходного уровня в пределах 56,0–72,0% и 73,0–85,0% при режимах хранения 3 и 25°C соответственно и линейный характер независимо от температуры хранения комбикорма;

– хранение комбикормов при более низких температурах (из допустимого интервала) способствует снижению интенсивности окислительных процессов, протекающих в комбикормах, и как следствие, сохранению безопасности продукции более продолжительный период.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ветеринарно-санитарные правила обеспечения безопасности кормов, кормовых добавок и сырья для производства комбикормов : Постановление министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь 10 фев 2011 г. № 10.

2. Комбикорма для сельскохозяйственной птицы. Общие технические условия: СТБ 1842-2008. – Введ. 01.07.2008. – Минск : Гос. комитет по стандартизации Респ. Беларусь, 2008. – 24 с.

3. Комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения кислотного числа жира: ГОСТ 13496.18-85. – Введ. 01.07.86. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2011. – 7 с.

4. Комбикорма, белково-витаминно-минеральные, концентраты, метод определения перекисного числа (гидроперекисей и пероксидов): ГОСТ 31485-2012. – Введ. – 01.07.2013. – М.: Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации, 2012. – 14 с.

5. Бурилич, И. Н. Задача проверки однородности двух независимых выборок / И. Н. Бурилич, Е. В. Журавлева, Е. В. Скрипкина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Управление, вычислительная техника, информатика. Медицинское приборостроение. – 2016. – № 1(18). – С. 62-65. – EDN VVSAMH.

УДК 615.281.014.22

Н. Ю. Адамцевич, канд. биол. наук, ст. науч. сотр.;

А. Ю. Босякова, мл. науч. сотр.

(БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО СРЕДСТВА

Трансдермальные терапевтические системы (ТТС) представляют собой инновационный подход доставки действующих веществ через кожу, обеспечивая удобство, безопасность и эффективность лечения. В настоящее время наблюдается значительный рост научных исследований по разработке новых ТТС для лекарственных средств, которые традиционно применяются парентерально либо перорально, например, антибиотиков, используемых для лечения инфекций, вызванных устойчивыми бактериями [1].

Ванкомицин является важным полипептидным антибиотиком, который играет ключевую роль в лечении бактериальных инфекций, активен в отношении грамположительных бактерий, например, *Staphylococcus spp.*, *Streptococcus spp.*, *Clostridium spp.* и др. [2].

Таким образом, разработка ТТС антибиотиков представляет собой перспективное направление, которое позволит снизить неудобства применения антибактериальных средств и избежать их прохождения через желудочно-кишечный тракт, что снижает риск побочных эффектов. Кроме этого, ТТС обеспечивают постоянное и контролируемое высвобождение действующих веществ, что способствует поддержанию терапевтической концентрации в организме.

Цель данной научно-исследовательской работы – получение новой ТТС антибактериального средства (ванкомицина гидрохлорида).

Ключевой проблемой трансдермального переноса являются трудности при проникновении активного фармацевтического компонента через кожу. Согласно аналитическому обзору литературы, большинство антибиотиков (в том числе полипептидной природы) не обладают благоприятными свойствами для пассивной трансдермальной диффузии. Таким образом, существуют различные методы, позволяющие улучшить проникновение молекул через кожу: химические (введение пенетраторов, например, диметилсульфоксида (ДМСО)), физические (ионофорез, электропорация), механические (микроиглы).

Для получения гидрофильной мази (геля) ванкомицина в качестве гелеобразователя выбран карбопол, который, согласно литературным данным, обладает рядом преимуществ по сравнению с другими аналогами [3]. Методики приготовления геля на основе карбопола и результаты представлены в таблице.

Таблица – Приготовление геля, содержащего ванкомицин (1 масс. %)

№ п/п	Описание способа приготовления геля	Результат
1	2	3
1	1. Растворение карбопола в 60% объема воды, необходимой для приготовления всего геля, и настаивание в течение 1 ч. 2. Растворение ванкомицина в оставшихся 40% воды. 3. Смешение полученных растворов (перемешивание в течение 30 мин).	После добавления к полученному гелю раствора ванкомицина наблюдалось выпадение белого осадка.
2	Способ № 1, отличающиеся тем, что перед добавлением раствора ванкомицина к гелю	После добавления раствора аммиака к полученному ге-

	добавляли 10%-ного NH_3 (1 капля на 10 г геля).	лю, он становился прозрачным и более густым. После добавления раствора ванкомицина наблюдалось выпадение белого осадка.

Продолжение таблицы

1	2	3
3	Способ № 1, отличающиеся тем, что после смешения растворов добавляли 10%-ного NH_3 (1 капля на 10 г геля).	После добавления к полученному гелю раствора ванкомицина наблюдалось выпадение белого осадка. Однако после добавления раствора аммиака образовался однородный гель белого цвета.
4	Способ № 3, отличающиеся тем, что после добавления 10%-ного NH_3 , вводили ДМСО (10 % от массы геля).	После добавления к полученному гелю раствора ванкомицина наблюдалось выпадение белого осадка. Однако после добавления раствора аммиака образовался однородный гель белого цвета. После добавления ДМСО гель стал однородным и прозрачным.

Для получения геля приемлемой консистенции выполнен анализ содержания карбопола и растворителя с целью выбора наиболее оптимальной основы. В качестве растворителя использовали воду и фосфатный буферный раствор (БР) с рН 5,8. Использование БР с более высоким рН не целесообразно, так как рН кожи человека составляет от 4,3 до 6,2, следовательно, для предотвращения раздражения следует получить гель с рН не выше 6,0. В БР с более низким рН карбопол не образует гелей.

Установлено, что наиболее приемлемая консистенция геля характерна для 1,0%-ного содержания карбопола. Растворение указанного гелеобразователя оптимально проводить в воде, так как в БР не образовывался гель нужной консистенции. При нейтрализации геля 10%-ным раствором аммиака полученный гель становится более вязким и прозрачным, при этом рН не превышал 6,0. При добавлении раствора ванкомицина к гелю на основе карбопола он становился более жидким за счет снижения рН, кроме этого, наблюдалось выпадение белого осадка. Однако при нейтрализации раствора 10%-ным аммиаком после смешения ванкомицина с гелем рН повысился, вследствие чего наблюдалось образование гелевой конси-

стенции. В качестве пенетратора в гель вносили ДМСО (10 масс. %), после чего добавляли 10%-ный раствор аммиака.

На электронном спектре полученного геля наблюдался максимум поглощения при (280 ± 5) нм, соответствующий ванкомицин гидроклориду. Можно предположить, что данной антибиотик в полученном геле находится в «свободном» состоянии, что будет способствовать его высвобождению.

На следующем этапе исследований в лабораторных условиях будут получены образцы разработанной ТТС ванкомицина и исследованы ее свойства (например, стабильность, скорость высвобождения действующего вещества).

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Breaking boundaries: the advancements in transdermal delivery of antibiotics / Z. Alkilani [et all.] // Drug Delivery. 2024. – Vol. 31, no. 1. – P. 3–18.

2. Сизенцов А. Н., Мисетов И. А., Каримов И. Ф. Антибиотики и химиотерапевтические препараты. – Оренбург: ОГУ, 2012. – 489 с.

3. Анурова М. Н., Бахрушина Е. О., Демина Н. Б. Обзор современных гелеобразователей в технологии лекарственных форм // Химико-фармацевтический журнал. – 2015. – Т. 49, № 9. – С. 39–46.

УДК 004.056:655.3.026.7

Н. П. Мидуков, д-р техн. наук, проф.
(СПбГУПТД, г. Санкт-Петербург);

М. А. Зильберглейт, д-р хим. наук, проф.,

С. К. Грудю, канд. техн. наук, зав. кафедрой ПОиСОИ,

И. В. Николайчик, канд. техн. наук, ст. препод.
(БГТУ, г. Минск)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ БУМАГИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОСОПАДАЮЩЕГО СВЕТА

Одним из наиболее многообещающих методов, используемых для повышения надежности идентификации, стало применение косопадающего света. Этот метод основывается на анализе взаимодействия света с веществом, что дает возможность выявлять уникальные характеристики бумаги и защищенных элементов, таких как водяные знаки, микропечать и другие признаки, которые не удастся обнаружить при использовании световых потоков в более привычных спек-

трах. Наоборот, косопadaющий свет позволяет оправдывать его применение на ряде охраняемых и признанных флагманскими элементами.

Метод косопadaющего света не только позволяет обнаруживать подделки, но и дает возможность всесторонне анализировать оригинальные документы. Например, применение этого оптического метода может помочь в обнаружении множества изменений. Исправления или даже небольшие изменения в текстах или изображениях можно с высокой вероятностью выявить с помощью косопadaющего света. Этот метод также позволяет проверять, действительно ли имеется та или иная охранная подпись, не нарушая целостности проверяемого документа. Это особенно важно для паспортов, виз, финансовых документов, сертификатов. Помимо этого, использование косопadaющего света может быть объединено с рядом других технологий, например, с компьютерным зрением и машинным обучением, чтобы создать более совершенные системы идентификации. Эти системы могут легко и быстро анализировать изображения документов и выявлять в них признаки подтасовки.

В данной работе будет рассмотрено применение оптических методов в идентификации бумаги, его преимущества и недостатки, а также примеры успешного использования в различных областях, таких как банковское дело, государственные учреждения и правоохранительные органы. Анализ существующих технологий и методов позволит глубже понять, как косопadaющий свет может стать важным инструментом в обеспечении безопасности и достоверности документов [1–4].

Оптические исследования образцов бумаги осуществлялась на приборе контроля подлинности документов «Регула» 4325. В качестве образцов использовались образцы импортная бумага Clairefontaine, 80 г/м² и бумага для офсетной печати, 60 г/м². Количество экспериментальных точек составило 20, по 10 для каждого объекта. Примеры изображения образцов приведены на рис. 1.



**Рисунок 1 – Изображение образцов бумаги в правом косопadaющем свете:
1 – бумага Clairefontaine, 2 – офсетная бумага**

Методы анализа: 1. Вероятностный нейронный сетевой классификатор (PNN), который реализует непараметрический метод для классификации наблюдений в одну из g групп на основе p наблюдаемых количественных переменных. 2. Дискриминантный анализ – статистический метод, используемый для различения и прогнозирования членства в группах на основе нескольких предикторных переменных. 3. Методы главных компонент – его основная цель заключается в том, чтобы преобразовать многомерные данные в более низкоразмерное пространство, сохраняя при этом как можно больше информации.

В качестве параметров были выбраны: яркость в градациях серого, среднеквадратичное отклонение, асимметрия и эксцесс гистограммы распределения яркости. Обсуждение результатов эксперимента: применение стандартного метода сравнения, основанного на пиксельном анализе изображений, показало, что степень сходства между образцами невелика, что было ожидаемо, поскольку объекты были выбраны из совершенно разных групп. Тем не менее, сходство между изображениями бумаги Clairefontaine и офсетной бумагой составило 49%. Таким образом, формальный анализ, основанный исключительно на различиях в значениях яркости пикселей, в данной ситуации вряд ли будет приемлемым.

В нашей работе было использовано стандартизированные значения коэффициентов дискриминационной функции и одно дискриминационное уравнение с коэффициентами в стандартизованном виде. В таблице 1 приведены результаты классификации дискриминационного анализа (процент правильно классифицированных 95%).

Таблица 1 – Результаты классификации дискриминационного анализа

Бумага	Размер группы	Степень соответствия	
		бумага Clairefontaine	бумага для офсетной печати
Бумага Clairefontaine	10	9 (90,00%)	1 (10,00%)
Бумага для офсетной печати	10	0 (0,00%)	10 (100,00%)

Используя технологию Forward Selection можно получить и лучший результат: 100% распознавание. Полученный результат хорошо согласуется с результатами кластерного анализа, дендограмма которого была построена для метода ближайшего соседа при мере близости в виде расстояния Евклида. Чего нельзя сказать, рассматривая результаты корреляционного анализа между переменными используемыми для анализа. Практически все они оказались статистически значимыми для уровня достоверности 95%. Некоторые пары, имеющие высокие коэф-

фициенты корреляции были сохранены при использовании технологии Forward Selection.

Результаты использования нейросети для обучения показаны на рис. 2 и в таблице 2. Как следует из полученных данных методика, основанная на нейронных сетях, показывает лишь 90% разделения.

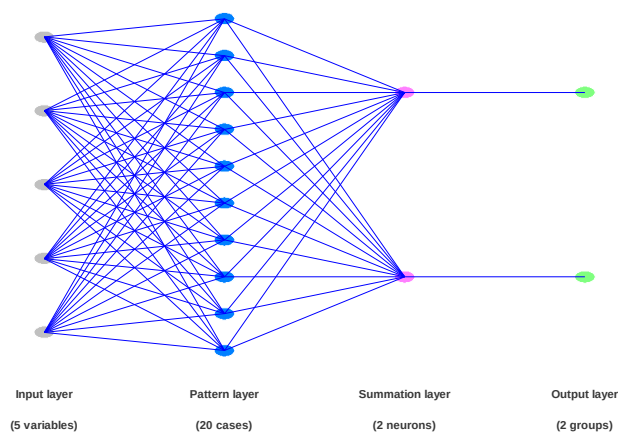


Рисунок 2 – Нейронная сеть, использованная для обучения

Использование метода главных компонент позволило выделить две компоненты, которые покрывают 87 % дисперсии. Последующая классификация показала, что дискриминационный анализ, который использует двумерные значения главных компонент, позволяет верно классифицировать 80% первой и второй бумаг. Увеличение числа факторов до 3 позволило лишь незначительно увеличить качество идентификации до 85% : 80% для первой бумаги и 90% для второй. Так как использование третьего фактора позволила поднять оценку дисперсии до 94,8%, то дальнейшее увеличение числа факторов нецелесообразно.

**Таблица 2 – Результаты классификации дискриминационного анализа
(процент правильно классифицированных 90%)**

Бумага	Размер группы	Степень соответствия	
		Бумага Clairefontaine	Бумага для офсетной печати
Бумага Clairefontaine	10	10 (100,00%)	0 (0,00%)
Бумага для офсетной печати	10	2 (20,00%)	8 (80,00%)

Таким образом, выше был приведен простой и эффективный пример использования методов распознавания образов, при обработке данных, полученных при использовании косопедающего света при измерении в аппарате «Регула». Показано, что эффективность идентификации падает в ряду методов: дискриминационный анализ,

нейронные сети, метод главных компонент.

Мы считаем, что предложенный подход имеет важное значение для отраслей, связанных с производством бумажной продукции, так как он может быть использован для идентификации и поддержания стандартов качества, а также для обеспечения устойчивости процесса изготовления бумаги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee J, Kim H, Yook S, Kang T. Y. Identification of document paper using hybrid feature extraction // *J Forensic Sci.* 2023. Vol. 68. No. 5. P. 1808-1815. DOI: 10.1111/1556-4029.15330.
2. Zhang X, Cui J, Wang W, Lin C. A Study for Texture Feature Extraction of High-Resolution Satellite Images Based on a Direction Measure and Gray Level Co-Occurrence Matrix Fusion Algorithm // *Sensors (Basel).* 2017. Vol. 17. No. 7. P. 1474. DOI: 10.3390/s17071474.
3. Spence L., Baker A., Byrne J. Characterization of document paper using elemental compositions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry // *J Anal At Spectrom.* 2000. Vol. 15. No. 7. P. 813–819. DOI.org/10.1039/b001411g.
4. Jang, K. J., Heo, T. Y., and Jeong, S. H. Classification option for Korean traditional paper based on type of raw materials, using near-infrared spectroscopy and multivariate statistical methods // *BioRes.* 2020. Vol. 15. No. 4. P. 9045–9058. DOI:[10.15376/biores.15.4.9045-9058](https://doi.org/10.15376/biores.15.4.9045-9058).

УДК 676.017

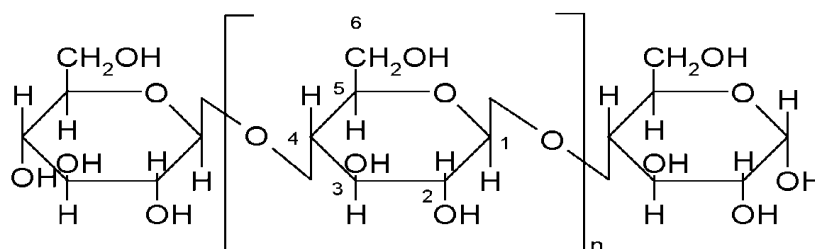
М.А. Мидукова, канд. техн. наук, преп.
(СПбГУПТД, г. Санкт-Петербург, Россия)

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ НА УДАЛЕНИЕ ТОНЕРА ОТ ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКОН

Наиболее перспективный и эффективный способ снижения химикатов при очистке макулатуры на сегодняшний день является ферментативная обработка. Ферментная обработка осуществляется совместно с флотацией, она позволяет существенно сократить расходы химикатов и энергозатраты [1–3]. На сегодняшний день известно применением ферментов в целлюлозно-бумажной промышленности: амилазы (для улучшения процесса роспуска бумажной массы, деинкинга); ксиланазы (при отбелке целлюлозных волокон, а также для улучшения процесса роспуска бумажной массы); целлюлазы (деинкинг, при обезвоживании волокнистого материала, модификация поверхности, повышение эффективности размола волокнистой суспен-

зии); липазы (при удалении смоляных затруднений, очистка); эстеразы (блокирует процессы налипания); протеазы (удаление слизи) [2]. В составе офисной бумаги содержится целлюлоза, при взаимодействии с ферментами происходит частичная деструкция макромолекулы целлюлозы до целлобиазы, а в дальнейшем до глюкозы. Для того чтобы понять химическое взаимодействие целлюлозы с ферментами, нужно рассмотреть строение самой целлюлозы.

Целлюлоза – это линейный полисахарид, макромолекулы которой представляют собой длинные, не имеющие разветвлений цепи. Макромолекулы построены из мономерных звеньев ангидро β -D-глюкопиранозы (остатков β -D-глюкозы), соединенных гликозидными связями 1 – 4 (рис. 1).



целлюлоза

Рисунок 1 – Строение макромолекулы целлюлозы [4]

Разрушающие целлюлозу ферменты (целлюлазы) образуются в результате биосинтеза микроорганизмов. К целлюлазам относится целый комплекс ферментов, которые поэтапно гидролизуют целлюлозу до глюкозы (рис. 2).

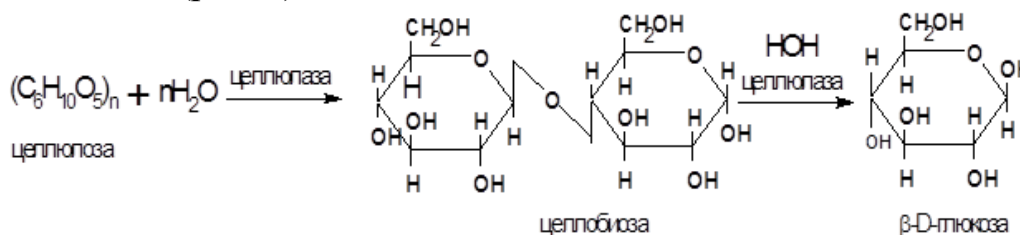


Рисунок 2 – Гидролиз целлюлозы до глюкозы под действием фермента

Ферментативный гидролиз целлюлозы постоянно осуществляется в природе при разложении растительных остатков микроорганизмами. Но этот процесс идет медленно, что объясняется прежде всего сложностью строения целлюлозы. В отличие от других типов ферментативных реакций, которые протекают в растворе, целлюлазы действуют на раздвиге фаз раствора ферментов и нерастворимой поверхности субстрата. На скорость ферментативного гидролиза целлюлозы оказывают прямо пропорциональную зависимость концентрация фер-

мента, сорбированного на субстрате, и площадь поверхности субстрата.

В настоящее время ферментативный гидролиз древесного растительного сырья в промышленном масштабе пока не проводится. Это объясняется отсутствием высокоактивных препаратов, способных превращать нативную целлюлозу в реакционноспособный продукт, доступный для действия гидролитических ферментов.

Ферментативная обработка – это еще одно направление в области очистки целлюлозных волокон от тонера, которое сегодня используется на промышленных предприятиях Европы и Америки.

С недавнего времени европейские страны прекратили поставку ферментов, и развитие системы очистки вторичных волокон с использованием ферментов в России остановилось на стадиях предварительных опытно-промышленных испытаний. Однако появились ферменты отечественного производства, которые требуют исследования, оценки их влияния на оптические и механические свойства производимой продукции.

В целом ферменты имеют ряд преимуществ перед обычными химическими реагентами: ускоренный роспуск макулатуры, отказ от традиционных химикатов, лучшее обезвоживание макулатурной массы, повышение механической прочности бумаги, снижение эксплуатационных расходов, снижение затрат на очистку оборотной воды за счет снижения потребления небiorазлагаемых химикатов и поверхностно-активных веществ.

Некоторые ферменты позволяют повысить оптические свойства волокнистого материала, за счёт удаления тонера вместе с фибриллами либо путём делигнификации целлюлозных волокон [5 – 9]. Такие механизмы воздействия ферментов на целлюлозные волокна снижают механические свойства, так как прочные водородные связи между целлюлозными волокнами в большинстве случаев возникают между фибриллами, количество которых заметно снижается при ферментативной обработке.

Одними из наиболее распространённых ферментов, которые используются при флотации, являются целлюлазы и α -амилазы. Механизм воздействия связан с разрушением фибрилл, которое осуществляется при взаимодействии с ферментом. Печатная краска при этом удаляется вместе с фибриллами.

После обработки ферментами волокна претерпевают значительные изменения в своей морфологии, в частности уменьшение фибрилляции (как показано на рис. 3). Важно отметить, что, хотя удаление фибрилл с частицами краски может повысить белизну, это также может привести к значительному снижению механических параметров.

Поэтому в большинстве исследований, связанных с переработкой макулатуры ферментами, анализируются механические парамет-

ры получаемых образцов [10 – 13].

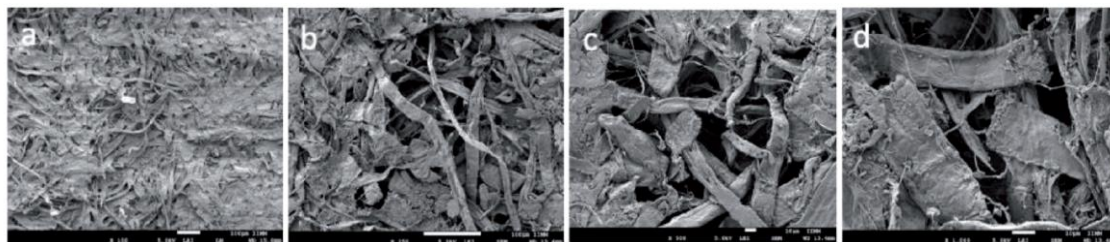


Рисунок 3 – Влияние фермента на фибрилляцию волокон

Использование ферментов при очистке макулатуры вызывает интерес, несмотря на то, что это направление достаточно новое. В нашей стране исследование физико-химических явлений, связанных с ферментативной обработкой макулатуры, не так много, и они касаются решения конкретных научно-технических задач. Практически все научные разработки, связанные с влиянием ферментов на обработку целлюлозного материала, проводятся на зарубежном материале и целью исследования является их влияние на организованные у нас технологические условия. Эффективность использования ферментов зависит во многом от технологии производства.

Как показывает практика использования ферментов на предприятии, результаты научных испытаний в лаборатории могут существенно отличаться от производственных. Поэтому, прежде чем, приступить к использованию ферментов, необходимо рассмотреть существующие технологии очистки макулатуры от тонера в условиях наших предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новожилов, Е.В. Применение ферментных технологий в целлюлозно-бумажной промышленности: монография / Е.В. Новожилов. – ИПЦ САФУ. – Архангельск, 2013. – 364 с.
2. Кондаков, А.В. Ферментные технологии для подготовки макулатуры к изготовлению бумаги и картона. Специальность 05.21.03. «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»: автореф. дис. канд.техн.наук. / А.В. Кондаков: ГОУ ВПО «САФУ». – Архангельск, 2009. – 16 с.
3. Новожилов, Е.В. Определение содержания крахмала в волокнах макулатурной массы и оборотной воде / Е.В. Новожилов, Е.В. Смирнов, И.В. Тышкунова // Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов. II Междунар. науч.-техн. конф. г. Архангельск, 10-12 сентября 2013 г. С.139-145.
4. Терентьева, Э.П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие / Э.П. Терентьева, Н.К. Удовенко, Е.А. Павлова. – СПб., 2014. – Часть 1. – 54 с.

5. Ванчаков, М.В. Интенсификация розпуска макулатуры в воде / М.В. Ванчаков, А.С. Смолин, А.В. Канарский // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №16. – С. 27–30.
6. Lipin, V. Effect of the enzyme lipase on delignification of kraft pulp / V. Lipin, I.A. Fedoskin, O. Dergacheva, E.Y. Demiantseva // Fibre Chemistry. – 2022. – No. 2. – Vol. 54. – P. 170-152.
7. Fedoskin, I.A Optimization by a Response Surface Method of Delignification of Kraft Pulp Using Lipase Enzyme / I.A. Fedoskin, D.D. Ernandes Garcia, V. Lipin, M.N. Tarachenkova // Fibre Chemistry. – 2022. – No. 7. – Vol. 54. – P. 209–213.
8. Осовская, И.И. Гидрофильность природных полимерных материалов. Кислотный и ферментативный гидролиз при отбелке целлюлозы: учеб. пособие /И.И. Осовская, И.А. Федоскин — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. – 58 с.
9. Sharma, A. A Xylanase and laccase based enzymatic kraft pulp bleaching reduces adsorbable organic halogen (AOX) in bleach effluents: A pilot scale study / A. Sharma, V.V. Thakur, A. Shrivastava, R.K. Jain, R.M. Mathur, R. Gupta, R.C. Kuhad // Bioresource Technology.– 2014. – No. 169. – P. 96–102.
10. Thakur, V.V. Studies on xylanase and laccase enzymatic pre-bleaching to reduce chlorine-based chemicals during cen ecf bleaching / V. Thakur, R.K. Jain, R.M. Mathur // Bioresources. – 2012. – Vol. 7. – No. 2. – P. 2220–2235.
11. Escudero, G.R. Deinking of Mixed Office Waste (MOW) Paper Using Enzymes / G.R. Escudero, G.P. Jeovani, Ch. R. Párez // IntechOpen. – 2021. – 10 p.
11. Pathak, P. Optimization of chemical and enzymatic deinking of photocopier waste paper / P. Pathak, N.K. Bhardwaj, A.K. Singh // Bio-Resources. – 2011. – Vol. 6. – No. 1. – P. 447–463.
12. Tsatsis, D.E. Enzymatic deinking for recycling of office waste paper / D.E. Tsatsis, D.K. Papachristos, K.A. Valta, A.G. Vlyssides, D.G. Economides // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2017. – No. 5. – Vol. 2. – P. 1744–1753.

С. А. Дониёров, Д. А. Хандамов, д-р хим. наук, проф.,
А. Ш. Бекмирзаев, Ш. Б. Хонқулов
(ТХТИ, г. Ташкент)

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ХРОМА НА ПРИРОДНЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ БЕНТОНИТАХ

В настоящее время, с увеличением спроса на кожаную продукцию, количество предприятий по переработке кожи продолжает расти. В кожевенных производствах хромовые соли являются наиболее часто используемыми для обработки кожи. Однако из-за сброса неочищенных сточных вод этих предприятий в водоемы, наблюдается негативное воздействие на окружающую среду. В последнее время ускорение индустриализации приводит к увеличению концентрации и накоплению хромовых ионов в воде и окружающей среде, поскольку хром является одним из самых распространенных металлов в водоемах [1]. Хромовые соли, используемые в сточных водах, составляют около 25-30% от общего количества хромовых соединений, применяемых в процессах кожевенного производства [2]. Высокая концентрация хрома представляет собой серьезную угрозу для здоровья человека [3]. В данном исследовании использовались дешевые адсорбенты — природный Дехқонободский бентонит (DB) и активированный 15% серной кислотой бентонит (DB15), для удаления Cr^{6+} из воды. Для определения влияния температуры на процесс адсорбции были проведены эксперименты по изотермам адсорбции хромовых ионов при разных температурах: 288, 293, 298, 308 и 318 К. Эксперименты проводились при различных начальных концентрациях Cr^{6+} , варьирующихся от 0,05 до 0,5 мг/л [4]. Из полученных изотерм адсорбции видно, что с повышением температуры в интервале 288-298 К увеличивается количество адсорбированных хромовых ионов.

Это связано с тем, что повышение температуры способствует увеличению кинетической энергии молекул, что ускоряет движение хромовых ионов, увеличивая их диффузию в активные центры и поры адсорбентов. Однако при температуре от 308 до 318 К наблюдается снижение эффективности адсорбции. Это может быть связано с тем, что при высоких температурах хромовые ионы приобретают высокую кинетическую энергию, что способствует их более свободному движению. Условия эксперимента: концентрация бентонита 1,0 г/л, рН среды = 7,0, время взаимодействия адсорбента с адсорбатом = 60 минут, скорость перемешивания = 150 об/мин.

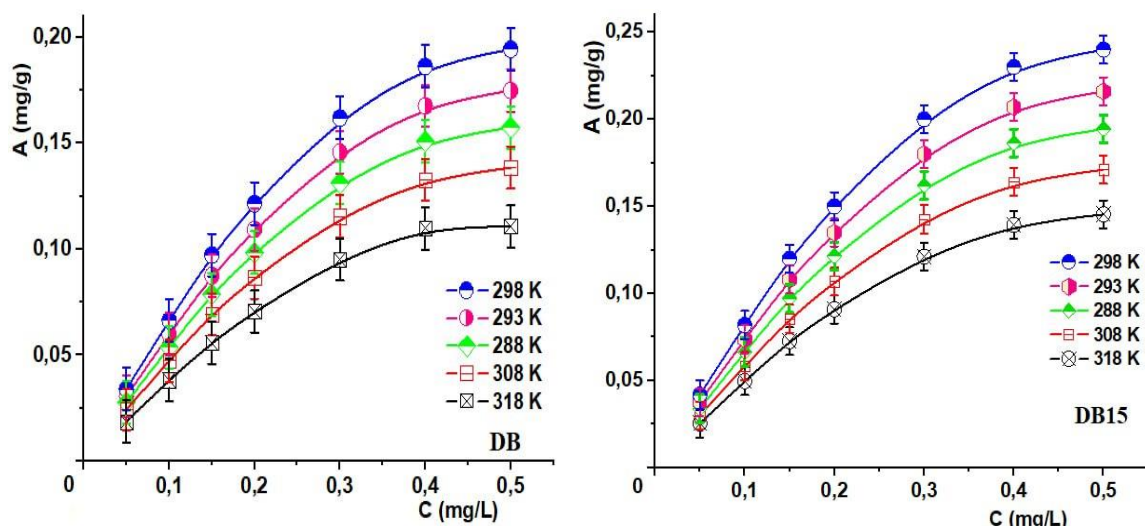


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции ионов хрома на адсорбентах DB и DB15 при различных температурах (288, 293, 298, 308 и 318 K)

При анализе адсорбции ионов хрома на кислотно-активированных бентонитах использовались модели адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича (Д-Р). Применение этих моделей способствует более точному описанию физико-химических механизмов адсорбции и адсорбционного процесса [5-6].

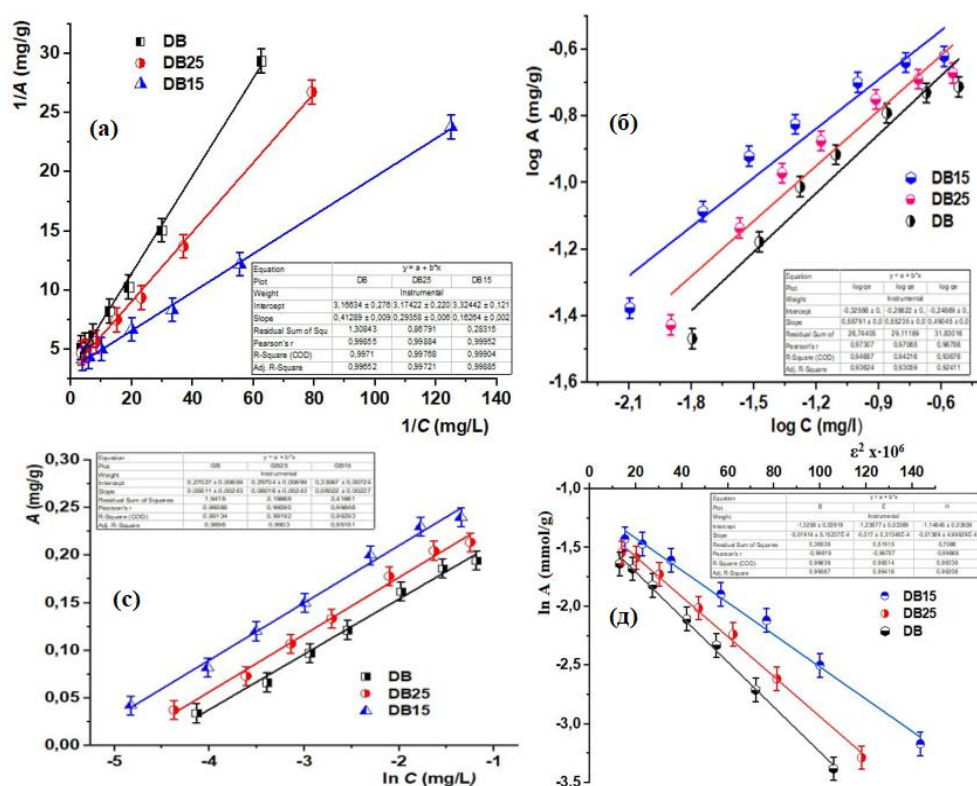


Рисунок 2 – Графики изотермических моделей Ленгмюра (а), Фрейндлиха (б), Темкина (с), Дубинина-Радушкевича (д) для адсорбции ионов хрома на адсорбентах

Для моделей Ленгмюра, DB, DB15 и DB25 были определены максимальные значения адсорбционной ёмкости ($q_{\max}$ (мг/г)): для DB – 0,315 мг/г, для DB25 – 0,305 мг/г, а для DB15 – 0,325 мг/г. Значение склонности к адсорбции, K_L (Л/мг), оказалось наибольшим для DB15 (20,440 Л/мг), что свидетельствует о высоком его сродстве к ионам PO_4^{3-} . Значение R^2 для модели Ленгмюра было высоким для всех трёх адсорбентов (DB: 0,996; DB25: 0,997; DB15: 0,998), что подтверждает хорошее соответствие модели данным.

Данные о адсорбции хромовых ионов в воде на кислотно-активированных адсорбентах DB, DB15 и DB25 согласно моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радushкевича приведены в следующей табл.

Таблица – Данные по адсорбции ионов хрома на кислотно-активированных бентонитах марок DB, DB15 и DB25 по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радushкевича

Модели изотерм	Параметры	Адсорбенты		
		DB	DB25	DB15
Ленгмюра	$q_{\max}$ (мг/г)	0,305	0,315	0,325
	K_L (Л/мг)	7,668	10,812	20,440
	R_L	0,025	0,018	0,009
	R^2	0,996	0,997	0,998
Фрейндлиха	K_F (мг/г)	2,116	1,932	1,772
	$1/n$	0,588	0,552	0,365
	n	1,700	1,81061	2,039152
	R^2	0,977	0,942	0,936
Темкина	B_T (Ж/моль)	0,058	0,060	0,060
	K_T (Л/мг)	104,690	139,421	242,507
	R^2	0,989	0,990	0,991
Дубинина-Радushкевича	q_m (мг/г)	0,265	0,289	0,317
	β_d (моль ² /кДж ²)	$1,91 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,37 \cdot 10^{-5}$
	E (кДж/моль)	161,796	171,498	191,040
	R^2	0,995	0,994	0,992

Значения $1/n$ и n модели Фрейндлиха для DB, DB25 и DB15 составляют соответственно: $n = 1,7$; $1,81$ и $2,03$. Поскольку $n > 1$, это указывает на благоприятный процесс адсорбции. Для модели Фрейндлиха наибольшее значение R^2 было получено для DB (0,977), в то время как для DB25 и DB15 значения составляют 0,942 и 0,936 соответственно. По модели Темкина параметр B_T для всех трёх ад-

сорбентов составил: DB – 0,058, DB25 – 0,060, DB15 – 0,060. Значения R^2 для модели Темкина составили: для DB – 0,989, для DB25 – 0,990, и для DB15 – 0,991, что подтверждает хорошее соответствие модели данным.

По модели Дубинина-Радushкевича энергия адсорбции (Е, кДж/моль) для DB15 была наибольшей (191,04 кДж/моль), что свидетельствует о наличии химической адсорбции.

В заключение можно сказать, что модель адсорбции Ленгмюра для всех адсорбентов DB, DB25 и DB15 имеет высокие значения R^2 и хорошо описывает данные. Среди адсорбентов бентонит DB15 продемонстрировал наивысшую эффективность адсорбции по всем моделям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Owlad M., Aroua M.K., Daud W.M.A.W. Hexavalent chromium adsorption on impregnated palm shell activated carbon with polyethyleneimine // *Desalination* 2010. P. 71–77. Doi: 10.1016/j.desal.2009.12.003.
2. Owlad M., Aroua M.K., Daud W.A.W., Baroutian S. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2009. P. 311–333 Doi: 10.1007/s11270-009-0030-3.
3. M. Murugesan., M. Sathishkumar., K. Swaminathan. Bioremediation of chromium contaminated soil: optimization of operating parameters under laboratory conditions // *Journal of Hazardous Materials* 2006. P. 29–36. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.048.
4. Li X., Wu D. *Nanoclay Applications in Advanced Materials: Bentonite-Based Nanocomposites* // *Journal of Nanotechnology*. 2025 №42(7), P.1312–1324.
5. Rengaraj S., Yeon K., Moon S.H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins // *Journal of Hazardous Materials*. 2001. P.255–264 Doi: 10.1016/S0304-3894(00)00305-1.
6. Shukla S.R., Dabhade S.P. Separation, recovery and recycling of chromium from wastewater obtained during reverse osmosis treatment of tannery effluent // *Resources, Conservation and Recycling*. 1992. P. 105–113 Doi: 10.1016/0921-3449(92)90047-2.

УДК 66.097.3, 547.352.3

Б. Мухитдинов, С. М. Туробджанов, д-р техн. наук, акад.
(ТГТУ, г. Ташкент, Узбекистан);

Р. Э. Чориев (ТХТИ, г. Ташкент, Узбекистан)

КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА ИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

В последние годы в нашей республике и ряде зарубежных стран проводятся усиленные работы по синтезу новых дешевых химических средств защиты растений, лекарственных препаратов, красителей, ингибиторов коррозии металлов, экстрагентов, ряда лигандов для получения комплексов с учетом естественного и последственного их воздействия на окружающую среду. В этом аспекте весьма перспективными являются препараты на основе пиридина и различных его производных [1, 2]. Следует также подчеркнуть, что они выгодно отличаются от подобных других соединений повышенной эффективностью при относительно малых дозах, быстро разрушаются, т. е. не накапливаются в испытываемых объектах.

Из-за широкого применения пиридиновых оснований в различных областях к ним имеется повышенное внимание [3, 4]. Например, в настоящее время из пиридина и его гомологов получены и применяются в сельском хозяйстве гербициды сплошного и избирательного действия, инсектициды, фунгициды и бактерициды. Производные пиридина в определенной степени нашли применение и в качестве витаминов, мономеров и полимеров, присадок к маслам, ингибиторов коррозии металлов стабилизаторов суспензий, экстрагентов, красителей и аналитических реагентов. Препараты типа нитропирин и 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин являются стабилизаторами азотных удобрений в почве. На основе этих соединений также разработаны широко используемые лекарства - фтивазид, салюзид и метазид, применяемые при лечении туберкулезных заболеваний.

Целью и задачей работы является: гетерогенно-каталитический синтез пиридиновых оснований на основе ацетона и аммиака, разработка для этой реакции высокопроизводительных катализаторов, изучение их физико-химических характеристик.

Существующие до сих пор синтетические методы получения ПО условно можно разделить на следующие группы: а) получение по реакции Ганча; б) синтез по реакции Байера-Чичибабина; в) получение на основе ацетиленовых соединений; г) синтез из некоторых гетероциклических соединений.

С целью поиска новых стабильных и высокоактивных катализаторов для гетероциклизации моно- и бифункциональных соединений в

паровой фазе приготовлены 7 образцов катализаторов (табл.1).

Таблица 1 – Состав разработанных катализаторов

Состав катализатора, масс. %	Условное обозначение катализатора
ZnO - 20,0; Бентонит -80,0	ЦБК-1
ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -5,0; CdF ₂ -5,0; AlF ₃ -2,0; Na ₂ CO ₃ -4,0; бентонит-79	ЦАХБ-1
ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -5,0; CdF ₂ -2,0; AlF ₃ -2,0; Na ₂ CO ₃ -1,0; каолин-85	ЦХКАБ-3
ZnO - 3,0; CdF ₂ - 5,0; AlF ₃ - 3,0; Каолин-89	ЦАКК-4
CdF ₂ -5,0; ZnO-5,0; Cr ₂ O ₃ -5,0; Fe ₂ O ₃ -5,0; бентонит-80,0	КЦХФ-15
CdF ₂ -2,0; ZnO-3,0; Cr ₂ O ₃ -3,0; Fe ₂ O ₃ -3,0; бентонит -89,0	КЦХФ-20
CdF ₂ -5,0; ZnO-3,0; Cr ₂ O ₃ -3,0; Fe ₂ O ₃ -5,0; бентонит -84,0	ЦКХФ-21

Катализаторы готовили по следующей последовательности. К 180 г бентониту (Навбахорского месторождения) добавляли 10,0 г оксида цинка (ТУ 6-09-4061-75). С целью повышения механической прочности, а также создания кислотных центров на поверхности катализатора и обеспечения равномерного распределения компонентов в носителе к полученной массе добавили 120 мл 3-5%-ного раствора плавиковой кислоты. Образовавшуюся однородную массу формовали через фильер диаметром 4 мм, и провяливали в течение сушили при температуре 100±5 °С в течение 3-х часов, затем прокаливали при температуре 425±25 °С с подъемом температуры на 50 °С в час и поддерживая температуру 450 °С в течении 3-х часов. Затем цилиндры резали длиной 4 мм, отсеивали от пыли. Готовый катализатор имеет состав, вес %. ZnO – 10,0; бентонит – 90,0 %.

Для каждого свежеприготовленного нового катализатора прежде всего найдены такие важные показатели как механическая прочность, удельная поверхность, пористость, насыпная масса и длительность работы в условиях проведенных реакций (до первой регенерации). Все полученные результаты обобщены в табл. 2.

Исследования ЦБК-1 катализатора проводилось с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния на In Via Raman Spectrometer производства компании «Renishaw», Великобритания, при возбуждении линиями RL785 Class 3B Laser лазера с длиной волны излучения 785 нм. В процессе измерений использовалась дифракционная решётка с периодом 1200 линий/мм, а в качестве регистрирующего устройства – штатный детектор Renishaw CCD Camera.

Как видно из рис.1. идентификация сложных спектров, в которых четко проявляется спектр минеральной основы катализаторов и отмечается наложение более слабых колебаний других компонентов, как правило, проблематична, но может осуществляться по полосам поглощения.

Таблица 2 – Некоторые характерные свойства разработанных катализаторов

№	Условные обозначения катализатора	Механическая прочность, кг/см ²	Удельная поверхность, м ² /г	Пористость, см ³ /г	Насыпная масса, г/см ³	Длительность работы до регенерации, ч
1	ЦБК-1	44,0	132	0,38	0,93	250
2	ЦАХБ-1	37,3	140	0,31	0,60	51
3	ЦХКАБ-3	41,4	278,0	0,71	0,72	127
4	ЦАКК-4	41,9	275,2	0,70	0,75	133
5	КЦХФ-15	46,4	274,4	0,67	0,78	129
6	КЦХФ-20	47,1	264,1	0,64	0,79	146
7	ЦКХФ-21	48,6	250,0	0,63	0,85	142

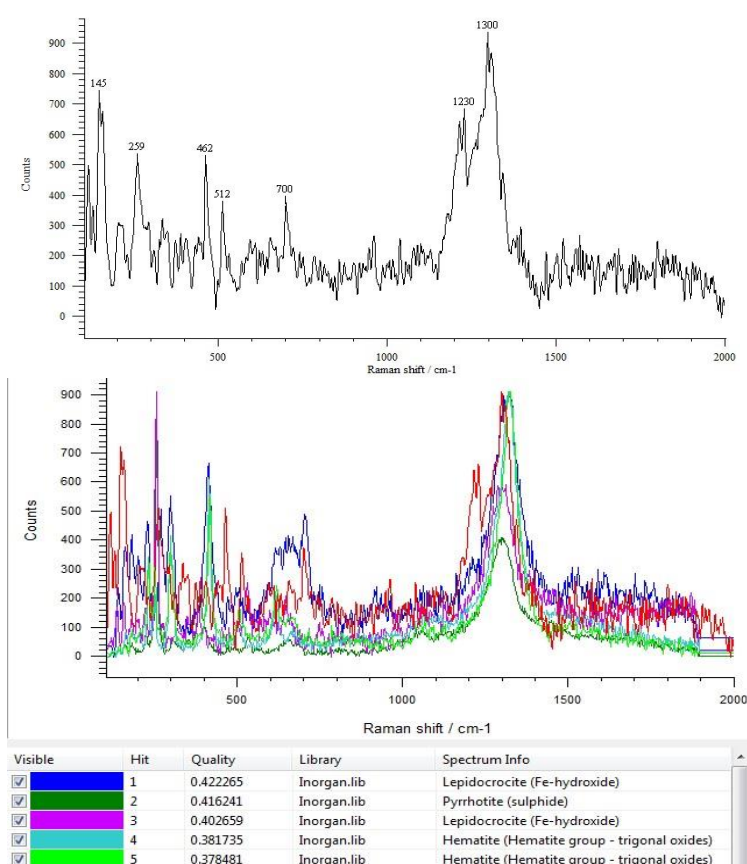


Рисунок 1 – Спектры комбинационного рассеяния:
а) Рамановская спектрограмма; б) базовая КР - спектрограмма

В этом случае «строгих правил для проведения расшифровки спектров не существует», но исследователи различают в спектрах две основные области: область функциональных групп (4000–1500 см⁻¹) и область «отпечатков пальцев» (1500–625 см⁻¹). В данной работе проводили каталитическую конденсацию диметилкетона (ДМК) с аммиаком в присутствии ЦБК-1 катализатора. Реакции взаимодействия ДМК с аммиаком осуществлялись в специальном проточном реакторе.

Предварительными опытами установлено, что в данных реакциях целевые продукты со стабильными выходами синтезируются после индукции катализатора (4-5 часовой работы). Поэтому процессы обычно проводились в течение не менее 5 часов. Также выяснено, что оптимальными являются: объем применяемого катализатора в реакторе 60 см³, общая скорость подачи смеси компонентов в реакционную зону 92-93 час⁻¹. В изученных гетерогенно-каталитических процессах всегда образуется катализат, состоящий из воды и смеси органических веществ. Из него общепринятыми известными методами выделяли органическую часть и определяли ее состав в объемных процентах (об.%). Конверсия же исходных реагентов оценивалась по их прореагировавшим количествам.

Опыты проводили в интервале температур 300-420°C. При этом и далее предварительными опытами установлено, что наилучший выход целевых продуктов достигается в случае исходного мольного соотношения ДМК и аммиака 1:2. В данных условиях ЦБК-1 катализатор работает до 55 часов, после чего активность начинает постепенно снижаться, очевидно, из-за коксоотложения на его поверхности. Выяснено, что использованный катализатор эффективно может быть регенерирован при 450-500 °C в потоке воздуха.

На протекание изучаемой реакции существенно воздействует температура (табл.3). Так, в сравнимых условиях с повышением температуры до 380 °C выход основного продукта - 2,4,6-триметилпиридина (2,4,6-ТМП) возрастает до 62,4 %. В то же время конверсия ДМК составляет 86,5 %. Причем, в интервале температур 300 - 420 °C этот показатель увеличивается от 71,5 до 90,3 %.

Из приведенных данных видно, что с возрастанием температуры до 280°C синтез 2,4,6-ТМП увеличивается, а затем равномерно падает. В отличие от него выход ацетонитрила постоянно растет. При более повышенных температурах наблюдается деструкция образующихся продуктов, о чем свидетельствует образование сажи и изменение цвета катализатора. В использованных условиях ЦБК-1 катализатор эффективно работает до 90 часов, после же регенерации в токе воздуха почти полностью восстанавливает свою первоначальную активность.

Таким образом, проведена каталитическая конденсация ДМК с аммиаком в присутствии ЦБК-1 катализатора. Изучено влияние температуры на выход 2,4,6-ТМП и определено оптимальное условие его синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vishnu Ji Ram, Arun Sethi, Mahendra Nath, Ramendra Pratap. The Chemistry of Heterocycles. Nomenclature and Chemistry of Three-to-Five

Membered Heterocycles. Chapter 5 - Five-Membered Heterocycles. 2019, P. 149–478. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101033-4.00005-X>.

2. José Sebastião, Santos Neto Gilson Zeni. Ten years of progress in the synthesis of six-membered N-heterocycles from alkynes and nitrogen sources. *Tetrahedron*. V. 76, Issue 4, 24 January 2020, 130876.

3. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819962-6.00006-3>.

4. William R. Dolbier, Zhaoyun Zheng. Use of 1,3-dipolar reactions for the preparation of SF₅-substituted five-membered ring heterocycles. Pyrroles and thiophenes. *Journal of Fluorine Chemistry*. V. 132, Issue 6 June 2011 P. 389–393.

УДК 664.691(075)

С. М. Турабджанов, Б. Ш. Кедельбаев,
Г. Рахмонбердиев, Х. И. Кадиров
(ТХТИ, г. Ташкент, Узбекистан)

ПАРОФАЗНАЯ ГИДРАТАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ацетальдегид является сырьем для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, пентаэритрита, альдоля, глиоксаля, молочной кислоты, акролеина, ацетатов целлюлозы и др. Ацетальдегид подобно формальдегиду конденсируется с фенолом, аминами, белковыми веществами, образуя аминокласты, перерабатываемые в пластические массы.

Производство ацетальдегида гидратацией ацетиленов в присутствии кадмий-кальций-фосфатный (ККФ) катализаторов налажено в АО «Навоизот» (мощность установки 20 тыс. тонн в год).

Из-за перебоев поступления ККФ катализатора производство ацетальдегида в последнее время стало работать не постоянно.

Несмотря на существующие многочисленные теории по подбору катализаторов в настоящее время для сложных, параллельно-последовательных процессов катализаторы подбираются в основном эмпирически [1,2].

Реакция гидратации ацетиленовых соединений относится к сложным параллельно-последовательным реакциям, включающая реакции присоединения воды к тройной связи, изомеризации, дегидрирования и др. Сочетание всех этих процессов возможно в паровой фазе при наличии катализаторов, обладающих полифункциональными свойствами.

Исходя из этого, при подборе состава катализаторов учитывалась роль каждого компонента в реакции образования ацетальдегида и ацетона.

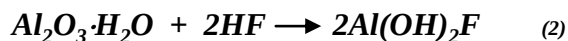
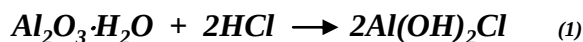
Элементы имеющие предельно заполненные d¹⁰-орбитали (Cu⁺¹, Ag⁺¹, Au⁺², Hg⁺², Zn⁺², Cd⁺², Pt⁺², Ni⁰ и др.), способны образовывать с аце-

тилено-выми соединениями π -комплексы, т.е. при наличии в составе катализатора этих элементов активация ацетиленового компонента характеризуется, с одной стороны, его деформацией - вследствие частичного смещения пары π -электронов ацетилена на свободные s-орбиты иона и с другой образованием так называемой, дативной или донорной π -связи, заключающейся в переходе электронов с d-орбиты иона на разрыхляющую орбиту ацетилена. Перенос электронов с π -лигандов на металл и с металла на π -лиганд может привести к заметной поляризации ненасыщенной молекулы. Образование донорно-акцепторной связи металл-ацетилен приводит к понижению электронной плотности на атомах углерода $-C\equiv C-$ связи. В результате повышается электрофильность кратной связи и ее способность взаимодействовать с нуклеофильными реагентами.

С целью поиска новых стабильных и высокоактивных катализаторов для гидратации ацетилена в паровой фазе нами приготовлены несколько образцов катализаторов.

При приготовлении цинк-(кадмий)-алюминиевого (ЦКА) катализатора пептизируется гидрат окиси алюминия с минеральными кислотами - плавиковой, соляной и азотной (в качестве пептизирующего агента можно использовать, также фтористый аммоний).

При пептизации гидроксида алюминия образуются оксосоли алюминия, (в количестве 5,0-7,0 % масс.), по реакции:

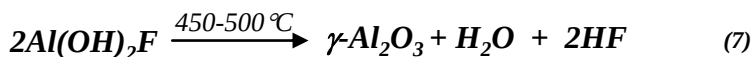
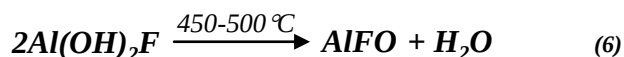
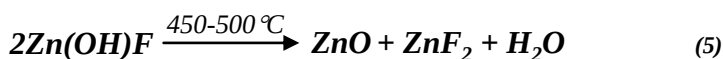
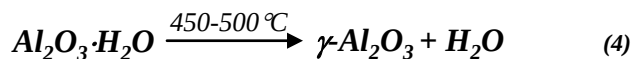


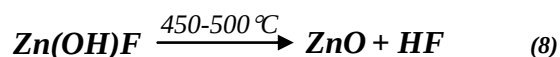
Фтористоводородная кислота взаимодействует с оксидом цинка с образованием гидроксифторида цинка:



В результате протекания химических реакций на стадиях пептизации и смешения образуются гидроксифториды алюминия, цинка и кадмия. Кислотность (рН) гидроксида алюминия после второй стадии равна 4,0-4,8, что соответствует наличию гидроксигрупп в полигидрооксикомплексах алюминия.

В стадии прокаливания катализатора происходит терморазложение гидроксида алюминия и гидроксифторидов алюминия, цинка и кадмия по следующим уравнениям:





Реакции (7) и (8) протекают частично, так как анионы фтора внедряются в структуру дефектной шпинели, присущей γ - Al_2O_3 и остаются в ней. Неполное протекание реакций объясняется изменением кислотно-основных свойств поверхности готового катализатора. Кроме того, на стадии прокаливания возможны образования твердых растворов: CdO , CdF_2 , ZnO в γ - Al_2O_3 .

Нами изучено влияние температуры прокаливания на удельную поверхность, производительность и конверсию кадмий-фтор-алюминиевого катализатора в интервале температур 450-650 $^{\circ}\text{C}$ (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние температуры прокаливания на активность ЦКА катализатора

Температура прокаливания, $^{\circ}\text{C}$	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Производительность, $\text{г}/\text{кг} \cdot \text{кат} \cdot \text{час}$	Конверсия ацетилена, %
450	182,0	124,0	92,0
500	170,0	120,0	85,0
575	145,	92,0	70,0
650	102,0	70,0	55,0

Как видно из данных таблицы с повышением температуры прокаливания плавно снижается удельная поверхность и производительность катализатора, а также конверсия ацетилена. С повышением температуры прокаливания от 450 до 650 $^{\circ}\text{C}$ начинается переход γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 и увеличиваются размеры пор, что приводит к уменьшению удельной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.С. Тангяриков, С.М. Турабжанов, А. Икромов, Н.Х. Мусулманов. Математическое описание реактора синтеза ацетальдегида и ацетона. Химия и химическая технология. 2015. Том 58. Вып. 9. С. 68–69.
2. Coq B. Bimetallic palladium catalysts: influence of the co-metal on the catalysts performance. / B. Coq, F. Figueras // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – V. 173. – P. 117–134.

СИНТЕЗ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДОЗОЛИНА

Сегодня одной из важных проблем современной нефтехимической промышленности является создание новых ингибиторов коррозии конструкционных сталей и повышение эффективности их использования. В результате ускорения коррозионных процессов, наблюдается очень большая потеря веса металла, и растет объем расходов, обусловленных авариями в поставках труб, промышленных химических и технологического оборудования и т.д. Получение полифункциональных гетероциклических соединений, на основе многотонных олефинов, гликолей, аминов обладающих способностью предотвращать разрушение материалов в агрессивной среде имеют важное значение.

Несмотря на то, что к настоящему времени предложено более 1000 ингибиторов коррозии, лишь некоторые из них используются в широких масштабах. Потребность нашей республики в таких ингибиторах составляет более 5 тысяч тонн в год. В развитых странах широко используются ингибиторы коррозии, такие как Dodicor-4543; Dodicor-4712, Danox C1-252, Danox-CS 102 B, Sepacorr ts 3201; К-И 75W. Стоимость их колеблется от 3 тысяч до 18 тысяч долларов США. В связи с тем, что в нашей республике они не производятся эти продукты закупаются за рубежом в обмен на валюту.

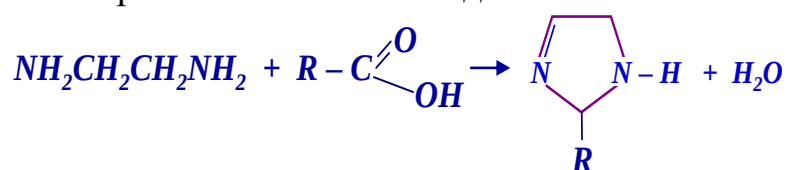
В литературе, информационных источниках современные ингибиторы коррозии, основой которых считаются производные имидозолина, синтезируются при высоких температурах 240 - 260°C путем многоступенчатой термической обработки взаимодействием этилендиамина с жирными кислотами, такими как пальмовое и талловое масла, а также олеиновой, пальметиновой, стеариновой кислотами [1,2].

Методом кислотного катализа мы осуществляли экстракцию ингибиторов коррозии из смеси этилендиамина и жирных кислот (соапсток) следующим образом: смесь растворителя-чистого бензола или ароматического углеводорода, кислотного катализатора КУ - 2-8 и жирных кислот и смесь солюбилизировали и перемешивали в реакторе, оборудованном с механическим миксером, воронкой-капельницей, термометром и Дина-Старк. При повышении температуры реактора на 40°C образуется своеобразная масса. Затем

этилендиамин быстро подается в реактор через капельную воронку, и температура повышается до 130-150°C. Реакционную смесь нагревают при этой температуре в течение 5 - 5,5 часов, а сбор воды осуществляют в коллекторе Дина-Старка. По окончании реакции из реактора отбираются пробы для определения аминного числа или степени защиты от коррозии (реакция считается завершённой, если эти показатели совпадают с показателями Мейерса). В конце реакции реакционную смесь отфильтровывают от катализатора (рекомендуется использовать катализатор в посткатализированных синтезах).

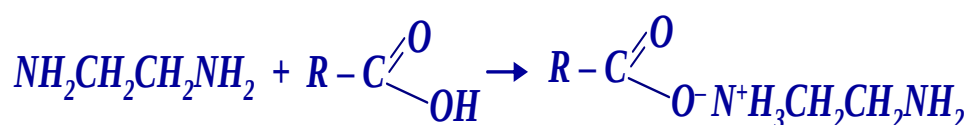
Завершение синтеза было достигнуто путем определения аминного числа реагирующей смеси, для чего был использован метод потенциометрического титрования. Этот метод основан на титровании аминов, содержащихся в определяемом веществе эквивалентного соляной кислоты в концентрациях 0,10 моль/дм³. Одним из преимуществ этого метода является то, что более точный результат может быть получен с помощью колориметрического метода при использовании соляной кислоты в дозах 0,01 моль/дм³ в образцах с небольшим содержанием основания.

Синтез производных имидазолина происходит при различных соотношениях жирных кислот и этилендиамина.

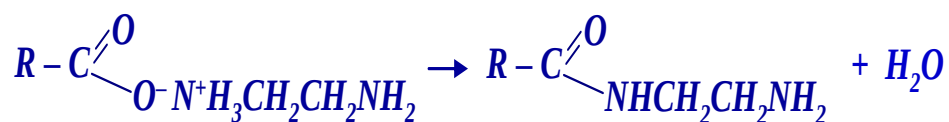


Последовательность процесса можно показать следующими схемами химических реакций:

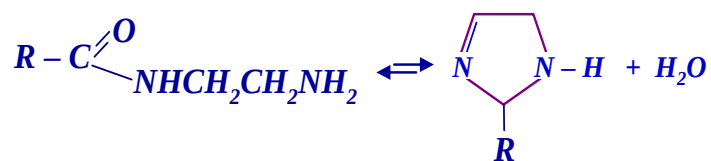
Этап 1. Образование аммониевых солей жирных кислот с этилендиамином:



Этап 2. Отделение воды от аммониевых солей жирных кислот и образование амидов:



Этап 3. Циклизация амидов карбоновых кислот и образование производных имидазолина:



Доказано, что синтез имидазолина протекает через стадию образования линейного амида. В зависимости от условий реакции на первой стадии образуются моноамиды и диамины жирных кислот, обеспечивающие образование имидазолинового кольца.

Затем реакцию продолжают при 190°C в течение 8 часов. Образующийся на этой стадии синтеза аддукт представляет собой коричневую жидкость с белым осадком, состоящим до 50% кислых линейных амидов. Отделение воды проводят также при 230 С, образуется однородная жидкость коричневого цвета, осадка не остается.

На следующем этапе определяли количество отделившейся реакционноспособной воды и сравнивали с расчетным (расчетное количество принимали в расчете на полную конверсию имидозолина).

Таблица – Количество воды, выделяющейся при синтезе имидозолина

Условия реакции	Отделенная реакционная вода	Расчет отделяемой воды
После первого этапа двухстадийной термообработки	4.3	7.2
После второго этапа двухстадийной термообработки	5.3	7.2
В присутствии кислотного катализатора	6.5	7.2

Сравнительные пропорции количества отделяемой и рассчитанной реакционной воды (таблица 1) подтверждают, что использование исходных реагентов достигается за счет высокой конверсии целевого имидозолина. Несмотря на осуществление реакции при температуре 190°C и больших соотношениях, даже при температуре 230°C, при резком увеличении конверсии, приводит к увеличению выхода имидизолина.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.Р. Латыпов, Е.В. Боев, Д.Е. Бугай. Снижение скорости коррозии нефтегазового оборудования методом поляризации поверхности. // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 43. – № 7. – С. 127–134.
2. Х.С. Бекназаров, А.Т. Джалилов, У.Ю. Останов, А.М. Эркаев. Ингибирование коррозии углеродистой стали олигомерными ингибиторами коррозии в различных средах. // Пластические массы. – 2013. – № 8. – С. 36–39.

А. Икрамов, С. Дж. Холикова,
К. Х. Нигматова, А. А. Хомиджонов
(ТХТИ, г. Ташкент)

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА И АММИАКА

Во всем мире серьезное внимание уделяется экологическим проблемам. В настоящее время на АО Навоизот при нормальной мощности завода получается ежегодно 20400 т АА, от них примерно 7,6% составляет ежегодно кротоновый альдегид(КА). Лишь 45,6 т кротоновой фракции используется при получении производственного пара, а остальная часть направляется в сточные воды или сжигается. По данным ЦЛО АО Навоизот состав кротоновой фракции в среднем составляет (в скобках указаны усредненные значения, в об.%): ацетальдегид -2,20-2,42 (2,26); диметилкетон 10,30-10,82 (10,56); паральдегид - 13,10-13,80 (13,45); кротоновый альдегид - 67,50-68,20 (67,85); вода - 5,60-6,16 (5,88). Эти соединения представляют большой интерес как дешевые исходные реагенты для получения на их основе ценных химических продуктов, в том числе пиридиновых оснований (ПО).

В настоящее время из пиридина и его гомологов получены и применяются в сельском хозяйстве гербициды сплошного и избирательного действия, инсектициды, фунгициды и бактерициды[1].

Препараты типа нитропирин и 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин являются стабилизаторами азотных удобрений в почве. На основе этих соединений также разработаны широко используемые лекарства – фтивазид, салюзид и метазид, применяемые при лечении туберкулезных заболеваний. Производные пиридина в определенной степени нашли применение и в качестве витаминов, мономеров и полимеров, присадок к маслам, ингибиторов коррозии металлов, стабилизаторов суспензий, экстрагентов, красителей и аналитических реагентов.

Исходя из этого вначале систематически исследован аммонолиз КА, выделенного из отхода производства ацетальдегида (АА). Опыты проводили при температуре 280-480 °С, соотношении КА и аммиака 1-1:-7. При этом в присутствии кадмий-кальций-фосфатного (ККФ) катализатора при 280°С, в основном, синтезируется 2-метил-5-этилпиридина (2-М-5-ЭПО и с дальнейшим увеличением температуры его выход симбатно уменьшается. Это, очевидно, обусловлено разложением КА. Действительно, увеличение температуры до 440 °С при-

водит к повышению образования 2-метилпиридина(2-МП) и 4 метилпиридина (4-МП). При 440 °С выходы 2-МП, 4-МП и 2-М-5-ЭП соответственно составляют 32,0; 15,4 и 12,6%.

Для конденсации КА с аммиаком в качестве контакта также был испытан кадмийхромалюминиевый (КХА) катализатор [4]. Установлено, что в данном процессе в интервале температур 320-375 °С образование всех алкилпиридинов практически мало меняется (табл. 1). При дальнейшем увеличении температуры наблюдается снижение их выходов. Необходимо отметить, что при использовании КХА катализатора, в отличие от ККФ, в катализате содержится 4,5-17,6% 4-метил-3-этилпиридина (4-М-3-ЭП).

Далее учитывая повышенную эффективность применения КХА катализатора по сравнению с ККФ подробно изучалась продолжительность его работы при различных температурах (табл.2). С целью избежания новообразования и полимеризации по мере эксплуатации катализатора температуру поднимали с определенной скоростью от 320 до 450°С. Выяснено, что после 42 часовой работы КХА в результате увеличения смолообразования суммарный выход ПО начинает снижаться. Исходя из этого после 52 часовой работы опыты прекращали и проводили регенерацию катализатора в токе паров воды при 450-500 °С в течение 10 часов. После регенерации он, в основном, восстанавливал свою первоначальную активность.

Таблица 1 – Влияние температуры на реакцию КА с аммиаком в присутствии КХА катализатора (соотношение КА и аммиака 1:2)

Температура, °С	Конверсия КА, %	Содержание в органической части катализата, %				
		2-МП	4-МП	2-М-5-ЭП	4-М-3-ЭП	другие соединения
320	86,0	29,1	21,0	21,8	4,5	14,0
350	67,6	25,2	22,4	22,8	3,5	26,1
375	66,1	19,6	21,4	23,0	4,6	31,4
400	89,3	22,7	25,7	18,5	10,1	24,0
425	89,4	24,1	21,7	11,6	17,0	25,0
450	90,4	19,3	14,0	10,2	11,3	45,2
475	91,0	3,5	7,6	7,6	11,1	70,2

Продолжая исследования конденсацию кротоновой фракции с аммиаком проводили в присутствии ЦХА катализатора. Это обусловлено тем, что при совместной реакции КА и АА с аммиаком образуются весьма ценные 2- и 4-МП, являющиеся незаменимыми исходными реагентами синтеза ряда пестицидов. Кроме того, в щелочной среде паральдегид разлагается на три моля АА. Содержащаяся в кротоно-

вой фракции вода частично расходуется на образование АА из паральдегида, а также выполняет функцию разбавителя. Необходимо отметить, что состав кротоновой фракции, учитывая вышеизложенные превращения паральдегида в АА, практически совпадает со стехиометрическим соотношением реагирующих исходных веществ, т.е. соотношение КА и АА равно 1:1, а ведь именно этот факт и способствует синтезу 2- и 4-МП.

Таблица 2 – Продолжительность непрерывной работы КХА катализатора в реакции КА с аммиаком (соотношение КА и аммиака 1:2)

Время работы катализатора, часы	Температура, °С	Конверсия КА, %	Содержание в каталитической части катализатора, %				
			2-МП	4-МП	2-М-5-ЭП	4-М-3-ЭП	другие соединения
0-4	320	88,0	13,4	13,7	12,9	1,5	58,5
4-8	340	89,0	14,4	14,3	13,0	4,5	53,8
8-12	350	89,0	14,9	15,3	13,0	3,5	53,3
12-16	360-370	90,3	17,0	16,9	14,0	4,6	47,5
16-20	380	92,0	19,6	20,3	15,3	4,7	40,1
20-30	390	94,3	18,3	22,7	24,5	6,4	28,1
30-38	390-410	94,3	22,7	20,1	22,5	10,1	24,6
38-42	410-420	92,4	17,1	19,3	19,3	10,6	33,7
42-46	420-430	91,4	14,3	16,4	15,4	17,6	36,3
46-50	430-440	91,5	11,5	12,9	11,7	14,4	49,5
50-52	440-450	90,1	10,7	11,3	8,7	15,7	53,6
После регенерации катализатора							
0-6	335	87,0	11,0	13,2	6,1	-	67,7
6-12	345	89,0	13,0	14,0	8,3	3,5	61,2
12-20	360	93,0	16,0	19,5	14,5	4,6	43,4
20-26	370	94,1	22,0	21,0	23,0	10,0	24,0
26-36	370-380	93,6	19,7	22,0	22,5	12,5	23,3
36-42	390-400	94,0	15,4	17,0	14,3	14,5	38,8
42-52	410	90,0	7,5	9,5	5,4	14,0	63,6

Вышеизложенное дает возможность осуществить технологию получения 2- и 4-МП на основе кротоновой фракции и аммиака. Опыты проводили при температуре 300-380 °С, соотношении кротоновой фракции и аммиака 1-1:-7. С целью определения оптимальных условий синтеза ПО было выяснено влияние вышеперечисленных факторов на осуществленный процесс (рис.1,2). Как видно из представленных результатов, образование 2- и 4-МП с увеличением температуры от 300 до 330 °С возрастает соответственно от 28 и 18% до 43 и 25%. Это, очевидно, обусловлено тем, что в данной области температур происходит разложение паральдегида на АА, что способствует увели-

чению выхода 2- и 4-МП. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению синтеза этих соединений и при 380 °С их выход составляет соответственно 32 и 21%. Такая же закономерность наблюдается и при образовании высших азотсодержащих оснований. Во всех изученных интервалах температур выход ацетонитрила составляет примерно 5%. Конверсия КА после 320°С составляет 95-97%. Снижение выхода 2- и 4-МП с ростом температуры объясняется смолообразованием и деструкцией исходных и получаемых веществ.

Изучением влияния соотношения аммиака и кротоновой фракции на выход ПО в интервале их соотношений от 1:1 до 7:1 выявлено, что оптимальным является соотношение 3:1.

Продолжительность непрерывной работы ЦХА катализатора составляет 120-125 часов. После регенерации воздухом при 450-500 °С он полностью восстанавливает свою первоначальную активность.

Таким образом, исследование конденсации КА с аммиаком, а также кротоновой фракции-отхода производства АА (АО Навоизот) с аммиаком показало, что эти процессы являются методами синтеза ПО из местного сырья. При этом утилизируется КА отход производства АА и образуется длч создания технология производства ПО являющие для получения ценных продуктов такие как пестицидов и ингибиторов коррозии металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаев Т.А., Юсупова С.С., Икрамов А. Использование кротонового альдегида для защиты стали от сероводородной коррозии. // Экспресс-информация. Сер. коррозия и защита окружающей среды. М.: – 1985. – Вып. 9. – С. 7–10.

УДК 544.6.018.47-036.5

К. С. Ливонович, ст. науч. сотр., канд. хим. наук,
Т. Г. Шутова, вед. науч. сотр., канд. хим. наук
(ИХНМ НАН Беларуси, г. Минск);
А. С. Келер (БГУ, г. Минск)

ТУРБИДИМЕТРИЯ ВОДНЫХ СМЕСЕЙ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Полиэлектролит – полимер, в состав макромолекул которого входят группы, способные к ионизации в растворе. При смешении растворов противоположно заряженных полиэлектролитов, как правило, наблюдается спонтанное фазовое разделение из-за формирования аморфных гидратированных полиэлектролитных комплексов (ПЭК). Синтетические полимеры с высокой плотностью заряда имеют

тенденцию к формированию твердоподобных ПЭК с низким содержанием воды, тогда как биополимеры или синтетически модифицированные природные полимеры, имеющие более низкую плотность заряда, обычно образуют водорастворимые ПЭК. Во всех случаях процесс комплексообразования высвобождает противоионы, что является энтропийной движущей силой формирования ПЭК. Дополнительные специфические взаимодействия обеспечивают изменение энтальпии, которое обеспечивает прочность данных ассоциатов [1].

Модификация наночастиц полиэлектролитами и их производными активно исследуется с целью их возможного использования в медицине и биотехнологии [2]. Известно, что модификация синтетических полиэлектролитов цепями полиэтиленгликоля (ПЭГ) способствует формированию водорастворимых ПЭК [3], что имеет важное значение в разработке новых лекарственных форм пролонгированного действия. Целью работы являлось исследование процессов комплексообразования природных полиэлектролитов, хитозана и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), и влияния боковых цепей ПЭГ привитых сополимеров хитозана на растворимость ПЭК, формируемых на их основе. Концевые группы ПЭГ (M_w 5 кДа, Sigma Aldrich) модифицировали путём окисления дихроматом калия в кислой среде [4] с последующей активацией карбоновой кислоты N-гидроксисукцинимидом (Glenthams Science) в тетрагидрофуране [5]. Привитые сополимеры хитозана получали путем смешения 1,25 мл 2% раствора хитозана (ХД96, M_v 96 кДа, Glenthams Science) в 0,2 М уксусной кислоте (рН 5,8) и раствора активированного ПЭГ с концентрацией 100 мг/мл в ДМСО заданного объема. Плотность боковых цепей в сополимере варьировали путем изменения массового соотношения хитозана и ПЭГ в реакционной смеси. Смесь выдерживали 15 ч при комнатной температуре, после чего очищали с помощью диализа (MWCO 12,4 кДа) и лиофилизировали (Labconco, США). Получены сополимеры в массовом отношении хитозан:ПЭГ 1:1 (ХД-ПЭГ-1), 5:1 (ХД-ПЭГ-2), 15:1 (ХД-ПЭГ-3). Структуру сополимеров подтверждали ИК-спектроскопией и спектрофотометрическим титрованием [6].

Формирование ПЭК исследовали методом турбидиметрии. Растворы КМЦ (M_w 250 кДа, Sigma) и хитозана или его привитых сополимеров с концентрацией 0,1 мг/мл смешивали в заданном объемном отношении. Формирование полиэлектролитного комплекса подтверждали путем регистрации оптической плотности смесей при 250 нм (A_{250}) в зависимости от массовой доли КМЦ в ПЭК. Пиковое значение A_{250} , связанное с максимальным рассеянием света смесями хитозана и КМЦ, наблюдается при массовой доле КМЦ в ПЭК ($\omega_{\text{КМЦ}}$), равной 0,55 (Рис. 1). Полученное значение соответствует расчетному эквимоль-

ному соотношению аминокрупп хитозана и карбоксильных групп КМЦ. Хотя турбидиметрия не является точной количественной мерой разделения фаз, поскольку пропускание света зависит от размера и состава дисперсной фазы, мутность смесей отражает степень разделения фаз при заданном соотношении полианион/поликатион в системе. Самая высокая мутность, как правило, наблюдается для мольной стехиометрии 1:1 заряженных групп.

Прививка цепей ПЭГ к аминокруппам хитозана в количестве до 5 % от общего числа первичных аминокрупп (ХД-ПЭГ-1) приводит к уменьшению массовой доли КМЦ, соответствующей максимальному значению оптической плотности при 250 нм, с 0,56 до 0,25. Для сополимеров с большой плотностью цепей (ХД-ПЭГ-2 и ХД-ПЭГ-3) формирование полиэлектролитного комплекса с КМЦ не наблюдается. Причиной этого является формирование водорастворимого ПЭК, протекающего без фазового разделения смеси. ПЭК, образованные одним большим линейным полиэлектролитом (КМЦ) и меньшими ионными блок-сополимерами (ХД-ПЭГ), можно охарактеризовать как стерически стабилизированные цилиндрические щетки с морфологией ядро-оболочка. Ядро этого комплекса состоит из нейтрализованных ионных цепей, а оболочка состоит из нейтральных гидрофильных блоков ПЭГ [3].

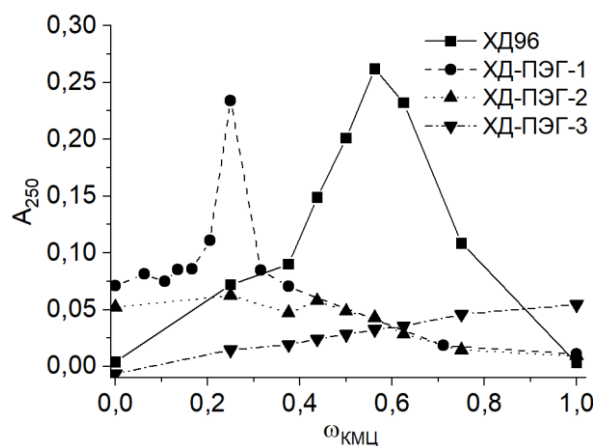


Рисунок 1 – Зависимость показаний оптической плотности при 250 нм (A_{250}) от массовой доли КМЦ ($\omega_{\text{КМЦ}}$) при смешении с растворами ХД96 или его привитыми сополимерами с ПЭГ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Х23РНФМ-048).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sing C.E., Perry S.L. Recent progress in the science of complex coacervation // *Soft Matter*. – 2020. – V. 16, № 12. – P. 2885–2914.
2. Pahal S. et al. Polyelectrolyte multilayers for bio-applications: recent advancements // *IET Nanobiotechnology*. – 2017. – V. 11, № 8. – P. 903–908.

3. Shovsky A. et al. Formation and Stability of Water-Soluble, Molecular Polyelectrolyte Complexes: Effects of Charge Density, Mixing Ratio, and Polyelectrolyte Concentration // *Langmuir*. – 2009. – V. 25, № 11. – P. 6113–6121.
4. Fishman A., Acton A., Lee- Ruff E. A Simple Preparation of PEG- Carboxylates by Direct Oxidation // *Synthetic Communications*. – 2004. – Vol. 34, № 12. – P. 2309–2312.
5. Boccù E., Largajolli R., Veronese F.M. Coupling of Monomethoxypolyethyleneglycols to Proteins via Active Esters // *Zeitschrift für Naturforschung C*. – 1983. – V. 38, № 1–2. – P. 94–99.
6. Shutava T.G., Livanovich K.S., Sharamet A.A. Layer-by-layer films of polysaccharides modified with polyethylene glycol and dextran // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2019. – V. 173. – P. 412–420.

УДК 685.34.082

М. В. Шевцова, канд. техн. наук, доц.,
А. Н. Буркин, д-р техн. наук, проф.
(ВГТУ, г. Витебск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ДРЕВЕСНЫХ РЕСУРСОВ И ОТХОДОВ ОБУВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время перед кожевенно-обувной промышленностью остро стоит вопрос поиска альтернативного качественного сырья для изготовления материалов для обуви, обладающих высокими эксплуатационными свойствами. Согласно Указу Президента Республики Беларусь №150 одним из приоритетных направлений научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021—2025 года является «Техника и технологии в сфере сбора, обезвреживания и использования отходов» [1]. Известно, что современные технологии переработки древесины на постсоветском пространстве позволяют всего лишь наполовину использовать биомассу дерева, превращая вторую половину в отходы. Проблема обращения с отходами относится к числу ключевых экологических и экономических проблем современности. Ее важность обусловлена тем, что они загрязняют окружающую среду, но в тоже время, как правило, содержат полезные вещества и материалы (вторичные ресурсы). Использование отходов в качестве вторичного сырья – это важная и экономическая необходимость, а рациональное использование местных ресурсов и отходов является важнейшим механизмом обеспечения роста конкурентоспособности выпускаемой продукции и импортозамещения.

В обувном производстве образуется достаточно большое количество неперерабатываемых отходов стелечных картонов и термопластичных материалов (ТПМ) для производства задников и подносков, увеличивая экологическую нагрузку на окружающую среду и финансовые затраты предприятий на их утилизацию. Сырьевой базой для производства обувных картонов, как правило, выступают целлюлозные и кожевенные волокна. Микроскопия измельченных и вторично размягченных различных видов ТПМ с добавлением небольшого количества древесных отходов (5-10%) показала, что материалы состоят из непрерывной полимерной матрицы, в которой распределена волокнистая фаза в виде коротких волокон, располагающихся в матрице хаотически. По своей структуре материалы являются композиционными, так как состоят из трех элементов – полимерной матрицы, волокон и границы раздела между ними.

В статье [2] было установлено, что основным недостатком современных стелечных картонов является их недостаточная плотность, а это, в свою очередь, приводит к возникновению таких дефектов основных стелек, как её растрескивание, проседание, разломы в области расположения решеток формованных подошв, и, как следствие, к увеличению возврата ношенной обуви от потребителей.

В связи с этим, при получении волокнистонаполненных композиционных материалов с использованием отходов обувного производства необходимо использовать вариант технологии, базирующийся на более прочном соединении структурных элементов матрицы. Предлагается в их состав помимо отходов обувных стелечных картонов, отходов термопластических материалов для задников и подносков обуви, волокон лиственных и хвойных пород включить смолу ПВХ С-6359М (используемую для получения древесно-полимерных композиций), как связывающий структуру элемент и дибутилфталат, как пластификатор. Лабораторная технология получения подобных композиционных материалов состоит из этапов: подготовка ингредиентов → сушка ингредиентов (до влажности 5-10%) → смешивание ингредиентов → подготовка прессформы → заполнение прессформы полуфабрикатом слоями → разогрев полуфабриката в термопечи → прессование. Технически данная технология представлена на рис. 1.

По разработанной технологии были получены образцы трехслойных композиционных материалов «резиновая крошка + смесь отходов обувных стелечных картонов, отходов термопластических материалов для задников и подносков обуви, волокон лиственных и хвойных пород, смола ПВХ С-6359М, дибутилфталат + резиновая крошка» в разных пропорциях.

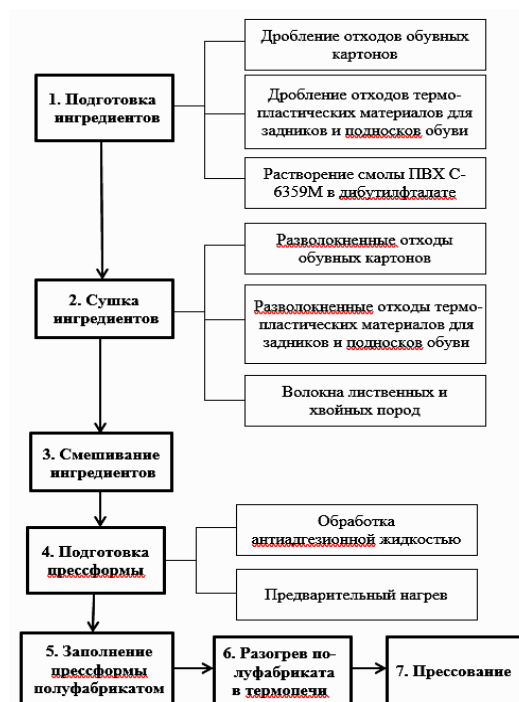


Рисунок 1 – Лабораторная технология получения проб волокнистонаполненных композиционных материалов

При исследовании свойств полученных композитов было выявлено, что на изгибную жесткость оказывает влияние соотношение волокнистых отходов и связующего вещества. Композит с соотношением «4 вес. части резиновой крошки : 2 вес. части волокнистых отходов: 4 вес. части резиновой крошки» обладал лучшим значением изгибной жесткости. Подобные трехслойные композиты можно использовать в качестве обувной стельки с ортопедическим эффектом. На внутренней стороне, прилегающей к стопе, рекомендуется наклеивать слой вкладной стельки из натуральной кожи или текстильного материала обувной подкладки (рис. 2).



1 – натуральная кожа (или текстильный материал обувной подкладки);
2 – резиновая крошка; 3 – смесь волокнистых отходов

Рисунок 2 – Вариант использования многослойных композиционных материалов, имеющих структуру полимер-древесного композита в качестве стельки с ортопедическим эффектом

Такая конструкция стельки будет служить дополнительной защитой для основных стелек из картонов от проникания паров пота при соприкосновении их со стопой, вызывающего расслоение слоев стелечных картонов в процессе эксплуатации обуви.

Комплексное использование вторичных древесных ресурсов и отходов обувного производства для создания композиционных материалов позволило бы не только увеличить конкурентоспособность обуви за счет снижения ее стоимости, но и решить проблемы утилизации и переработки отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. О приоритетных направлениях научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы : Указ Президента Респ. Беларусь, 7 мая 2020 г., № 156 // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – Минск, 2020.

2. Бужинская, К. О. Влияние увлажнения на изменение свойств обувных картонов на основе целлюлозы / К.О. Бужинская, Т.М. Борисова, А.Н. Буркин // Вестник Витебского государственного технологического университета . – 2024. – № 47. – С. 93.

УДК 685.34.082

А.Н. Радюк, канд. техн. наук, доц., докторант,
А.Н. Буркин, д-р техн. наук, проф.
(ВГТУ, г. Витебск)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАПОЛНИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Введение. Динамичное развитие техники и современных технологий выдвигает проблему создания новых типов полимерных материалов с комплексом свойств, которыми не обладают известные ныне пластики. Эту проблему нельзя разрешить только синтезом новых полимеров, поскольку в нем имеются существенные ограничения, в настоящее время осложненные экономической ситуацией. Поэтому в научных и прикладных исследованиях последних лет сохраняется тенденция, направленная в сторону модификации свойств традиционных полимеров при решении проблем создания материалов с заранее заданными свойствами.

Цель работы – исследование и анализ полимерных композиций на основе вторичных полиуретанов, полученных путем целевого модифицирования полимерной матрицы, с улучшенными характеристиками свойств.

Материалы и методы. В качестве основного компонента материалов использовали вторичное полимерное сырьё в виде отходов пенополиуретана (ППУ) производства обувных предприятий г. Витебска.

С целью повышения технологичности переработки композиций применяли следующие ингредиенты: индустриальное масло (МИ) и стеарат кальция (стСа) в количестве 0,5—1,0 мас. %.

В качестве наполнителей использовали: аэросил А-380, технический углерод, полученный из древесного угля, кноп стригальный полипропиленовый, древесную пыль и древесное волокно, образующиеся при деревообработке.

Технический углерод (ТУ), полученный из древесного угля, измельченный до мелких гранул является основным товарным продуктом пиролиза древесины и альтернативной заменой технического углерода. Кноп стригальный представляет собой волокнистые отходы коврового производства, не утилизируемые в настоящее время. В работе использовали кноп стригальный полипропиленовый, с длиной волокон 2-4 мм. Древесная пыль (ДП) относится к легким органическим наполнителям растительного происхождения и представляет собой тонкоизмельченную и высушенную древесину волокнистой структуры. Древесные волокна (ДВ) получают путем разделения измельченной и пропаренной технологической щепы на отдельные волокна на специальных мельницах (дефибраторы, рефинеры) с последующей сушкой древесноволокнистой массы.

Композиционные материалы исследовали по следующим показателям плотность (ГОСТ 267), твердость по Шору А (ГОСТ 263), абразивный износ на машине «APG-300» (ГОСТ 11012); прочность, относительное удлинение и модуль упругости (ГОСТ 11262) на исследовательском комплексе «Instron 5657» («Instron», Великобритания).

Для подготовки композиционных материалов разработана технологическая схема получения гранулята, представленная в работах [1–3]. Далее методом экструзии из гранулята, содержащего технологические добавки, формировали композиционные материалы с введенными в матрицу наполнителем при температурах в экструдере 125–175 °С. Составы для получения композиционных материалов представлены в табл. 1. Для исследования и анализа полимерных композиций в данной работе использовали небольшое содержание наполнителя в композитах, так как содержание в 1 мас. % приводит к появлению качественно новых свойств материала. Образцы для исследования получали методом литья под давлением механических смесей компонентов в материальном цилиндре термопластавтомата «ТП EN30» («Hengsen», Китай) при температуре 170–190 °С.

Таблица 1 – Составы для получения композиционных материалов

№ п/п	ППУ	стСа	МИ	Аэросил	ТУ	ДП	ДВ	Кноп
1	98,5	0,5	1	–	–	–	–	–
2	97,5	0,5	1	1	–	–	–	–
3	97,5	0,5	1	–	1	–	–	–
4	97,5	0,5	1	–	–	1	–	–
5	97,5	0,5	1	–	–	–	1	–
6	97,5	0,5	1	–	–	–	–	1

составы приведены в мас. %

Результаты и их обсуждение. Предварительно проведенные исследования показали, что введение во вторичный ППУ целевых технологических добавок в виде индустриального масла и стеарата кальция способствует улучшению его переработки. На основе базовой композиции «вт. ПУ + технологическая добавка» были получены композиты с различным содержанием наполнителей, исследованы показатели их физико-механических свойств.

Результаты исследования показателей свойств композитов в зависимости от рецептурного состава представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты исследования показателей свойств композитов

№ п/п	ρ , г/см ³	σ , МПа	ε , %	E, МПа	H, усл. ед.	V_i , мм ³ /м
1	1,233	15	140	24,2	86	0,38
2	1,228	6,9	155	10,9	77	0,49
3	1,119	2,6	106	5,5	82	1,65
4	1,237	15,3	127	24,4	88	0,48
5	1,248	13,6	142	22,3	86	0,30
6	1,211	4,5	171	17,5	76	0,80

На основе приведенных данных рассчитывалось отношение каждого показателя исследуемых композитов к значениям полимерной основы (№ 1 в таблицах 1, 2), принимаемым за 100 %.

Относительные показатели для композитов на основе вторичного ППУ и наполнителей различной структуры в сравнении с полимерной основой представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Относительные показатели композитов, модифицированных наполнителями различной структуры

№ п/п	ОП по ρ	ОП по σ	ОП по ε	ОП по E	ОП по H	ОП по V_i
1	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
2	100,41	46,00	110,71	45,04	111,69	77,55
3	110,19	17,33	75,71	22,73	104,88	23,03
4	99,68	102,00	90,71	100,83	97,73	79,17
5	98,80	90,67	101,43	92,15	100,00	126,67
6	101,82	30,00	122,14	72,31	113,16	47,50

По данным табл. 3 установлено, что по свойствам композицию № 1 превосходит композиция № 5 (средний уровень относительных показателей составляет 101,62 %) далее идет композиция № 4 (средний уровень относительных показателей составляет 95,02 %). Для композиций № 2 и № 5 средний уровень относительных показателей составляет 81,90 % и 81,16 % соответственно. Ниже всех уровень свойств и значение среднего уровня относительных показателей (58,98 %) у композиции № 3.

Заключение. Таким образом, использование модифицирующих добавок с индивидуальным эффектом, реализуемым каждой из них, позволяет для отечественных обувных производств сохранить и улучшить уровень качества готовых изделий на основе вторичных ППУ, обеспечить рециклинг отходов производства, снижается себестоимость деталей низа обуви за счет уменьшения материалоемкости, расширить ассортимент продукции, частично сократить загрязнение окружающей среды за счет использования отходов производства и организации безотходного производства деталей низа обуви на основе полиуретанов на обувных предприятиях, увеличить коэффициент использования дорогостоящих не производимых сырьевых ресурсов.

Работа выполнена в рамках задания 8.4.2.4 «Теоретические и экспериментальные методы оценки структуры и свойств композиционных материалов на полимерной матрице из полиуретанов» подпрограммы «Многофункциональные и композиционные материалы» государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021-2025 годы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радюк А.Н. Получение гранулята из отходов пенополиуретана для литья подошв обуви // Технологии и качество. – 2024. – № 1. – С. 32–39.
2. Радюк, А. Н. Структура и свойства композиционных материалов с использованием в качестве наполнителя древесной пыли / А.Н. Радюк, А.Н. Буркин, В.М. Шаповалов, С.В. Зотов, А.А. Тимофеев // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2023. – № 45. – С. 38.
3. Анализ и оценка качества композиционных материалов с использованием в качестве наполнителя древесных отходов / А.Н. Радюк, А.Н. Буркин // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2024. – №3. – С. 35–41.

ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА КОСМЕТИЧЕСКИХ ТОВАРОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Косметические средства являются предметами необходимости в жизни населения, приобретаемые на постоянной основе. Потребление продуктов косметической промышленности происходит ежедневно: зубная паста, гель для душа, шампунь, лосьон, тоник, крем и другие средства – необходимые атрибуты в жизни каждого человека. Кроме того, в последние годы ассортимент декоративной косметики значительно претерпел изменения, увеличились объемы его производства и потребления в связи со сложившейся в обществе тенденцией снижения возраста начала использования. Косметические товары стали одним из средств удовлетворения гигиенических и эстетических потребностей человека. Их использование не зависит ни от гендерной принадлежности, ни от возраста, ни от статуса человека.

Потребление парфюмерно-косметической продукции (ПКП) стремительно растет во все мире, в том числе и в Республике Беларусь. За последние пять лет объём производства косметических средств увеличился на 58,45 %, составив 7484,1 тонн в 2020 году. Лидирующая товарная группа – средства для ухода за волосами (15426 тонн в 2020 году). В настоящее время в Беларуси более 100 компаний занимаются производством косметических товаров. Среди них и давно известные, и много новых, но уже зарекомендовавших себя, постоянно расширяющих ассортимент. К известным широко за пределами страны косметическим предприятиям относятся: ЗАО «Белита-Витэкс», ООО «Флоралис», ООО «Белкосмекс», СОАО «Модум – наша косметика», ОАО «Брестский завод бытовой химии» и др. [1].

В структуре розничного товарооборота непродовольственными товарами парфюмерно-косметическая продукция занимают 6,46 %. При этом доля отечественных товаров в структуре розничного товарооборота парфюмерно-косметической продукции составила 16,56%.

Это связано с тем, что большое количество косметических товаров импортируется из других стран. Вытеснение с рынка отечественных товаров вызвано низкой конкурентоспособностью отдельных белорусских товаров, низким рейтингом доверия к

торговой марке, несовершенным дизайном упаковки, недостатком товарной информации, а иногда и низкими потребительскими свойствами. Насыщение рынка импортными товарами побуждает отечественных изготовителей повышать конкурентоспособность своей продукции. Новые научно-исследовательские мероприятия, освоение передовых технологий, художественное оформление, рекламные мероприятия современный подход к товарной информации и другие исследования способствовали возрождению отечественной косметической промышленности, повышению спроса на отечественные товары.

Практически на всех косметических предприятиях имеются достаточно профессиональные отделы маркетинга. Каждый из них использует свою стратегию и тактику поведения на рынке. Предприятие «Белита» является лидером парфюмерно-косметической отрасли Республики Беларусь и имеет самый широкий ассортимент продукции, представленный более чем 2500 видами товаров [2]. Многими компаниями-производителями отечественных косметических товаров делается упор на разумную рекламную и маркетинговую политику, в том числе использования Интернет-площадки для реализации продукции. Так, например, в 2022 году розничный товарооборот интернет-магазинов составил 2,7 млрд. рублей (5,4 % в общем объеме розничного товарооборота организаций торговли) [3]. Определенный спад общего потребления косметических товаров был вызван пандемией COVID-19, под влиянием которой изменялся образ жизни - переход на дистанционную форму работы, появилась финансовая неопределенность, что выразилось в падающем спросе на косметические товары, в основном это сегмент декоративной косметики. Однако в настоящее время ситуация на рынке косметических товаров уже близка к доковидной, что отражается росте объемов производства и продаж, кроме того, частичное действие санкций на торговлю импортной косметической продукцией позволило белорусским производителям занять частично освободившуюся нишу рынка.

Потребительские свойства непродовольственных товаров, в том числе косметических, можно разделить на следующие основные группы: функциональные; эргономические; надежность; эстетические; безопасность. Для успешного продвижения товара на рынке важны не только его качественные или функциональные показатели, но и внешний вид товара, легкость его использования – открытия упаковки, нанесения, ощущений на коже, консистенции, скорости впитывания и

др. Проведение исследований потребительских предпочтений [4], а также теоретические основы товароведной экспертизы позволили определить номенклатуру основных потребительских свойств и их показателей, представленных в таблице.

Таблица – Развернутая номенклатура потребительских свойств и показателей качества косметических товаров

Группа свойств	Комплексные показатели	Единичные показатели
1	2	3
1. Функциональные свойства	1.1. Очищение	1.1.1. Моющая способность 1.1.2. Очищающая способность 1.1.3. Отшелушивающая способность 1.1.4. Тонизирующая способность
	1.2. Косметические (придание красивого внешнего вида)	1.2.1. Увлажнение кожи 1.2.2. Повышение упругости, эластичности кожи 1.2.3. Питание, регенерация кожи 1.2.4. Декорирование кожи
	1.3. Защитные	1.3.1. Солнцезащитный фактор 1.3.2. Защитный фактор от старения 1.3.3. Защитное действие от низких температур
	1.4. Лечебно-профилактические	1.4.1. Антисептическая способность 1.4.2. Антисеборейная способность 1.4.3. Лечение угревой сыпи
	1.5. Специальные	1.5.1. Отбеливающее действие 1.5.2. Способствующее сужению пор 1.5.3. Способствующее удалению волос
2. Эргономические свойства	2.1. Гигиенические	2.1.1. Распределемость, консистенция 2.1.2. Впитываемость 2.1.3. Ощущения на коже
	2.2. Лёгкость применения	2.2.1 Вид и форма упаковки 2.2.2. Наличие дозатора 2.2.3. Объём
3. Надёжность	3.1. Сохраняемость	3.1.1. Срок годности 3.1.2. Срок использования после нарушения герметичности упаковки 3.1.3. Коллоидная способность 3.1.4. Термостабильность
4. Эстетические свойства	4.1. Косметического продукта	4.1.1. Консистенция 4.1.2. Цвет 4.1.3. Запах 4.1.4. Распределемость
	4.2. Упаковки	4.2.1 Соответствие направлению моды 4.2.2. Оригинальность 4.2.3. Товарный вид упаковки 4.2.4. Информативность маркировки

Продолжение таблицы

1	2	3
5. Безопасность	5.1 Химическая	5.1.1. Водородный показатель pH 5.1.2. Содержание токсичных элементов и веществ
	5.2 Санитарно-гигиеническая	5.2.1. Микробиологическая 5.2.2. Токсикологическая 5.2.3. Клиническая
6. Экологические свойства		биоразлагаемостью компонентов, возможностью утилизации упаковки, её переработки, тестирование на животных

Примечание – Источник: собственная разработка на основе данных [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Парфюмерно-косметическая промышленность в Беларуси. <https://factories.by/producers/parfyumerno-kosmeticheskaya-promyshlennost>
2. О компании // Белита [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://vitex.by/> – Дата доступа: 17.01.2025.
3. Национальный статистический комитет Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://belstat.gov.by/>. – Дата доступа: 17.01.2025.
4. Саманкова, Н. В. Анализ потребительских предпочтений при выборе декоративной косметики, реализуемой в ООО «Белый Град» / Н. В. Саманкова, Л. В. Щербак // Экономический рост Республики Беларусь: глобализация, инновационность, устойчивость : материалы XV Международной научно-практической конференции, Минск, 19-20 мая 2022 г. / Министерство образования Республики Беларусь, Белорусский государственный экономический университет; [редакционная коллегия: А. В. Егоров (ответственный редактор) и др.]. – Минск : БГЭУ, 2022. - С. 291–292.
5. Методология товароведных экспертиз непродовольственных товаров: монография / В. Е. Сыцко [и др.]; под общ. ред. д-ра техн. наук, профессора В. Е. Сыцко. – Гомель: Белор. торг.-экон. универ. потребит. кооп., 2017. – 228 с.

А. М. Юхимук , магистрант
Н.А. Герман, доц., канд. техн. наук,
Е.В. Дубоделова, доц. канд.техн. наук,
Ю.С. Радченко, доц., канд.техн. наук
(БГТУ, г. Минск)
Хусенов А.Ш., проф., д-р хим. наук
(ТХТИ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКОН

Развитие технологий производства древесных композиционных листовых материалов (далее ДКМ), повышение качества продукции, модернизация существующих производств имеет важное значение для всего плитного направления. Производство продуктов и материалов из растительных полимеров на основе химической переработки древесины включено в перечень наиболее востребованных экономикой направлений, т.к. древесина является возобновляемым сырьем. Следует отметить, что в настоящее время наблюдается рост конкуренции и ужесточаются требования к качеству продукции, что способствует расширению ассортимента новых видов ДКМ, таких как ДСтП, ДВП и др.

Модификация клеевых составов позволяет улучшить свойства древесных композиционных листовых материалов: прочность, устойчивость к температурным изменениям, влаго- и водостойкость и др. Это способствует созданию более долговечных и качественных материалов, что важно для обеспечения высокой производительности конечных изделий.

Этот процесс также способствует повышению эффективности производства древесных композиционных листовых материалов. Модифицированные клеевые соединения могут ускорить процесс адгезии, снизить затраты на производство и повысить качество конечного продукта, что является важным аспектом для конкурентоспособности на рынке.

Таким образом, исследования в этой области имеют потенциал не только в улучшении качества и характеристик древесных композиционных листовых материалов, но и в экономической сфере.

Первым важным этапом в производстве ДКМ является анализ геометрических и технологических характеристик древесного наполнителя. Древесный наполнитель — это материал, созданный на основе древесины, который используется для повышения механических и эстетических характеристик композитных материалов. К его геометрическим характеристикам относятся: размер и форма частиц, плотность и пористость. Что

касается технологических свойств, то это: угол естественного обрушения, угол естественного откоса, таблетированность и текучесть.

Угол естественного обрушения и угол естественного откоса используются для определения сыпучести материала, то есть его способности равномерно заполнять пресс-форму. Определение этих углов позволяет более полно оценить поведение материала при его перемещении и уплотнении.

Таблетированность пресс-композиции обуславливает возможность высокопроизводительной переработки прессмассы в изделия, что позволяет значительно увеличить скорость производственного процесса. Она также влияет на однородность и плотность получаемых изделий, обеспечивая их высокое качество и долговечность. Кроме того, хорошая таблетированность способствует уменьшению потерь сырья и снижению затрат на производство, что делает процесс более экономически выгодным.

Текучесть характеризует способность материала при определенной температуре и давлении в процессе переработки заполнять полость формы.

Для изготовления древесностружечных плит основополагающим и решающим фактором является контроль размера частиц древесного сырья, который достигается путем фракционирования. Фракционирование – это процесс разделения древесной стружки на фракции различного размера и формы с помощью фракционатора. Разделение материала на фракции позволяет достичь необходимой однородности структуры, что существенно влияет на качество и прочностные характеристики готовых плит.

В таблице 1 представлены основные технологические характеристики древесного наполнителя (стружки) в зависимости от геометрических размеров дискретных частиц.

Таблица 1 – Характеристика древесного наполнителя

Параметр	Значения		
	3,15/2,0	2,0/1,0	1,0/0,5
Насыпная плотность, кг/м ³	164	185,9	188,3
Сыпучесть:			
Угол естественного откоса, град	48	47	55
Угол естественного обрушения, град	90	90	90
Таблетированность:			
– диаметр, см	5	5	5
– толщина, см	0,38	0,35	0,3
– плотность, г/см ³	0,67	0,72	0,78
Текучесть (диаметр после прессования образца), мм	0,25	0,26	0,27

Из таблицы 1 видно, что фракция 3,15/2,0 используется для

внутреннего слоя плиты из-за ее способности обеспечить необходимые прочностные характеристики, в то время как фракции 2,0/1,0 и 1,0/0,5 предпочтительны для наружного слоя изделия. Этот выбор обусловлен важностью внешних характеристик ДСтП для отделки, где эстетические и финишные особенности становятся ключевыми.

Вторым важным этапом является разработка клеевых составов и исследование их свойств. Использование эффективного клеевого состава и изучение его свойств позволяют создавать материалы с оптимальными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. В качестве связующего использовали карбаминоформальдегидную смолу (далее КФС). Главными достоинствами КФС являются стабильность продукта при хранении, хорошая растворимость в воде, высокая скорость отверждения, хорошие адгезионные свойства.

Для ускорения процесса поликонденсации связующего, улучшения механических свойств и повышения термостойкости ДКМ при их изготовлении используются отвердители. В качестве отвердителей использовали хлорид аммония (сульфат аммония), лимонную кислоту, КАС (30%), аммоний фосфорнокислый однозамещенный и двузамещенный (далее АФО и АФД соответственно). На рисунке 1 приведены результаты испытаний клеевых составов на показатель, характеризующий время их отверждения при 100°C, а в таблице 2 приведены результаты испытаний на адгезионную прочность клеевого шва, которые определяют физико-механические характеристики ДКМ.

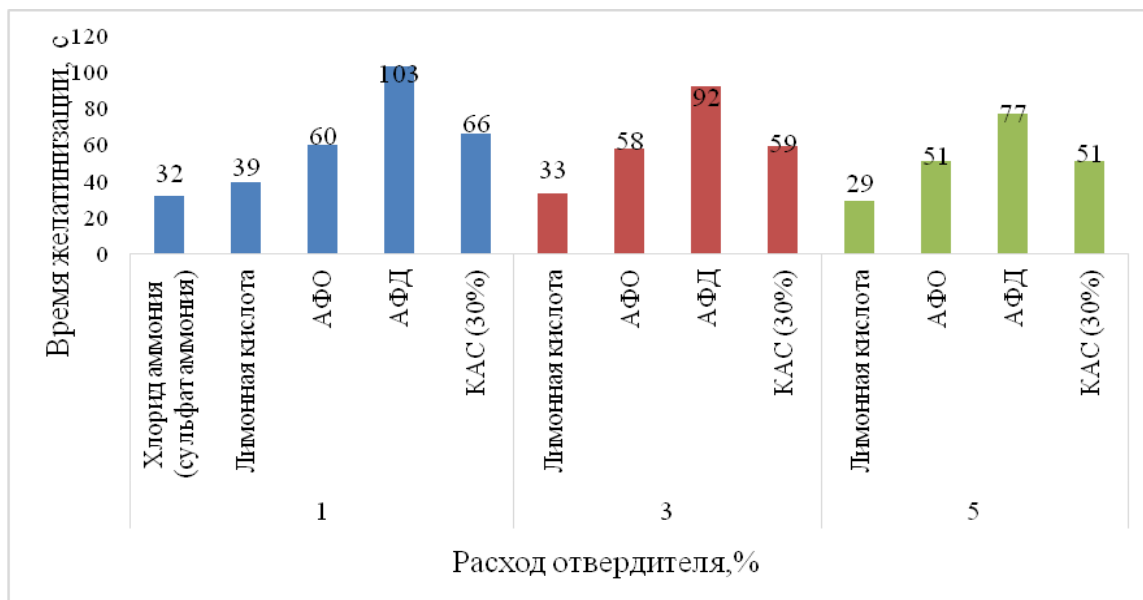


Рисунок 1 – Результаты испытаний клеевых составов на время желатинизации при 100°C

Таблица 2 – Результаты испытаний на адгезионную прочность клеевого шва

Вид отвердителя	Расход отвердителя, %	Адгезионная прочность клеевого шва, МПа
Хлорид аммония (сульфат аммония)	1 (контроль)	1,07
Аммоний фосфорнокислый однозамещенный	1	1,70
	3	1,80
КАС (30%)	1	1,50
	3	1,55

Анализ клеевых составов показал, что отвердитель аммоний фосфорнокислый однозамещенный с расходом 3% от а. с. смолы имеет наилучшие характеристики: время желатинизации при 100°C – 58 с; адгезионная прочность клеевого шва – 1,80 МПа.

Для придания дополнительных прочностных характеристик ДКМ можно использовать различные добавки, такие как вторичные углеродные волокна и синтетические волокна (лавсан).

Углеродные волокна в составе древесных плит используются для улучшения механических свойств и повышения прочности материалов. Они имеют микроструктуру, состоящую из длинных молекул углерода, которые образуют прочные связи. Эти волокна могут быть одноосными или многослойными, что влияет на их механические свойства. К свойствам углеродных волокон можно отнести: высокую прочность на растяжение и высокую температуру плавления.

На рисунке 2 а, б представлены изображения ДВП и трёхслойной ДСтП с добавлением вторичных углеродных волокон соответственно.



а



б

а – ДВП с применением вторичных углеродных волокон;
б – трёхслойная ДСтП, содержащая вторичные углеродные волокна

Рисунок 2 – ДВП и трёхслойная ДСтП, содержащая углеродные волокна во внутреннем слое

В таблице 3 представлены результаты испытаний лабораторного образца ДВП и трёхслойной ДСтП с добавлением вторичных углеродных волокон.

**Таблица 3 – Физико-механические свойства лабораторных образцов
ДСтП и ДВП**

Наименование показателя	ДСтП (отвердитель сульфат аммония) – контрольный образец	ДСтП + углеродные волокна (отвердитель сульфат аммония)	ДСтП + углеродные волокна (отвердитель аммоний фосфорнокислый однозамещенный)	ДВП + углеродные волокна (отвердитель аммоний фосфорнокислый однозамещенный)
Влажность, %	4,51	4,31	4,33	10,087
Линейное разбухание, %	34,38	100	32,21	44
Водопоглощение, %	141,94	147,23	143,72	55
Предел прочности при изгибе, МПа	0,04	0,02	0,02	2,9

Лавсан – это синтетическое волокно, получаемое из полиэфирных полимеров, в частности, из терефталевой кислоты и этиленгликоля. Часто используется в ДКМ для армирования, что повышает прочность и долговечность конструкций. Свойства лавсана: высокая температура плавления, высокие диэлектрические свойства, устойчивость к влаге.

На рисунке 3 а, б представлены изображения ДВП и трёхслойной ДСтП с добавлением синтетического волокна лавсан соответственно.



а



б

а – ДВП с применением лавсана; б – трёхслойная ДСтП, содержащая волокно лавсан

Рисунок 3 – ДВП и трёхслойная ДСтП, содержащие синтетическое волокно лавсан

В таблице 4 представлены результаты испытаний лабораторного образца ДВП и трёхслойной ДСтП с добавлением синтетического волокна лавсан.

Таблица 4 – Физико-механические свойства лабораторных образцов ДСтП и ДВП

Наименование показателя	ДСтП (отвердитель сульфат ам- мония) – контрольный образец	ДСтП + лавсан (отвердитель сульфат аммо- ния)	ДВП + лавсан (отвердитель аммоний фосфорнокислый однозамещенный)
Влажность, %	4,053	3,93	10,019
Линейное разбухание, %	44	69,05	44
Водопоглощение, %	40	48	55
Предел прочности при изгибе, МПа	2,55	3,8	3,1

Применение синтетических и углеродных волокон действительно оказывает положительное влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства ДКМ.

Подводя итоги, можно сказать, что заданные свойства ДКМ возможно достичь за счет разработки их рецептур, оптимизированных для конкретных видов ДКМ, в частности для ДСтП и ДВП. В процессе моделирования можно варьировать различные виды древесного наполнителя, выбирать подходящие связующие и отвердители, а также добавлять вторичные материалы, такие как отходы растительной биомассы или более специфические (с комплексом специальных свойств), например, углеродные и синтетические волокна. Этот подход позволяет создавать инновационные композиционные составы, способствующие улучшению физико-механических и эксплуатационных характеристик ДКМ.

УДК 628.355.5

А. А. Масехнович, ассист.,
Р. М. Маркевич, канд. хим. наук, доц.,
М. В. Рымовская, канд. техн. наук, доц., Д. А. Савич, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА РАЗВИТИЕ НИТЧАТЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Активный ил аэротенков подвержен вспуханию, которое чаще всего связывают с развитием нитчатых бактерий и некоторых грибов [1]. Высокая удельная площадь поверхности нитей способствует

повышению скорости изъятия из сточных вод загрязняющих веществ. С другой стороны, деятельность нитчатых микроорганизмов приводит к нарушению структуры хлопка активного ила, возрастанию илового индекса и, как следствие, резкому ухудшению процессов биологической очистки сточных вод [2]. Таким образом, вопросы подавления нитчатого вспухания на очистных станциях в настоящее время стоят чрезвычайно остро.

Цель работы – оценить влияние технологических параметров на развитие нитчатых микроорганизмов при очистке сточных вод.

Задачи:

1. Изучить влияние условий аэрации на структуру хлопка активного ила в присутствии нитчатой микробиоты.
2. Оценить влияние рН среды на развитие нитчатых бактерий в хлопке активного ила.
3. Установить влияние нагрузки по загрязнению на состав нитчатой микробиоты биоценоза активного ила.

В ходе первого этапа эксперимента изучали влияние условий аэрации на развитие нитчатых структур в биоценозе активного ила.

Активный ил (АИ) и сточные воды (СВ), поступающие на Минскую очистную станцию, отобранные после первичных отстойников, смешивали в соотношении 1 : 1 и культивировали в течение 5 суток без подпитки в разных условиях аэрации. Через 24 и 48 ч отбирали пробы и микроскопировали полученные образцы.

Условия интенсивной аэрации создавали путем культивирования бактерий в емкостях с небольшим количеством питательной среды в шейкере-инкубаторе (Environmental Shaker – Incubator ES-20) при частоте встряхиваний 180–200 мин⁻¹. Концентрация растворенного кислорода поддерживалась на уровне $4,8 \pm 0,3$ мг О₂/дм³.

Для создания микроаэробных условий эксперимент проводили в емкостях с высоким слоем среды с частотой встряхивания 180–200 мин⁻¹. При этом обеспечивалось незначительное перемешивание культуральной жидкости. Концентрация растворенного кислорода поддерживалась на уровне $2,6 \pm 0,2$ мг О₂/дм³.

Анаэробные условия создавали за счет культивирования микроорганизмов в высоком слое среды в пробирках без перемешивания. Концентрация растворенного кислорода поддерживалась на уровне $0,5 \pm 0,2$ мг О₂/дм³. Результаты эксперимента представлены на рис. 1. При совместном культивировании АИ и СВ в соотношении 1 : 1 в аэробных условиях наблюдалось формирование наиболее компактного хлопка, нитчатые микроорганизмы присутствовали в структуре

хлопка в небольшом количестве. В микроаэробных условиях наблюдались процессы разрыхления хлопка и единичные мостики между хлопками.

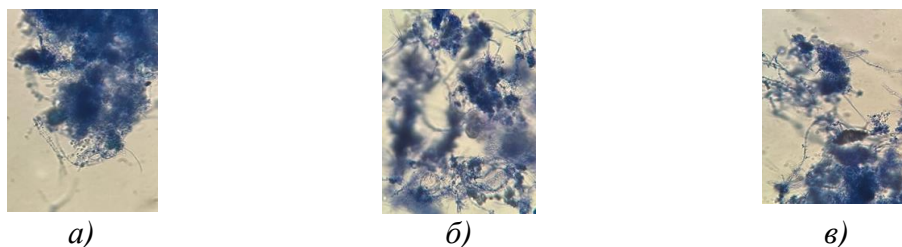


Рисунок 1 – Влияние условий аэрации на структуру хлопка активного ила в присутствии нитчатых бактерий:
а) аэробные; б) микроаэробные; в) анаэробные

При культивировании в анаэробных условиях хлопки были сильно разрыхлены, зачастую связаны «мостиками», кроме того было отмечено большое количество мелких хлопков, связанных между собой нитчатыми бактериями. На следующем этапе оценивали влияние рН культуральной жидкости среды на развитие нитчатых структур в биоценозе активного ила.

Изучение влияния концентрации водородных ионов на состояние биоценоза активного ила проводили при значениях рН СВ – 4,0; 6,0; 8,0; 10,0. Требуемые значения рН устанавливали путем добавления растворов гидроксида натрия и серной кислоты к синтетической сточной воде. Эксперимент проводили в микроаэробных условиях, как наиболее схожих с реальным технологическим процессом.

АИ и СВ смешивали в соотношении 1 : 1, культивировали в течение 2 суток при различных значениях рН среды. Через 24 и 48 ч отбирали пробы и микроскопировали полученные образцы. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

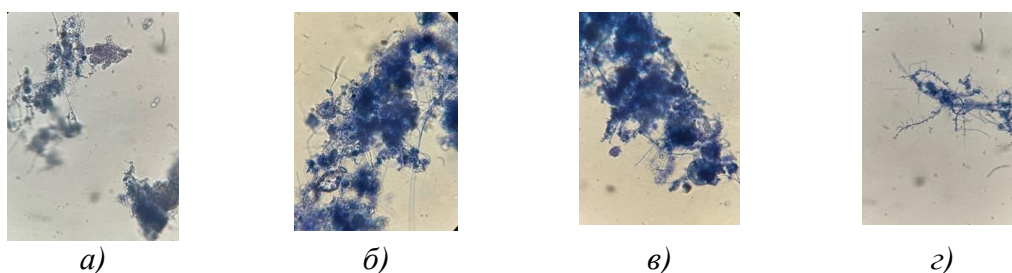


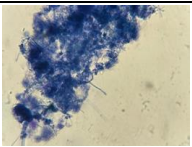
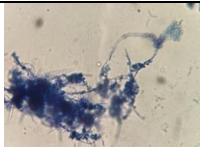
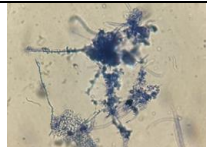
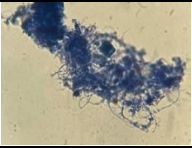
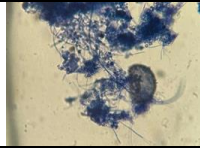
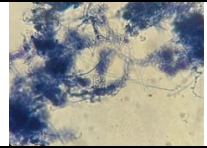
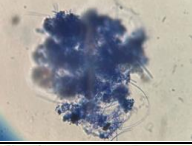
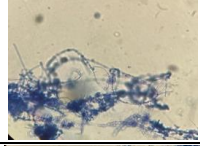
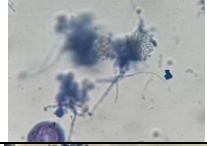
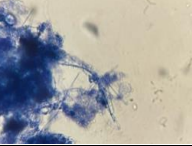
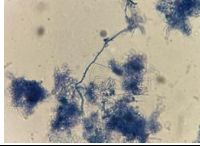
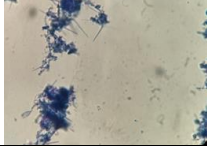
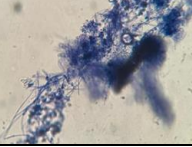
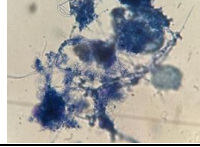
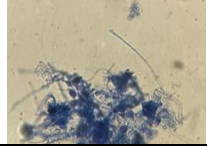
Рисунок 2 – Влияние рН среды на развитие нитчатых бактерий в структуре хлопка активного ила: а) 4,0; б) 6,0; в) 8,0; г) 10,0

При нейтральных значениях рН среды (6,0 и 8,0) наблюдались длинные нитчатые бактерии как в структуре хлопка, так и в свободном состоянии. Визуально было отмечено формирование более ком-

пактного хлопка при значении рН 8,0, в то время как при рН 6,0 происходили процессы разрыхления хлопка. При сдвиге реакции среды в кислую сторону зафиксировано измельчение хлопьев активного ила, уменьшение количества нитчатых микроорганизмов в структуре хлопка и практически полное их отсутствие в свободном состоянии. При увеличении щелочной реакции среды наблюдалось уменьшение длины нитей нитчатых бактерий как в составе хлопка, так и в свободном состоянии, однако общее их количество увеличивалось. Таким образом, можно заключить, что активный ил может полноценно функционировать в пределах значений рН около 8,0, так как такие условия обеспечивают наиболее эффективную жизнедеятельность бактериального ценоза, а также положительно влияют на структуру хлопка. На последнем этапе эксперимента устанавливали влияние нагрузки по загрязнению на состав нитчатой микробиоты биоценоза активного ила. АИ и СВ смешивали в соотношении 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 1 : 0, для моделирования различной нагрузки на активный ил, имеющей место на реальных очистных сооружениях. Культивировали в микроаэробных условиях в течение 5 суток. Через 24, 48 и 120 ч отбирали пробы и микроскопировали полученные образцы.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица – Влияние нагрузки на нитчатый состав биоценоза активного ила

Нагрузка на АИ	Условия культивирования		
	Аэробные	Микроаэробные	Анаэробные
АИ : СВ = 1 : 4			
АИ : СВ = 1 : 2			
АИ : СВ = 1 : 1			
АИ : СВ = 2 : 1			
АИ : СВ = 1 : 0			

По результатам эксперимента при соотношении АИ : СВ = 1 : 4 в аэробных условиях формируется компактный хлопок с небольшим количеством нитчатых микроорганизмов в составе, в микроаэробных – наблюдаются процессы разрыхления хлопка, в анаэробных условиях отмечено большое количество мелких хлопков, связанных между собой нитчатыми микроорганизмами, и длинные нити в свободном состоянии.

При уменьшении нагрузки на активный ил (соотношение АИ : СВ = 1 : 2) в аэробных условиях также формировался компактный хлопок, а в микроаэробных и анаэробных условиях были отмечены процессы разрыхления хлопка нитчатыми микроорганизмами.

При соотношении АИ : СВ = 1 : 1 в аэробных условиях получены результаты, идентичные таковым для соотношения АИ : СВ = 1 : 2. В то же время в микроаэробных и анаэробных условиях при соотношении АИ : СВ = 1 : 1 происходили как процессы разрыхления хлопка, так и уменьшения его размеров.

Низкие нагрузки на активный ил (соотношение АИ : СВ = 2 : 1) привели к уменьшению размеров хлопка активного ила и развитию длинных нитей покрытых наростами гетеротрофной микробиоты в микроаэробных и анаэробных условиях.

Дальнейшее уменьшение нагрузки до соотношения АИ : СВ = 1 : 0 привело к сильному разрыхлению хлопка активного ила при всех условиях культивирования.

Заключение.

1. При культивировании активного ила в сточных водах при соотношении АИ : СВ, равном 1 : 1 и снижении аэрации среды наблюдается последовательная деградация хлопков от компактных с присутствием в их структуре небольшого количества нитчатых микроорганизмов до мелких и сильно разрыхленных, нередко связанных нитчатыми «мостиками»;

2. Положительная роль нитчатых бактерий в формировании структуры хлопков ила отмечена при значениях рН среды около 8,0. В случаях уменьшения либо увеличения значений рН происходят процессы разрыхления и измельчения хлопков, частичная либо полная деградация нитей бактерий и снижение их структурирующей роли в формировании хлопков;

3. При соотношении АИ : СВ = 1 : 4 в аэробных условиях происходит формирование компактных хлопков с небольшим количеством нитчатых микроорганизмов, при снижении уровня аэрации наблюдаются процессы разрыхления и измельчения хлопков с форми-

рованием между ними «мостиков» из нитчатых бактерий. Значительное снижение нагрузки на ил (соотношение АИ : СВ = 2 : 1; 1 : 0) приводит к уменьшению размеров и разрыхлению хлопков, а также развитию длинных бактериальных нитей, покрытых наростами гетеротрофной микробиоты, при всех условиях аэрации. Наиболее выражено это явление в микроаэрофильных и анаэробных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методическое руководство по контролю процесса биологической очистки городских сточных вод : учебно-методическое пособие для студентов вузов специальности 1-57 01 03 «Биоэкология» / Р.М. Маркевич [и др.]. – Минск : БГТУ, 2009. – 159 с.
2. Шевченко Т.А., Иваненко И.О. Анализ причин нитчатого вспухания активного ила и меры борьбы с ним // Коммунальное хозяйство городов. – 2014. – № 114. – С. 67–70.

УДК 639.2/6:574.55

С. В. Камшуков, зам. директора по научной работе
(ГНЦ РФ ФГБНУ «ВНИРО», Москва, Россия)

МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ БИОРЕСУРСОВ КАК ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ ДЛЯ ВЫРАБОТКИ МЕР РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОМЫСЛА

В Российской Федерации водные биологические ресурсы – это рыбы, водные беспозвоночные, водные млекопитающие, водоросли, другие водные животные и растения, находящиеся в состоянии естественной свободы, за исключением видов занесенных в Красную книгу Российской Федерации или Красную книгу субъектов Российской Федерации. Изъятие водных биоресурсов из среды их обитания или добыча (вылов) регулируется Федеральным законом «О рыболовстве и сохранении водных биологических ресурсов», другими федеральными законами, указами Президента Российской Федерации, законами субъектов Российской Федерации.

Сохранение водных биоресурсов - поддержание водных биоресурсов или их восстановление до уровней, при которых могут быть обеспечены максимальная устойчивая добыча (вылов) водных биоресурсов и их биологическое разнообразие, посредством осуществления на основе научных данных мер по изучению, охране, воспроизводству, рациональному использованию водных биоресурсов и охране среды их обитания. Основой для получения научных данных о состоянии водных биоресурсов является ежегодный государственный мо-

мониторинг водных биоресурсов и их среды обитания.

Государственный мониторинг водных биоресурсов представляет собой систему регулярных наблюдений за: распределением, численностью, качеством, воспроизводством водных биоресурсов, а также средой их обитания, за рыболовством и сохранением водных биоресурсов. Государственный мониторинг водных биоресурсов является частью государственного экологического мониторинга (государственного мониторинга окружающей среды). Государственный мониторинг водных биоресурсов осуществляется Федеральным агентством по рыболовству и его подведомственными предприятиями.

Мониторинг осуществляется в целях применения его данных для: 1) ежегодной оценки и прогноза изменений биологического состояния, численности, распределения и воспроизводства водных биоресурсов и среды их обитания под воздействием природных и антропогенных факторов, 2) внесения получаемой в процессе осуществления мониторинга информации в государственный рыбохозяйственный реестр, 3) подготовки ежегодной информации для включения в государственные доклады о состоянии окружающей среды, 4) своевременного выявления и прогнозирования развития процессов, влияющих на состояние водных биоресурсов и среду их обитания, 5) организации рационального использования водных биоресурсов, включая разработку и введение в установленном порядке ограничений рыболовства, 6) разработки мероприятий по сохранению водных биоресурсов, а также среды их обитания и включения их в правила рыболовства.

Регулярные ежегодные наблюдения за распределением, численностью, качеством, воспроизводством водных биоресурсов, а также средой их обитания на основании ежегодных планов ресурсных исследований осуществляет Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное Государственное Бюджетное Научное Учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии» с его 29 филиалами, расположенными от западных до восточных границ Российской Федерации.

В морских водах проводятся комплексные и специализированные экспедиции на собственных научно-исследовательских судах. Водные биоресурсы в прибрежных морских водах и во внутренних водоемах, расположенных на территории Российской Федерации изучаются мобильными группами сотрудников с берега и с использованием маломерных судов и аквалангов. Во время экспедиций осуществляется рыболовство в научно-исследовательских целях, сбор информации и исследование распределения, численности и воспроизводства водных биоресурсов, относящихся к объектам животного мира и являющихся объектами рыболовства, а также среды их обитания.

Изучаются гидрологические и гидрохимические параметры среды обитания, изучаются кормовые организмы. Осуществляется сбор информации о качестве водных биоресурсов и продуктов их переработки на рыбохозяйственных бассейнах. Научные исследования проводятся в соответствии со специальными методиками по разработанным маршрутам и на стандартных станциях, что позволяет получать многолетние ряды различных данных которые в дальнейшем обрабатываются и анализируются. Мониторинг осуществляется на основе унификации программных (информационных и технических) средств и методов наблюдений, обеспечивающих совместимость его данных с данными других видов мониторинга окружающей среды.

Кроме этого научные наблюдатели ФГБНУ «ВНИРО» изучают уловы водных биоресурсов на рыболовных судах и рыболовных участках. Так же сотрудники ФГБНУ «ВНИРО» участвуют экспедициях совместно с учеными Российской Академии Наук и в составе международных экспедиций. Специалисты ГНЦ РФ ФГБНУ «ВНИРО» так же изучают и анализируют информацию, полученную с использованием космических спутников, подводных аппаратов, летальных аппаратов, гидрометеорологических данных, из научных публикаций в области морской и пресноводной биологии. Полученные данные обрабатываются, анализируются, обобщаются и в дальнейшем применяются для составления научных отчетов о состоянии водных биоресурсов и их среды обитания и для разработки научных рекомендаций о мерах регулирования рыболовства.

В качестве мер регулирования, во-первых ежегодно разрабатываются научные рекомендации об объемах добычи (вылова) водных биоресурсов на предстоящий календарный год. При прогнозировании применяются различные методики в зависимости от информационной обеспеченности. В том числе методы математического моделирования. Если состояние водного биоресурса ухудшается, то рекомендуемый объем добычи (вылова) снижается, если состояние улучшается, то рекомендуемый объем добычи (вылова) увеличивается.

Основной принцип – обеспечить максимальное устойчивое рыболовство при сохранении функции самовоспроизводства конкретного вида водного биоресурса в определенном районе (единицы запаса). ФГБНУ «ВНИРО» разрабатывает объемы добычи вылова для 973 видов водных биоресурсов в определенных районах добычи (вылова) или единиц запаса.

Для основных видов водных биоресурсов разрабатывается общий допустимый улов водных биоресурсов - научно обоснованная величина годовой добычи (вылова) водных биоресурсов конкретного вида в определенных районах, установленная с учетом особенностей

данного вида. Материалы, обосновывающие ОДУ проходят процедуру государственной экологической экспертизы, после чего приказом Министерства сельского хозяйства Российской Федерации утверждаются на предстоящий календарный год.

Для неосновных видов водных биоресурсов в определенных районах разрабатывается рекомендованный объем добычи (вылова). Заинтересованные рыболовные компании имеют право подать заявку на весь объем рекомендованного вылова. Добыча (вылов) такого вида осуществляется до достижения 100 % рекомендованного объема совокупно всеми рыболовными компаниями.

Для анадромных видов рыб разрабатывается прогнозируемый вылов, который распределяется перед периодом осуществления рыболовства между рыболовными компаниями специальной комиссией субъекта Российской Федерации.

Министерство сельского хозяйства РФ может устанавливать следующие ограничения рыболовства: 1) запрет рыболовства в определенных районах и в отношении отдельных видов водных биоресурсов, 2) закрытие рыболовства в определенных районах и в отношении отдельных видов водных биоресурсов, 3) минимальные размер и вес добываемых (вылавливаемых) водных биоресурсов, 4) виды и количество разрешаемых орудий и способов добычи (вылова) водных биоресурсов, 5) размер ячеи орудий добычи (вылова) водных биоресурсов, размер и конструкция орудий добычи (вылова) водных биоресурсов, 6) периоды рыболовства в водных объектах рыбохозяйственного значения и другие ограничения, установленные в соответствии с федеральными законами.

Ограничения рыболовства устанавливаются в правилах рыболовства для каждого из восьми рыбохозяйственных бассейнов, утверждаемых приказом Министерства сельского хозяйства РФ. Кроме этого в правилах рыболовства устанавливаются: виды разрешенного рыболовства, нормативы, включая нормы выхода рыбной продукции, в том числе икры, а также параметры и сроки разрешенного рыболовства, требования к сохранению водных биоресурсов.

Ограничения рыболовства, действующие в течение одного года так же устанавливаются в отдельных приказах Минсельхоза России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федеральный закон РФ от 24.04.1995 № 52-ФЗ «О животном мире». [Электронный ресурс] – URL <https://docs.cntd.ru/document/9011346>.
2. Федеральный закон РФ от 20.12.2004 года № 166-ФЗ "О рыболовстве и сохранении водных биологических ресурсов" [Электронный ресурс] – URL <https://docs.cntd.ru/document/901918398?marker=7D20K3>.

3. Ст. 28 Общий допустимый улов водных биоресурсов Федерального закона РФ от 20.12.2004 года № 166-ФЗ "О рыболовстве и сохранении водных биологических ресурсов" [Электронный ресурс] – URL https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_50799/c2e2064a26d2d544666f5f2d92159059b163af0a/

4. Постановление Правительства РФ от 24.12.2008 г. № 994 «Об утверждении положения об осуществлении государственного мониторинга водных биологических ресурсов и применении его данных» [Электронный ресурс] – URL <https://docs.cntd.ru/document/902137194>.

5. Постановление Правительства РФ от 25.06.2009 г. № 531 «Об определении и утверждении общего допустимого улова водных биологических ресурсов и его изменении» [Электронный ресурс] – URL <https://docs.cntd.ru/document/902162612>.

6. Постановление правительства РФ от 25.08. 2008 г. № 643 «О подготовке и заключении договора пользования водными биологическими ресурсами, общий допустимый улов которых не устанавливается» [Электронный ресурс] – URL <https://docs.cntd.ru/document/902116150?marker=64U0IK>.

7. Распоряжение Правительства РФ от 18.11.2017 г. № 2569-р «Об утверждении перечней видов водных биоресурсов, в отношении которых осуществляются промышленное рыболовство и прибрежное рыболовство». [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/555677258>.

8. Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 08.09.2021 г. № 618 «Об утверждении перечня видов водных биологических ресурсов, в отношении которых устанавливается общий допустимый улов водных биологических ресурсов». [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/608935029>.

9. Шibaев С.В. Промысловая ихтиология. – Калининград: ООО «Аксиос», 2014. – 535 с.

А. П. Секирина, асп.
(МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, г. Минск);
И. А. Ровенская, уч. секретарь
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД В СООРУЖЕНИЯХ, ФУНКЦИОНИРУЮЩИХ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Основным источником загрязнения водоемов, приводящим к ухудшению качества воды и нарушению нормальных условий жизнедеятельности гидробионтов, является сброс промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод. В современных условиях большинство промышленных и муниципальных предприятий испытывают дефицит средств для эксплуатации, модернизации и строительства новых высокотехнологичных очистных сооружений [2]. Сложность очистки также связана с чрезвычайным разнообразием примеси в стоках, количество и состав которых постоянно изменяется вследствие появления новых производств и изменение технологии существующих.

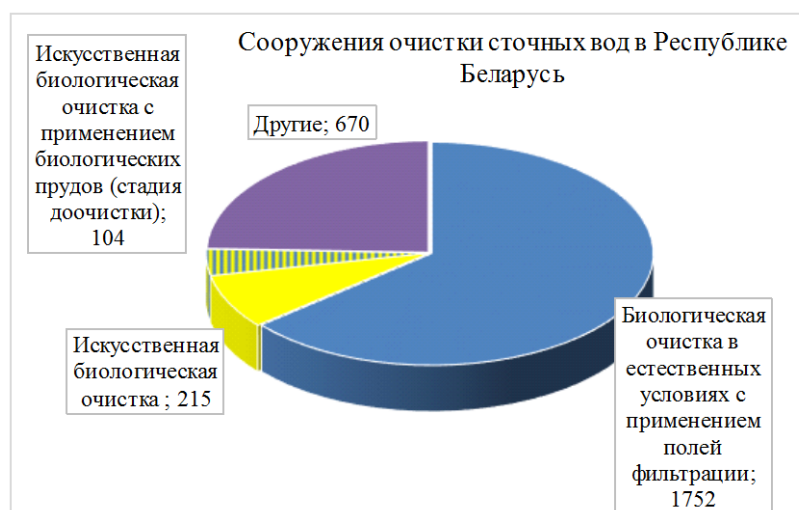


Рисунок – Количество очистных сооружений в Республике Беларусь по способу обработки сточных вод

По данным, содержащимся в Национальной стратегии управления водными ресурсами в условиях изменения климата на период до 2030 года, утвержденной Постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 91 от 22.02.2022 «О Национальной стратегии управления водными ресурсами в условиях изменения климата на период до 2030 года» [3], в Республике Беларусь сброс сточных вод осуществляется преимущественно в поверхностные водные объекты. Его доля составляет 89,8% от общего объема сброса сточных вод в окру-

жающую среду.

Биопруды и поля фильтрации выполняют ряд функций [4,5]:

- фильтрационную (способствуют оседанию взвешенных веществ);
- поглотительную (поглощение растениями биогенных элементов и некоторых органических веществ);
- накопительную (способность накапливать металлы и некоторые трудно утилизируемые соединения);
- окислительную и детоксикационную (накопление и преобразование токсичных веществ в нетоксичные).

Однако существует ряд проблем, возникающих при их эксплуатации сооружений, функционирующих в естественных условиях [6]:

- заиливание дна и грунта, и как результат – снижение фильтрационной способности;
- малая окислительная мощность в период низких температур, а также при использовании биопрудов и фильтрационных полей в качестве объекта депонирования неочищенных сточных вод в период поступления залповых сбросов;
- риск попадания загрязняющих веществ в грунтовые воды;
- риск накопления в почве биологически неокисляемых загрязнений и компонентов;
- риск вторичного загрязнения толщи воды соединениями, накапливающимися в донных отложениях, и как следствие необходимость систематической очистки отмершей биомассы.

Основное достоинство естественных сооружений биологической очистки выражается в сравнительно невысокой стоимости строительства и эксплуатации, а недостатком является низкая интенсивность очистки [7]. В искусственных очистных сооружениях, наоборот, скорость очистки высокая, что позволяет за более короткое время очищать большие объемы сточных вод. Таким образом, сооружения очистки сточных вод в естественных условиях не всегда могут конкурировать с сооружениями искусственной биологической очистки. Особенно в периоды низких температур [8]. В литературе практически отсутствуют рекомендации по сезонной эксплуатации биопрудов и полей фильтрации, тогда как в условиях нашего климата фактор сезонности оказывает огромное влияние на эти сооружения. Подавляющая часть сооружений естественной очистки, эксплуатирующихся в Республике Беларусь, работает недостаточно эффективно. В результате эвтрофикации («цветения») вода, обработанная в них, может содержать существенно больше взвешенных веществ и органических за-

грязнений, чем та, что поступает на доочистку.

В связи с вышесказанным, разработка и обоснование методов интенсификации процессов очистки сточных вод на сооружениях, функционирующих в естественных условиях, с целью повышения их эффективности и устойчивости к изменяющимся климатическим факторам является чрезвычайно актуальной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблема очистки сточных вод: [сайт]. – URL: <https://ecostandart.com/info/articles/poleznoe/problema-ochistki-stochnykh-vod/> (дата обращения: 10.01.2025).
2. Проблема биологической очистки сточных вод: [сайт]. – URL: https://revolution.allbest.ru/ecology/00565026_0.html (дата обращения: 10.01.2025).
3. О Национальной стратегии управления водными ресурсами в условиях изменения климата на период до 2030 года: [сайт]. – Постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 22 фев. 2022 г., № 91 // ЭТАЛОН. Законодательство Республики Беларусь / Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 2022.
4. Биологическая очистка сточных вод с использованием болотных биогеоценозов: [сайт]. – URL: https://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/1984/1/bulletin_tpu-2008-312-1-12.pdf (дата обращения: 22.01.2025).
5. Воронов Ю.В., Яковлев С.В. Водоотведение и очистка сточных вод: учеб. для вузов (направление «Строительство»). – 4-е изд., доп. и перераб. – М.: АСВ: Изд-во МГСУ, 2006. – 704 с.
6. Анализ основных методов биологической очистки как основа интенсификации работы сооружений: [сайт]. – URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=13007> (дата обращения: 10.01.2025).
7. Биологическая очистка сточных вод: [сайт]. – URL: https://eor.dgu.ru/lectures_f/%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%86%D0%B8%D0%B8_%D0%A1%D0%93%D0%A2/%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%86%D0%B8%D1%8F%208.htm (дата обращения: 10.01.2025).
8. Требования, предъявляемые к условиям эксплуатации биологических прудов: [сайт]. – URL: https://nomitech.ru/articles-and-blog/trebovaniya_predyavlyaemye_k_usloviyam_ekspluatatsii_biologicheskikh_prudov/ – Дата доступа: 10.01.2025.
9. Государственный водный кадастр: [сайт]. – URL: <http://195.50.7.216:8081/hyrotechnic/makelist/> (дата обращения: 10.01.2025).

М. М. Алимухамедова, магистрант
М. С. Мамаджанова, магистрант
Д. Т. Мирзарахметова, проф., д-р техн.наук
(ТМУК, г. Ташкент)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИНОКУЛЯТА МИКРОВОДОРОСЛИ *DUNALIELLA SALINA*

Культивирование микроводорослей в современном мире приобретает все бóльший интерес. В качестве объекта массового культивирования используют зеленые микроводоросли (*Dunaliella*), которые стали наиболее популярными в прикладных исследованиях. В настоящее время производится все больше продукции из водорослей. Несмотря на это, вопрос продуктивности биомассы остается актуальным.

Продуктивность микроводорослей зависит от следующих факторов: конструкции фотобиореактора, питательной среды, концентрации углекислого газа, pH, температуры, освещенности [1]. Оптимальное сочетание все этих параметров позволит получить максимальный выход биомассы. Имеется достаточно много литературы по её культивированию, получению из неё биологически активных веществ и изучению их свойств [2].

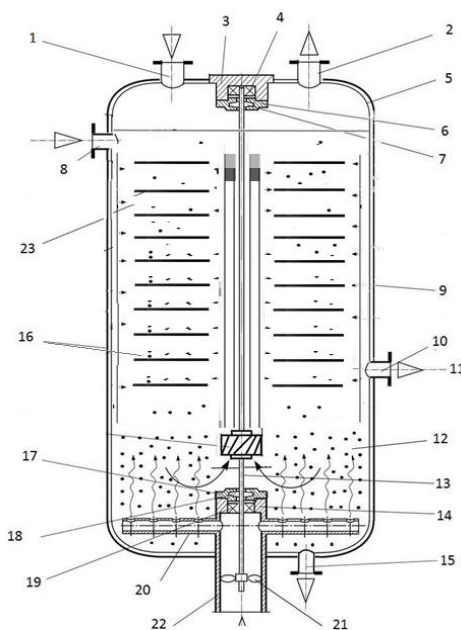
Для интенсивного накопления биомассы микроводорослей, современные предприятия широко используют биореакторы пленочного типа [3-4]. Однако существующие конструкции пленочных биореакторов не предусматривают наличие пластин для увеличения поверхности, на которой развиваются и размножаются микроводоросли. Это сказывается на замедлении процесса их культивирования и получении недостаточного количества их биомассы. Вместе с этим в подобных аппаратах в процессе их работы нерационально распределяется поток газо-воздушной смеси, что приводит к излишне высоким удельным энергетическим затратам.

Поэтому целью данной работы являлось совершенствование технологии культивирования микроводорослей для увеличения титра клеток, улучшения качества, обеспечения пищевой безопасности.

Объектом исследования были микроводоросли *Dunaliella salina*, выделенной из озера Арал. Для культивирования *Dunaliella salina* использовали следующую среду: NaCl - 116 г/л, $M_2SO_4 \cdot 7H_2O$ - 50 г/л, KNO_3 - 2,5 г/л, K_2HPO_4 - 0,2 г/л и 1 мл раствора микроэлементов [5]. Культивирование проводили в стеклянном сосуде вместимостью 600 мл высотой 16,5 см и диаметром 7,0 см, содержащей 500 мл питательной среды (высота 9 см), освещённость 1000 лк, с барботированием воздуха, периодичность света и темноты: 16 часов

света и 8 часов темноты. Температура среды поддерживалась 22-27°C. Способ культивирования заключался в следующем: при выходе инокулята на стационарный уровень и достижении на 5 сутки при количестве клеток 1,00 млн/мл. Соотношение инокулята и питательной среды составило 1:5.

Предварительная оценка прироста клеток осуществляли методом прямого подсчета клеток в камере Горяева. При выращивании культуры в режиме периодического освещения и барботирования среды воздухом выход на стационарную фазу роста с максимальной плотностью культуры происходил на 5 сутки. На 6 сутки происходило уменьшение плотности культуры за счёт агрегации клеток и выпадения их в осадок. Анализ осадка под микроскопом показал, что в нём проходит процесс размножения микроводорослей. Этот осадок собирали и оставляли стоять при умеренном освещении 1000 лк. Через неделю из осадка начинали появляться мелкие зелёные микроводоросли. При внесении их в биореактор в качестве инокулята, титр культуры увеличивался. Сконструированный пленочный фотобиореактор представлен на рис. 1.



1—корпус фотобиореактора, 2—зеркальные поверхности, 3—лампа накаливания, 4—барботажное устройство, 5—патрубок, 6—вал, 7-8— подшипники, 9—корпус подшипника, 10-12—крышка подшипника, 12-13— сальники, 14—крыльчатка, 15—внутренняя поверхность (культуральная жидкость), 16—пластинки, 17—штуцер для ввода культуральной жидкости (суспензии микроводорослей), 18—штуцер для вывода культуральной жидкости (готовой биомассы), 19—штуцер для ввода охлаждающего воздуха, 20—штуцер для вывода охлаждающего воздуха, 21—штуцер для вывода отработанной смеси углекислого газа с воздухом, 22—роторный нагнетатель

Рисунок 1 – Разработанная конструкция фотобиореактора

Конструкция этого биореактора предусматривает наличие прозрачных горизонтальных пластин. Высокая удельная производительность установки достигается благодаря использованию поверхности пластин при одновременном воздействии на пленку культуральной жидкости световой энергии и углекислого газа. Наличие регулятора давления газовой смеси в секции ввода суспензии способствует рациональному расходу CO_2 в аппарате.

Для увеличения поверхности для выпадающих в осадок клеток были помещены в биореактор 10 прозрачных полиуретановых пластинок радиусом 7 см и отступом 1 см.

В результате культивирования микроводорослей в предлагаемом фотобиореакторе удалось увеличить титр клеток микроводорослей от 400 тыс клеток/мл до 1,6 млн клеток/мл за 7 суток по сравнению с контролем (1,2 млн клеток/мл за 8 суток), что позволило соответственно увеличить выход биомассы микроводорослей. Полученные результаты показали, что при выращивании микроводорослей с использованием 10 пластин титр клеток в объеме среды (500 мл) культивирования увеличился в 2 раза.

Таким образом, предложенный фотобиореактор пленочного типа для культивирования микроводорослей позволяет:

- увеличить выход готовой биомассы, поскольку предусмотрено использование пластинок, увеличивающих поверхности контакта в пленочном биореакторе и обеспечивающей условия для развития и размножения микроводорослей;
- повысить качество получаемой биомассы в связи с тем, что созданы условия для более равномерного освещения культуральной жидкости при ее рециркуляции посредством коаксиального размещения лампы;
- уменьшить габаритные размеры аппарата и упростить его конструкцию за счет перехода от многоступенчатого аппарата к одноступенчатому.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meshcheryakova Yu.V., Nagornov S.A. Voprosy sovremennoi nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo, 2012, no. 12, P. 33–36.
2. Gonzalez M.A., Gymez P.I., Polle J.E.W. Taxonomy and Phylogeny of the Genus *Dunaliella*. In: The Alga *Dunaliella*. Biodiversity, Physiology, Genomics and Biotechnology. Eds. Ami Ben-Amotz, Jürgen E.W. Polle, D.V. Subba Rao. Science Publishers. Enfield, New Hampshire USA. 2009. P.15–44.
3. Шевцов А.А., А.В. Дранников, А.В. Пономарев, Е.А. Шабунина, Д.В. Коптев. Способ управления процессом

культивирования фотоавтотрофных микроорганизмов. Патент РФ № 2622081. 2017.

4. Шабунина Е.А. Научное обоснование режимов массообмена при автотрофном биосинтезе Дуналиеллы и ее применение в технологии мучных кондитерских изделий. Автореферат диссертация на соискание ученой степени канд.технич.наук. г.Воронеж. – 2018 г.

5. Али-заде Г.И., Зейналова Н.М., Магеррамова Х.Х., Алиева Ф.К. Функциональная устойчивость клеток *Dunaliella* при сопряженном действии уф-в излучения и высокой температуры // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 11–2. – С. 399–401.

УДК 336.717.6

Е. В. Синдеева, ст. препод.,
ФГБОУ ВО «ЛГУ им. В.Даля», г. Луганск, РФ)

ФАКТОРЫ, ОКАЗЫВАЮЩИЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЫЧИСЛЕНИЕ ФОНДООТДАЧИ

В последние десятилетия в Российской Федерации происходит устойчивый рост машиностроительного, в том числе станкостроительного, производства. Он сопровождается увеличением станочного парка и его обновлением, ростом доли металлорежущих станков с расширенными технологическими возможностями. Учитывая высокую стоимость такого оборудования, проблема их рационального использования становится все более актуальной [3].

Для оценки эффективности использования основных фондов предприятия, а также для сравнительной оценки эффективности использования основных фондов на предприятиях одной отрасли используется комплексный показатель фондоотдачи [1, 3].

В настоящее время существуют различные подходы к расчету фондоотдачи. Одним из основных подходов при расчёте фондоотдачи является экономический подход, в котором вычисление производится по формуле (1.1),

$$f_{отд} = \frac{Q_{prod}}{\Phi_{ПП}} = \frac{\Phi_{рм}}{\Phi_{ПП}} \cdot \frac{M}{\Phi_{рм}} \cdot \frac{N}{M} \cdot \frac{F_{маш-ч}}{N} \cdot \frac{Q_{prod}}{F_{маш-ч}}, \quad (1.1)$$

где $f_{отд}$ – фондоотдача промышленно-производственных фондов, руб.; Q_{prod} – выручка от продажи продукции (работ, услуг), руб.; $\Phi_{ПП}$ – среднегодовая стоимость промышленно-производственных фондов, руб.; $\Phi_{рм}$ – среднегодовая стоимость машин и оборудования, руб.;

M – производственная мощность организации; N – выпуск продукции в натуральном выражении, шт; $F_{\text{маш-ч}}$ – общее число машино-часов, отработанных всем основным технологическим оборудованием, маш.-ч.

Каждый из множителей формулы (1.1) характеризует разные показатели [4, с. 13]:

1) множитель $\frac{\Phi_{pm}}{\Phi_{ПП}}$ характеризует удельный вес рабочих машин и оборудования в общем объеме промышленно-производственных средств;

2) множитель $\frac{M}{\Phi_{pm}}$ показывает в среднем производственную мощность в единицах продукции в расчете на 1 руб. (1000 руб.) стоимости рабочих машин и оборудования, $M_{обр}$;

3) множитель $\frac{N}{M}$ отражает коэффициент использования производственной мощности, $K_{ис.м}$;

4) множитель $\frac{F_{\text{маш-ч}}}{N}$ характеризует трудоёмкость изготовления 1000 производственных единиц машино-часов, t_N ;

5) множитель $\frac{Q_{\text{прод}}}{F_{\text{маш-ч}}}$ показывает выпуск продукции за 1 машино-час, т. е. часовую производительность рабочих машин и оборудования в среднем, $q_{\text{маш-ч}}$.

Проанализируем параметры, оказывающие влияние на показатель фондоотдачи [6].

1. Будем рассматривать в виде затрат всю совокупность основных фондов или перенесение стоимости на продукт частями в виде амортизационных отчислений.

Таким образом, расчет на базе общей величины основных фондов представляет собой сумму:

- основных производственных фондов и основных фондов, которые находятся в обращении;
- основных производственных фондов, обслуживающих процесс производства в материальных отраслях производства;
- активной части основных фондов, а также рабочих машин и оборудования, величины амортизационных отчислений [6, с. 7].

2. Проведём оценку величины фондоотдачи по полной или остаточной стоимости.

Остаточная стоимость – стоимость основных средств, вычисленная с учетом износа, равная первоначальной стоимости за вычетом амортизации в течение всего срока эксплуатации.

Рост фондоотдачи требует относительно мало усилий со стороны коллектива, поэтому снижается заинтересованность во внедрении новой техники, доминирует стремление к эксплуатации старого оборудования с низкой остаточной стоимостью.

Поэтому расчёт с учётом тенденции к оснащению новой техники рекомендуется вычислять по полной стоимости. Важно при этом учитывать, что основные фонды, приобретенные до переоценки, необходимо оценивать по полной восстановительной стоимости, а приобретенные после переоценки – по полной первоначальной стоимости [6, с. 7].

Исходная база для расчета представляет собой продукцию в стоимостном или натуральном выражении [6, с. 8].

Если объем продукции рассматривается в стоимостном выражении, то влияние будут оказывать факторы, связанные с эффективностью использования основных средств, факторы внешнего характера (изменение цен, тарифов на услуги) и побочные факторы (структурные сдвиги в составе продукции).

К стоимостным показателям объема производства относят следующие показатели:

- реализованная продукция (зависит от отдела по реализации);
- товарная продукция (влияние внешних факторов – изменение материалоемкости, специализации и т.п., но исключено влияние разнорентабельности);
- нормативная чистая продукция (оказывает влияние разнорентабельность продукции, но наблюдается малое влияние со стороны внешних факторов);
- условно чистая продукция (отражает затраты живого труда и перенесенной стоимости основных фондов, но величина зависит от размера прибыли).

На снижение фондоотдачи влияют следующие факторы [6, с. 10]:

- а) медленное освоение новой техники;
- б) невыполнение плановых сроков ввода новых производств;
- в) невыполнение сроков строительно-монтажных работ;
- г) неполное освоение уже введенных мощностей.

На уровень фондоотдачи оказывают влияние:

- а) эффективность технического перевооружения производства;
- б) характер воспроизводства основных фондов, который приво-

дит к росту цен на оборудование не пропорционально росту его производительности, что вызывает удорожание стоимости единицы производственной мощности. На характер воспроизводства также влияет рост сметной стоимости строительно-монтажных работ – все это подтверждает, что фондоотдача вновь вводимых и реконструируемых предприятий машиностроения значительно ниже среднеотраслевой.

в) простое оборудования (целосменные и внутрисменные) и малый коэффициент сменности – улучшение использования станочного парка, повышение его технического уровня.

Внедрение новой техники способствует удешевлению орудий труда в расчете на единицу мощности – это проявляется в увеличении объема производства в отношении к увеличению основных фондов. С характером воспроизводства также связана зависимость между уровнем фондоотдачи и фондовооруженности (стоимость основных фондов, приходящихся на одного рабочего) труда. При исследовании предприятий автомобилестроения, станкостроительной и инструментальной промышленности [6, с. 12] по уровню фондовооруженности их труда было выявлено, что при росте фондовооруженности труда фондоотдача снижается.

Из перечисленных выше факторов необходимо остановиться на производственных мощностях, так как фондоотдача характеризует эффективность использования производственных мощностей. Оценка воздействия производственных мощностей на производство изучается давно, одним из исследователей был инженер Р.М. Пратусевич [5]. Исследования были проведены в ЭНИМСе, где на основании обобщенных данных для различных типов станков (1Д62, 1К62, 6Н82, 6Н13) с учетом времени холостой работы станка, были получены результаты, по которым построен график использования станков по мощности, приведенный на рис. 1 [2, с. 136].

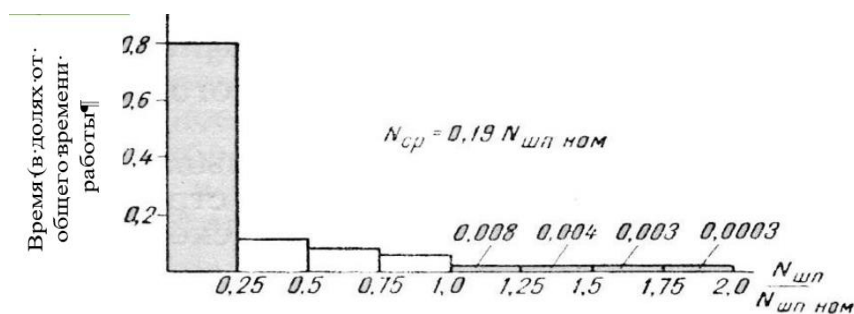


Рисунок 1 – График использования мощности станков по экспериментальным данным

На основании графика, можно сделать вывод, что станки большую часть времени работают с недогрузкой. В основном станки рабо-

тают при мощности, меньшей 0,75 номинальной мощности установленного двигателя. Меньше 0,1 общего времени работа происходит по мощности, находящейся в пределах от 0,75 до 2,0 установленной мощности [2, с. 135–136].

На основе приведенных данных мы можем заключить, что является допустимым выполнение ряда работ, без ущерба для экономики производства, при пониженных режимах, а в случае необходимости допустим и перенос их на станок больших размеров, имеющийся в размерном ряду. Мощность должна соответствовать параметрам обеспечения выполнения основной массы характерных работ, что позволит более рационально использовать оборудование. Кроме того, такая стратегия способствует оптимизации производственного процесса, снижая затраты на эксплуатацию оборудования и увеличивая общий выход продукции. Выбор правильно спроектированных машин и механизмов, в сочетании с адаптивными режимами работы, окажут положительное влияние на срок службы оборудования, что, в свою очередь, уменьшит частоту ремонтов и простоя. Также следует использовать современные технологии автоматизации, совершенствуя управление техпроцессами и мониторинг состояния машин. Это создаст условия для гибкой настройки производственных линий, обеспечивая высокую фондоотдачу, производительность, конкурентоспособность и устойчивость к изменениям рыночной ситуации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бужимская, Е.А. Факторный анализ эффективности использования основных средств предприятий / Е.А. Бужимская, А.В. Оверчук // Бизнес-информ. – №5, 2017. – с. 90-95.
2. Кучер, И.М. Металлорежущие станки. Основы конструирования и расчета / И.М. Кучер, – Л.: Машиностроение, 1969. – 720 с.
3. Синдеева, Е.В. Анализ фондоотдачи металлорежущих станков / Е.В. Синдеева // Цифровизация: экономика и управление производством: материалы 88-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 29 янв. – 16 февр. 2024 г. – Минск: Изд-во БГТУ, 2024. – с. 158-161.
4. Никольская, Э.В. Анализ фондоотдачи // Экономический анализ: теория и практика. – №20, 2006. – С. 11-14.
5. Пратусевич, Р.М. Эксплуатационные режимы нагружения универсальных станков // Станки и инструмент. – № 6, 1960. – С. 7-11.
6. Шеремет, А.Д. Факторный анализ фондоотдачи на машиностроительных предприятиях / А.Д. Шеремет, Л.П. Суздальцева, – М: Машиностроение, 1987. – 104 с.

А. М. Хурмамаев, проф., К. Шк. Ахмедова, баз. докт.
(Институт общей и неорганической химии АН РУз, г. Ташкент);

А. А. Худойберганов, проф.
(АО «Узбекнефтегаз», г. Ташкент)

СОВРЕМЕННАЯ ДВУХКОЛОНОЧНАЯ ДИСТИЛЛЯЦИОННАЯ УСТАНОВКА: ОБЗОР

Центральным этапом разделения в каждой нефтеперерабатывающей установке является дистилляция сырой нефти, которая разделяет различные фракции в соответствии с их летучестью. После теплообмена с остатком сырую нефть дополнительно нагревают до около 620 К в печи. Она подается в дистилляционную башню в виде пенообразного потока. Дистилляционная колонна обычно имеет диаметр 4 м и высоту 20–30 м и содержит 15–30 лотков.

Очистные колонны, высотой около 3 м и диаметром 1 м, служат для удаления более летучих компонентов из боковых потоков. С помощью этой простой дистилляционной установки не удастся получить удовлетворительный набор продуктов. Рынок требует чистых продуктов (без серы, азота, кислорода, металлов и т. д.), бензина (высокого октанового числа), больше дизельного топлива (высокого цетанового числа), специфических продуктов (ароматических углеводородов, алкенов и т. д.), и меньше низкокачественного топливного масла. Логическими шагами для удовлетворения этих требований являются более сложные дистилляционные и другие физические методы разделения, за которыми следуют химические превращения. Основным ограничением атмосферной дистилляции является тот факт, что углеводороды не должны нагреваться до очень высокой температуры. Причина в том, что выше температуры около 630 К происходят термические разложения.

Термические разложения ("термический крекинг" или "пиролиз") крайне нежелательны, поскольку приводят к осаждению углеродистого материала, также называемого коксом, на стенках труб в теплообменниках и печах. На рисунке 1 показана типичная современная двухколоночная дистилляционная установка, состоящая из атмосферной дистилляционной колонны и колонны, работающей при пониженном давлении (<0,1 бар) для фракционирования атмосферного остатка. Для этой современной дистилляции требуется существенное количество энергии, поэтому оптимальное тепловосстановление является необходимым. Сырье поступает в первую дистилляционную колонну при температуре 570–620 К, в зависимости от сырья и желаемого рас-

пределения продуктов.

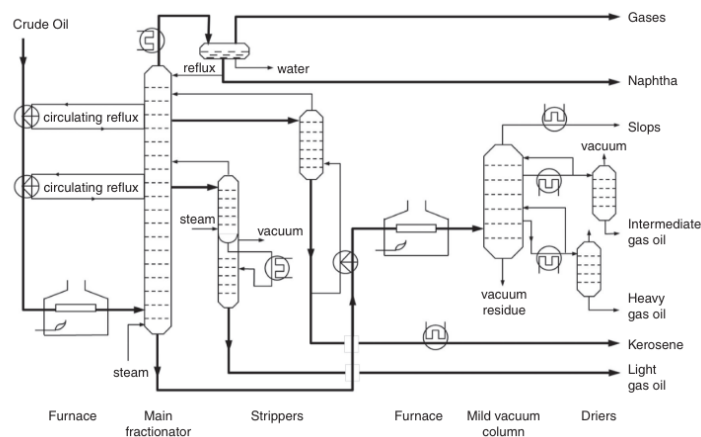


Рисунок 1

По мере подъема пара вверх по колонне тепло удаляется, и пар частично конденсируется циркулирующими рефлюксными потоками, обеспечивая течение жидкости вниз по колонне. В результате циркулирующие рефлюксные потоки также улучшают состав фракций, которые отбираются в качестве боковых потоков, устанавливая новое равновесие пар–жидкость. Боковой поток легкой газовой нефти очищается паром для извлечения более летучих компонентов. Боковой поток керосина теплообменивается с нижним продуктом колонны. В этом случае пар не используется для очистки, чтобы соответствовать требованиям по содержанию воды для использования керосина в качестве авиационного топлива. Тяжелая жидкая фракция, выходящая из нижней части основной фракционирующей колонны, направляется в колонну слабовакuumной дистилляции для дальнейшего фракционирования. Тепло отводится из вакуумной колонны на различных уровнях путем циркуляции рефлюксных потоков. Остаток из слабовакuumной колонны может быть дополнительно обработан в колонне глубоковакuumной дистилляции для извлечения дополнительных дистиллятов, которые используются в качестве топливного масла или сырья для каталитического крекинга. Вакуумная колонна обычно имеет гораздо больший диаметр (до 15 м) по сравнению с атмосферной дистилляционной колонной из-за большого объемного расхода в связи с низкими парциальными давлениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Steven A., Treese Peter R. Pujado', David S. J. Jones. Handbook of Petroleum Processing. Second Edition. DOI 10.1007/978-3-319-14529-7.
2. W.J. Baral, H.C. Huffman, Eighth World Petroleum Congress, Moscow, 4, 119–127 (1971).
3. A.P. Bolton, Zeolite chemistry and catalysis, A.C.S. monograph series no. 117, Washington, DC (1976), P. 714.

М. М. Петухов, канд. техн. наук, зав. кафедрой,
А. Н. Лилишенцева, канд. техн. наук, доц.
(БГЭУ, г. Минск)

ФАЛЬСИФИКАЦИЯ И ПРОБЛЕМА ИДЕНТИФИКАЦИИ СОКОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Рынок соковой продукции Республики Беларусь является развивающимся, а производство соков растет с каждым годом. Несмотря на то, что потребление соков увеличивается, оно остается на невысоком уровне, особенно по сравнению со странами Европейского Союза.

Производство плодоовощных консервов осуществляется 35 организациями различных форм собственности и подчиненности. По данным Национального статистического комитета Республики Беларусь в стране в структуре производства плодоовощных консервов первое место занимает соковая продукция (65 % в общем объеме). В структуре производимых соков на долю фруктовых соков и нектаров приходится порядка 74 %, соков на основе березового – 13 %, яблочных соков – 7 %, овощных соков и нектаров – 5 %, фруктовых напитков и морсов – 1 %. В общем объеме соковой продукции порядка 65–70 % приходится на нектарную группу, а остальные 30–35 % – на соки.

Необходимо отметить, что соки и нектары – это достаточно дорогие продукты, доступные не всем слоям населения. В связи с высокой популярностью соковой продукции существует риск реализации фальсифицированных товаров. Бизнес по фальсификации фруктовых соков является прибыльным, поскольку позволяет заработать деньги, продавая дешевый, некачественный сок, как если бы это был настоящий фруктовый сок. Это можно сделать, например, разбавляя сок водой, заменяя его другими соками или добавляя наполнители и подсластители. Фальсификацию фруктовых соков трудно обнаружить, поэтому она часто остается не выявленной.

Нормативные требования к подлинности соков и нектаров установлены в международном стандарте Комиссии Кодекс Алиментариус ФАО/ВОЗ *CODEX STAN 247-2005* «Единый стандарт на фруктовые соки и нектары» (разделы 3.2, 3.3 и 3.4). В соответствии с разделом 3.3 стандарта: «Подлинность – сохранение в продукте необходимых физико-химических, органолептических и питательных свойств фруктов, из которых он получен». Контроль подлинности соков с целью установления соответствия заявленному наименованию проводится путем идентификации.

Принципы контроля и обеспечения добросовестной практики и конкуренции в производстве и торговле пищевыми продуктами установлены также в таких международных нормативных документах Комиссии Кодекс Алиментариус ФАО/ВОЗ, как «Свод правил о соблюдении принципов этики в международной торговле пищевыми продуктами» (CAC/RCP 20-1979 с изменениями от 1985 г.) и «Руководство об основных принципах прослеживаемости как средстве инспекции и сертификации пищевых продуктов» (CAC/GL 60-2006).

В настоящее время на территории Республики Беларусь действует Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 023/2011 «Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей». Этот нормативный документ учитывает специфику производства современных соков и соответствуют требованиям Ассоциации производителей соков и нектаров Европейского союза. Также с 1 июля 2014 года действует государственный стандарт на соковую продукцию для питания детей дошкольного и школьного возраста СТБ 2346-2013 «Консервы. Соковая продукция для детского питания для детей дошкольного и школьного возраста. Общие технические условия». Стандарт учитывает требования технических регламентов Таможенного союза, а также международные требования.

ТР ТС устанавливает обязательные требования к соковой продукции из фруктов и (или) овощей, находящейся в обращении на единой таможенной территории Таможенного союза, а также обязательные требования к процессам производства, хранения, перевозки и реализации соковой продукции. В этом документе даны четкие определения соков, нектаров и сокосодержащих напитков. Требования к органолептическим и физико-химическим показателям соков установлены в национальных стандартах (СТБ), согласно которым нормируемыми органолептическими показателями являются: внешний вид и консистенция, вкус и запах, цвет. Из физико-химических показателей нормируются: массовая доля растворимых сухих веществ (не менее, %), массовая доля титруемых кислот (не менее, %), pH, объемная доля мякоти для соков с мякотью (не менее, %), массовая доля этилового спирта (не более, %), массовая доля осадка в осветленных соках (не более, %), массовая доля диоксида серы в виноградном соке (не более, мг/кг), массовая доля минеральных примесей (не более, %), примеси растительного происхождения, посторонние примеси (кроме примесей растительного происхождения и минеральных) [1].

В соках не допускается использование консервантов, красителей, натуральных, идентичных натуральным или искусственных аро-

матизаторов.

Изготовление фальсифицированных пищевых продуктов является способом ведения недобросовестной конкуренции, однако в системе нормативно-правовых актов, включая ТР ТС 023/2011, отсутствуют нормы прямой ответственности за производство и выпуск в оборот фальсифицированной соковой продукции.

Технический регламент на соковую продукцию не определяет место идентификации соков оценке соответствия, участников идентификации и риски процессов производства, оказывающие влияние на результат идентификации продукции.

Для установления подлинности соковой продукции национальные и международные стандарты предлагают проведение идентификации соковой продукции заявленному наименованию. В целях установления соответствия соковой продукции из фруктов своему наименованию идентификация соковой продукции из фруктов осуществляется путем совокупной оценки физико-химических, органолептических и других показателей такой продукции, к которым относятся: признаки видов соковой продукции из фруктов; наименования фруктов, применяемых для производства соответствующей соковой продукции; содержание растворимых сухих веществ в соках; минимальная объемная доля сока и (или) фруктового пюре во фруктовых нектарах, в морсах и сокосодержащих напитках, а также при подозрении на введение потребителя (приобретателя) в заблуждение сведения о возможных природных особенностях химического состава соков с учетом характерных для них сортовых, географических, климатических, сельскохозяйственных и технологических факторов. Однако конкретных значений для фруктовых соков стандарт не устанавливает.

Проанализировав действующую международную и нормативную документацию (СТБ 1824-2008 «Консервы. Соки фруктовые восстановленные. Общие технические условия», CODEX STAN 247-2005 «Общий стандарт для фруктовых соков и нектаров», Свод правил для оценки качества фруктовых и овощных соков Ассоциации соковой промышленности Европейского Союза (AIJN.), Council Directive 2001/112/EC «Relating to fruit juices and certain similar products intended for human consumption», Технический регламент Таможенного союза (ТР ТС) 023/2011 «Технический регламент на соковую продукцию из фруктов и овощей») на соки, было установлено, что не существует единого показателя качества продукции, который бы позволял установить ее подлинность, поэтому их следует рассматривать в совокупности [2, 3].

Среди наиболее частых способов фальсификации соковой продукции – разбавление водой, добавление искусственных подсластителей или менее дорогих фруктовых соков. Последние очень популярны из-за того, что их труднее обнаружить. Важно осознавать, что добавление других фруктовых соков без информирования потребителя влечет за собой дополнительный риск аллергических реакций. Таким образом, это мошенничество с пищевыми продуктами в целях получения экономической выгоды, которое также может повлиять на здоровье потребителя.

Определение антоцианового состава для подтверждения аутентичности ягодного сырья и продуктов из него актуально при выявлении фальсификаций соковой продукции. С помощью этого показателя можно подтверждать наличие в продукте компонентов, задекларированных в составе, а также выявлять содержащиеся вещества и компоненты, нехарактерные для ягодного сырья – синтетические красители и натуральные красящие пигменты другого ботанического вида.

Качественный состав антоцианов, как правило, специфичен для каждого окрашенного пигментами растения и довольно стабилен, что позволяет считать его визитной карточкой или «отпечатками пальцев» конкретного вида растений. Данный факт обусловлен тем, что уровни концентрации отдельных антоцианов могут изменяться, но общая картина антоцианового состава для определенного вида очень характерна и практически не зависит от сорта, условий произрастания.

Таким образом, выявление фальсификации соковой продукции возможно путем определения качественного и количественного состава антоцианов. Данный способ позволяет подтвердить наличие задекларированного в составе ягодного сырья, а также выявлять синтетические красители и натуральные красящие пигменты сырья другого ботанического вида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Консервы. Соки фруктовые восстановленные. Общие технические условия : СТБ 1824-2008. – Введ. 21.01.2008. – Минск: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2008. – 22 с.
2. Лилишенцева, А. Н. Современные подходы к идентификации соковой продукции / А. Н. Лилишенцева // Научные труды Белорусского государственного экономического университета / под ред. В. Н. Шимова. – Минск : БГЭУ, 2017. – С. 266–271.
3. Петухов, М. М. Качество фруктовых соков для детского питания, реализуемых в Республике Беларусь / М. М. Петухов, А. В. Буткевич // Потребительская кооперация. – 2022. – № 4 (79). – С. 43–46.

Н. В. Савина, науч. сотр.,
С. В. Кубрак канд. биол. наук, вед. науч. сотр.,
Л. В. Милько, науч. сотр.,
А. В. Кильчевский д-р биол. наук, проф., акад.
(Институт генетики и цитологии НАН Беларуси, г. Минск)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИДОВОЙ ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ОБРАЗЦА ПРОДУКЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В настоящее время растет интерес потребителей к натуральным компонентам питания, несущим потенциальные выгоды для здоровья. Для удовлетворения потребительского спроса крупные компании, производящие продукты питания и напитки, движутся в направлении замены синтетических пищевых красителей на натуральные пигменты растительного происхождения. Производство натуральных красителей значительно дороже синтетических, и, тем не менее, спрос на продукты с «чистой этикеткой», то есть свободные от искусственных добавок, продолжает расти. Среди природных пигментов значительный интерес представляет группа антоцианов – как непосредственно пищевых красителей, так и в качестве компонентов функционального питания. В тестах *in vitro* экспериментально доказана высокая антиоксидантная способность антоцианов, которую связывают с защитой от некоторых форм рака, с улучшением зрения, со снижением риска развития диабета, с усилением когнитивных функций и памяти [1].

В данном исследовании проанализирован коммерческий продукт растительного происхождения – концентрированный сок черной моркови (изготовитель «Gemma Gida Kimya», Турция). Целью являлась видовая идентификация образца молекулярно-генетическими методами. В последние годы черная (фиолетовая) морковь используется в пищевой промышленности как альтернатива синтетическому красителю FD&C Red 40 (аллура красная). Концентрация антоциановых пигментов в фиолетовой моркови значительно превышает их содержание в других фруктах и овощах. Добавление сока черной моркови в готовую соковую продукцию обогащает продукт инулином, влияющим на уровень холестерина в крови, а также рядом биологически активных компонентов, которые улучшают работу сердца, желудка, кишечника и почек. Научные исследования по анализу накопления антоцианов в корнях черной моркови из различных мест произрастания показали, что турецкие сорта накапливают антоцианы во всех слоях корнеплода, демонстрируя наиболее интенсивную фиолетовую окраску [2–4]. Одновременно с появлением новых перспективных ingredi-

ентов возникает проблема их возможной фальсификации, что в конечном итоге может повлиять на здоровье потребителей. Фруктовые соки наряду с оливковым маслом, специями, чаем входят в топ-10 продуктов питания, наиболее подверженных фальсификации. Поэтому актуален поиск надежного, чувствительного и эффективного метода для оценки подлинности соковой продукции. Технологии на основе ДНК оказались полезными для аутентификации пищевых продуктов. Они быстрые, производительные, ниже по себестоимости, хорошо воспроизводимые [5–6]. Для определения видовой принадлежности образца растительного происхождения использовали метод ДНК-штрихкодирования. В качестве маркера использовали ДНК-штрихкод *psbA-trnH* [7]. Последовательность прямого и обратного праймеров и базовые рекомендации по условиям проведения амплификации представлены на сайте CCDB (Canadian Centre for DNA Barcoding). Геномную ДНК выделяли с помощью коммерческого набора COrDIS согласно протоколу производителя (Гордис, РФ). В исследовании использовали образцы концентрированного экстракта сока черной моркови (Extrakt-3) и разведенного концентрата (Extrakt-4-razved). В качестве контроля использовали ДНК, выделенную из корнеплода черной моркови (*Daucus atrorubens*-5). Для постановки ПЦР использовали реактивы Биолабмикс (РФ), праймеры производства Праймтех (РБ). Амплификацию проводили в термоциклере C1000 Touch Thermal Cycler (BioRad, США), результаты проверяли в 1,5% агарозном геле. Терминирующую реакцию проводили с использованием коммерческого набора Brilliant Dye Terminator v3.1 Cycle Sequencing Kit (Nimagen, Нидерланды) с последующей очисткой продуктов реакции этанолом. Определение нуклеотидной последовательности проводили на генетическом анализаторе ABI 3500 DNA Analyzer (Applied Biosystems, США). Для каждого образца выполняли анализ в двух повторностях (две пробы из одного продукта) в прямом и обратном прочтении. Хроматограммы сиквенсов анализировали в Sequence Scanner 1.0., результирующая (консенсусная) последовательность для каждого образца получена с помощью модуля ContigExpress Project. Полученные консенсусные последовательности *psbA-trnH* исследуемых образцов сравнивали с видовой последовательностью ID KC526436.1 моркови черной *Daucus carota* L. var. *atrorubens* Alef. из международной базы NCBI BLAST.

В ходе секвенирования ДНК-штрихкода *psbA-trnH* у контрольного образца (*Daucus atrorubens*-5) получен фрагмент размером 252 п.н., у образцов Extrakt-3 и Extrakt-4-razved фрагменты размером 253 п.н. и 221 п.н., соответственно. Полученные последовательности в ви-

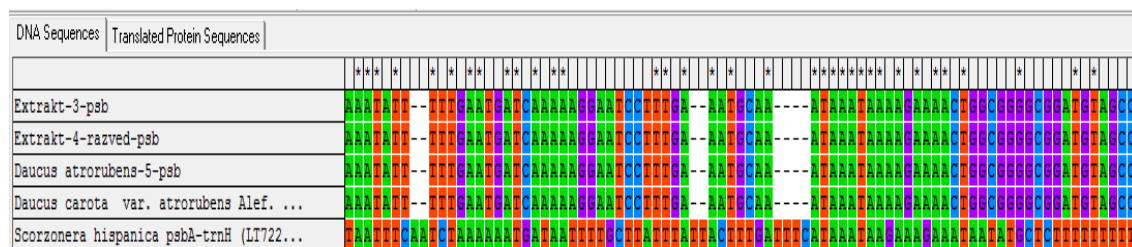
де QR-кодов представлены в таблице.

Таблица – Маркерные последовательности *psbA-trnH* образца растительного происхождения

Образец	Extrakt-3	Extrakt-4-razved	Daucus atrorubens-5
Последовательность <i>psbA-trnH</i>			

Множественное выравнивание полученных нами маркерных участков проведено в программе MEGA 4, в сравнение дополнительно были включены две контрольные последовательности *psbA-trnH* из базы данных NCBI BLAST – эталонный образец моркови черной *Daucus carota* L. var. *atrorubens* (KC 526436.1) и козельца испанского *Scorzonera hispanica* L. (LT 722067.1).

Последовательность *psbA-trnH* козельца испанского (скорцонера, чёрный корень) была дополнительно включена в анализ по причине внешней схожести корнеплода с черной морковью. По химическому составу все разновидности скорцонеры богаты микро- и макроэлементами, полисахаридами и аминокислотами, что обуславливает белковую ценность овоща. В ходе анализа выявлено полное совпадение участка *psbA-trnH* концентрированного экстракта (Extrakt-3) и разведенного концентрата (Extrakt-4-razved) с участками *psbA-trnH* ДНК контрольного образца, выделенного из корнеплода черной моркови (*Daucus atrorubens*-5). Сравнение концентрированного экстракта (Extrakt-3) и разведенного концентрата (Extrakt-4-razved) с эталонным образцом KC 526436.1 из международной базы данным выявило сходство на 100%. Сходства предоставленного для исследования биологического растительного материала с материалом *Scorzonera hispanica* (скорцонеры) не обнаружено (рис. 1).



1 строка – последовательность *psbA-trnH* образца Extrakt-3; 2 строка – последовательность образца Extrakt-4-razved; 3 строка – последовательность образца *Daucus atrorubens*-5; 4 строка – эталонный участок черной моркови KC 526436.1; 5 строка – эталонный участок скорцонеры LT 722067.1

Рисунок 1 – Результат сравнения маркерных последовательностей *psbA-trnH*

Таким образом, с помощью метода ДНК-штрихкодирования установлено, что переданный на исследование образец растительного происхождения («Gemma Gida Kimya», Турция) достоверно (100%) является концентрированным соком черной моркови (*Daucus carota* L. var. *atrorubens* Alef.).

Растущее внимание потребителей к функциональному питанию и более здоровой диете обуславливает эволюцию рынка продуктов питания. В свою очередь, подлинность продуктов питания вызывает серьезную озабоченность как у потребителей, так и у производителей. Необходим надежный метод для точной видоидентификации материала растительного происхождения, и технологии на основе ДНК, в том числе метод ДНК-штрихкодирования, являются достоверным методом аутентификации пищевых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carrot Anthocyanins Genetics and Genomics: Status and Perspectives to Improve Its Application for the Food Colorant Industry / M. Iorizzo [et al.] // *Genes*. – 2020. – Vol. 11, 906. – P.1–36; doi:10.3390/genes11080906.
2. Cebeci, E. Effects of growing location and cold storage on nutritional values of purple carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) genotypes / E. Cebeci, F. Hanci // *Applied Ecology and Environmental Research*. – 2019. – Vol. 17, N 6. – P. 15245-15254; doi: http://dx.doi.org/10.15666/aeer/1706_1524515254.
3. Müller, R. UV-B Exposure of Black Carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens*) Plants Promotes Growth, Accumulation of Anthocyanin, and Phenolic Compounds / R. Müller // *Agronomy*. – 2019. – Vol. 9, N 323. – P. 2-12; doi:10.3390/agronomy9060323.
4. Polyphenolic profile and biological activities of black carrot crude extract (*Daucus carota* L. ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) / A. Smeriglio [et al.] // *Fitoterapia*. – 2018. – Vol.124. – P.49-57.
5. Dasenaki, M. E. Quality and Authenticity Control of Fruit Juices. Review / M.E. Dasenaki, N.S. Thomaidis // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, N 1014. – P.1–35; doi:10.3390/molecules24061014.
6. Advances of DNA-based methods for tracing the botanical origin of food products / P. Madesis [et al.] // *Food Research International*. – 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2013.10.042>.
7. Hollingsworth, P.M. Choosing and using a plant DNA barcode / P.M. Hollingsworth, S.W. Graham, D.P. Little // *PLoS One*. – 2011. – Vol. 6 (5). e19254. doi: 10.1371/journal.pone.0019254.

М. В. Рымовская, канд. техн. наук, доц.,
Р. М. Маркевич, доц., канд. техн. наук, доц.,
А. А. Масехнович, ассист., О. В. Нестер, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ АЭРАЦИИ И НАГРУЗКИ ПО ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВАМ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГРАНУЛ АЭРОБНОГО АКТИВНОГО ИЛА

Аэробная биологическая очистка в системах с флокулированным илом используется практически повсеместно. При воздействии ряда факторов одновременно с рыхлыми хлопками ила формируются гранулы, представляющие собой компактные стабильные округлые структуры, в которых клетки микроорганизмов плотно упакованы в матрикс экзополимеров, поэтому скорость деструкции органических веществ и эффективность отделения от биологически очищенной воды в системах с гранулированным илом больше, чем в системах с флокулированным илом. Несмотря на то, что биологические аспекты различаются, влияние физико-химических факторов на образование гранул аэробного, анаэробного и аннамокс-ила являются общими для всех видов илов. Наиболее значимыми условиями формирования таких гранул на настоящем этапе считают чередование периодов голодания и изобилия питания, гидродинамические условия, присутствие в среде двухвалентных катионов, образование клетками микроорганизмов экзополисахаридов и экзопротеинов, межвидовые взаимодействия микроорганизмов [1]. Для аэробного активного ила среди важных факторов отмечают использование продленной аэрации и потому – наличие периодов эндогенного дыхания [2]. Интересным подходом является использование гидроциклонов для отбора «тяжелой» (более плотной и компактной) фракции флокулированного ила [3].

Объектом исследования являлся процесс аэробной очистки городских сточных вод в лабораторных биореакторах с флокулированным активным илом.

Предмет исследования – эффективность образования и морфология скоплений микроорганизмов активного ила (хлопков и гранул). В ходе эксперимента варьировались два основных условия функционирования ила: нагрузка по органическим веществам (загрязнителям) в составе сточной воды и уровень аэрации.

Цель работы – оценить влияние уровня аэрации и нагрузки по органическим веществам на образование гранул аэробного активного ила.

При оценке качества ила учитывали развитие нитчатых форм бактерий в хлопке активного ила, определяли размер хлопков и гранул ила с использованием объект-микрометра. При микроскопировании оценивали плотность хлопков ила с делением их на «легкую» и «тяжелую» фракции, опираясь на сравнительный анализ интенсивности луча света, проходящего через микроскопируемый препарат, и на характер поверхности (края) хлопков.

Для моделирования биотехнологических систем использовали уплотненный активный ил из аэротенка Минской очистной станции и модельную сточную воду. В качестве рабочих нами были выбраны режимы подпитки, обеспечивающие нагрузку по органическим веществам по ХПК 530 и 1060 мгО/(дм³·сут), что интерпретировали как условия моделирования двух вариантов средненагружаемых систем по нижней и близкой к верхней границам. В период пуска системы выдерживали при нагрузке 210 мгО/(дм³·сут). Подпитку проводили 1 раз в сут, режим эксплуатации – полунепрерывный.

Для моделирования различающихся условий аэрации биореакторы помещали в шейкеры-инкубаторы с круговым движением платформ и различающейся интенсивностью встряхивания. Концентрации растворенного кислорода для анаэробных условий, умеренной и средней аэрации в условиях эксплуатации составили соответственно $0,8 \pm 0,4$, $1,5 \pm 0,3$, $2,6 \pm 0,3$ мгО₂/дм³. Особенностью этой работы стало накопление исходного инокулята для моделирования каждой из систем в двух вариантах условий: анаэробных и при средней аэрации.

Уровень аэрации и нагрузка по органическим веществам в условиях эксперимента не оказывали существенного влияния на развитие нитчатых форм бактерий в хлопке активного ила (рис. 1), они встречались в небольшом количестве и не оказывали влияния на структуру хлопка.

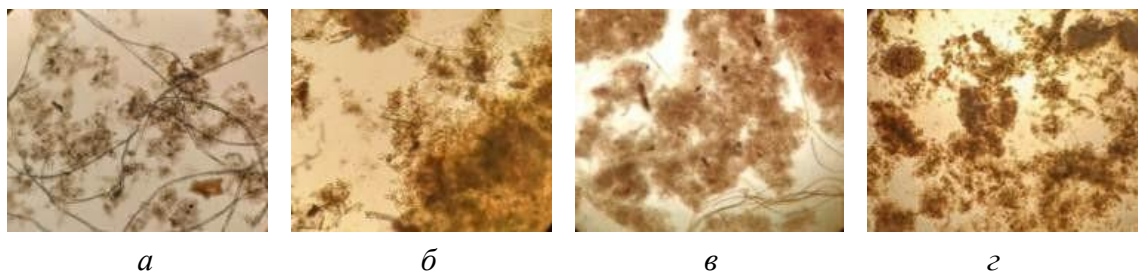


Рисунок 1 – Микрофотографии аэробного активного ила из модельных систем 100×, полученные в анаэробных (а, б) и аэробных (в, г) условиях

В табл. 1 приведены результаты оценки влияния уровня аэрации и низкой нагрузки по органическим веществам на этапе накопления инокулятов на размер хлопков и гранул активного ила.

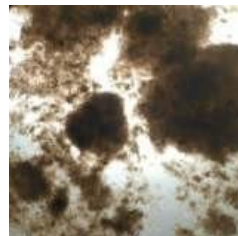
Таблица 1 – Размер хлопков и гранул при выдерживании модельных биореакторов в режиме подпитки 1 раз в 5 сут

Длительность выдерживания в режиме подпитки 210 мгО ₂ /(дм ³ ·сут) в период пуска, сут	Концентрация растворенного кислорода мг О ₂ /дм ³			
	0,8±0,4	2,6±0,3	0,8±0,4	2,6±0,3
	Средний размер, мкм:			
	хлопков ила		гранул ила	
3	1. 10-40	2. 10-40	3. нет	4. нет
7	5. 50-150	6. 50-100	7. нет	8. нет
14	9. 100-300	10. 200-600	11. 500-1000	12. 900-14000
28	13. 400-700	14. 100-400	15. 400-700	16. 500-800

Хлопки ила в выбранном режиме культивирования в течение первых двух недель увеличились в размерах, в течение следующих двух недель уплотнились в 1,5-2 раза. К концу второй недели эксперимента сформировались крупные гранулы до 1,4 мм, по прошествии еще двух недель они уплотнились и уменьшились в размерах в 1,2-1,8 раза. При уровне аэрации 0,8±0,4 мгО₂/дм³ сформировались хлопки ила, по плотности и размеру сравнимые с гранулами, однако с неровным краем (рис. 2, а в сопоставлении с рис. 2, б).



а



б

Рисунок 2 – Микрофотографии аэробного активного ила из модельных систем 100×, полученные в аноксидных (а) и аэробных (б) условиях

В табл. 2 приведены результаты оценки влияния уровня аэрации и нагрузки по органическим веществам на размер хлопков и гранул активного ила. Размер хлопков ила «легкой» фракции для всех вариантов эксперимента составил в среднем 100-300 мкм. Использование инокулята, накопленного в аноксидных условиях, при условиях средней аэрации привело к формированию относительно мелких хлопков (менее 100 мкм). Плотные хлопки ила («тяжелая» фракция) при средних нагрузках по органическим веществам

формировались преимущественно в условиях умеренной и средней аэрации при накоплении инокулята активного ила в условиях средней аэрации, размер хлопков 100-300 мкм.

Для формирования гранул важным фактором являлась повышенная нагрузка на ил, при этом размер гранул составил от 0,4 до 1,8 мм. В анаэробных условиях при нагрузке по нижней границе средненагружаемых систем на размер гранул повлияли условия накопления инокулята: 0,2-0,6 мм при анаэробных условиях и 0,9- 2,0 мм при средней аэрации.

Таблица 2 – Размер хлопков и гранул при выдерживании модельных биореакторов в режиме подпитки 1 раз в 1 сут при средних нагрузках

Концентрация растворенного кислорода, мгО ₂ /дм ³	Условия накопления инокулята			
	аноксидные		средняя аэрация	
	Нагрузка по органическим веществам на единицу объема, мг О/дм ³			
	530	1060	530	1060
Размер «легкой» фракции хлопков, мкм				
0,8±0,4	100–300	80–450	150–300	100–300
1,5±0,3	100–200	100–400	50–250	100–300
2,6±0,3	60–250	50–400	100–300	120–300
Размер «тяжелой» фракции хлопков, мкм				
0,8±0,4	отс.	отс.	отс.	отс.
1,5±0,3	200–350	отс.	100–200	100–300
2,6±0,3	отс.	отс.	200–300	100–300
Размер гранул, мкм				
0,8±0,4	150–500	400–1600	900–2000	450–1800
1,5±0,3	отс.	400–1200	отс.	400–700
2,6±0,3	200–600	200–2000	отс.	300–1800

Таким образом, при эксплуатации систем аэробной биологической очистки в полунепрерывном режиме подпитки с соблюдением кругового движения жидкости гранулы аэробного активного ила формировались к 14 сут эксперимента и затем уплотнялись. Формированию гранул способствовали эксплуатация модельных систем при повышенных нагрузках по органическим веществам независимо от уровня аэрации, а также поддержание анаэробных условий либо условий средней аэрации при любом варианте нагрузок на ил.

ЛИТЕРАТУРА

1 Mills, S. Unifying concepts in methanogenic, aerobic, and anam-mox sludge granulation / S. Mills [et al.]. – Environmental Science and

Ecotechnology. – 2024. – Vol. 17. – 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.es.2023.100310>.

2 Wilén, B.-M. The mechanisms of granulation of activated sludge in wastewater treatment, its optimization, and impact on effluent quality / B.-M. Wilén [et al.]. – Applied Microbiology and Biotechnology. – 2018. – Vol. 102. – P. 5005–5020. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8990-9>.

3 Fumasoli, A. Indense - Verfahren für Granulierten Schlamm. Erfahrungen und Erkenntnisse aus einem ein jährigen Pilotenversuch auf der ARA Gossau-Grünigen / A. Fumasoli [et al.] // Aqua & Gas. – 2024. – Vol. 104, No. 1. – P. 32–39.

УДК 665.333.4:665.328

А. Н. Никитенко, канд. техн. наук, доц.,
С. А. Ламоткин, канд. хим. наук, зав. кафедрой
(БГТУ, г. Минск);

А. Е. Отуншиева, магистрант, ст. препод.
(ЮКУ имени М. Ауэзова, г. Шымкент)

ИННОВАЦИОННЫЕ КУПАЖИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ СЫРЬЯ, ВЫРАБАТЫВАЕМОГО НА ТЕРРИТОРИИ СТРАН ЕАЭС

Анализ международных тенденций в области создания инновационных масел показал перспективу разработки купажей, объединяющих в себе множество полезных органических масел из различных видов растительного сырья. В Республике Беларусь, Казахстане и Российской Федерации широко возделываются следующие виды масел: льняное, хлопковое, подсолнечное, рыжиковое, обладающие богатым составом полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) омега-3, омега-6 и омега-9. Данные кислоты необходимы для здоровья человека и, известно, отдельные из них оказывают полезное влияние для предупреждения и лечения сердечно-сосудистых, воспалительных и ряда других заболеваний.

Ожидается, что спрос на натуральные и органические продукты продолжит расти, что приведет к дальнейшему росту спроса на льняное, хлопковое масло как на другие виды ценных масел. Растущее предпочтение потребителями натуральных и органических продуктов является существенным фактором роста спроса на масло.

Льняное масло богато жирными кислотами омега-3, которые известны своими многочисленными преимуществами для здоровья, включая уменьшение воспаления и улучшение здоровья сердца. По-

скольку потребители становятся более внимательными к своему здоровью и ищут способы улучшить свой рацион и общее самочувствие, ожидается, что спрос на льняное масло будет увеличиваться. Кроме того, универсальность льняного масла делает его популярным выбором для использования в функциональных продуктах питания, таких как обогащенные соки и диетические батончики.

Глобальный рынок хлопкового масла имеет тенденцию к заметному росту к 2030 году, в основном за счет его расширяющегося использования как в пищевой промышленности, так и в других секторах. Основные торговые компании ускорили развитие, улучшив дистрибьюторские сети, обеспечив более широкую доступность продуктов из хлопкового масла.

Этот позитивный прогноз обусловлен универсальностью хлопкового масла, подходящего для различного применения. Так хлопковое масло, получаемое из семян хлопчатника, – это универсальное растительное масло со светло-желтым оттенком и тонким вкусом. Оно широко используется в пищевой промышленности, где является ключевым ингредиентом во многих пищевых продуктах, включая кулинарные масла, маргарин, заправки для салатов.

Помимо пищевой сферы, хлопковое масло играет важную роль в производстве мыла, косметики и средств личной гигиены. Его привлекательность заключается в высокой концентрации полезных для организма мононенасыщенных жирных кислот и низком уровне насыщенных жирных кислот. Кроме того, это масло находит применение в производстве красок, лаков, олифы и эмалей, что иллюстрирует его разнообразную полезность в различных отраслях промышленности.

Рынок хлопкового масла стимулируется растущим вниманием к здоровому питанию. Потребители ищут масла с благоприятными питательными характеристиками, и хлопковое масло отвечает всем требованиям, благодаря низкому содержанию насыщенных жиров и высокому уровню мононенасыщенных жиров. Этот фактор приводит к повышению спроса на хлопковое масло в пищевой промышленности.

Целью работы было разработать купажи растительных масел со сбалансированным жирнокислотным составом на основе сырья, вырабатываемого на территории стран ЕАЭС.

Объектами исследования были льняное, хлопковое, подсолнечное и рыжиковое масла, а также их купажи (см. рис. 1).

В растительных маслах и купажах на их основе определяли содержание полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) методом га-

зожидкостной хроматографии (ГЖХ).



Рисунок 1 – Образцы растительных масел и купажей

Для осуществления метода использовали газовый хроматограф «Хроматэк Кристалл 5000» с ПИД детектором, капиллярной кварцевой колонкой длиной 100 м, диаметром – 0,25 мм, нанесенной фазой – цианопропилфенилполисилоксан. Газ-носитель – азот, объем вводимой пробы – 1 мкл. Условия детектирования: начальная температура термостата колонок – 140°C в течении 4 мин, затем программированный подъем температуры до 180°C (3 °C/мин), изотермический режим в течение 40 мин. Далее программированный подъем температуры до 240°C (3 °C/мин) и изотермический режим 25 мин. Результаты исследований жирно-кислотного состава растительных масел представлены на рис. 2.

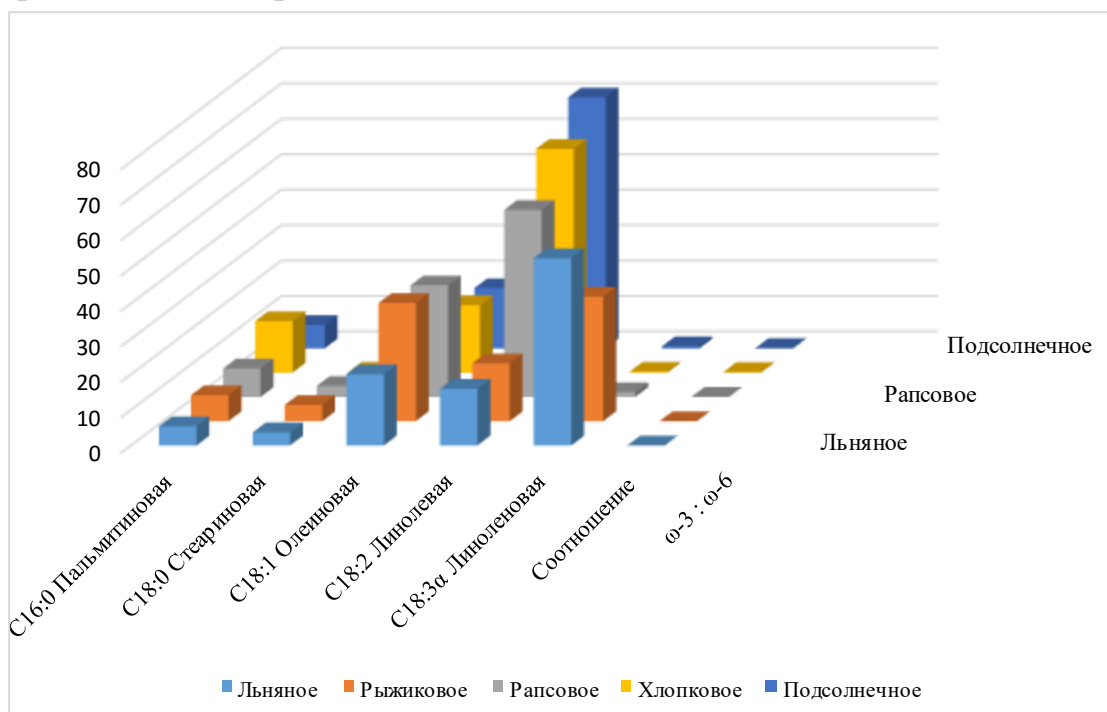


Рисунок 2 – Жирно-кислотный состав растительных масел, %

Проведенные испытания жирно-кислотного состава (рис. 1) показали, что наибольшей биологической ценностью характеризовались льняное и рыжиковое масло (содержание α -линоленовой кислоты 53 % и 35 % соответственно). Широко вырабатываемые на территории ЕАЭС растительные масла (рапсовое, подсолнечное, хлопковое) не удовлетворяли рекомендациям по оптимальному содержанию омега-3 и омега-6 жирных кислот от 1:5 до 1:10.

Далее были выполнены расчеты по составлению смесей растительных масел, удовлетворяющих требованиям по сбалансированному питанию и потреблению омега-3 и омега-6 жирных кислот. Результаты испытаний полученных купажей приведены на рис. 3.

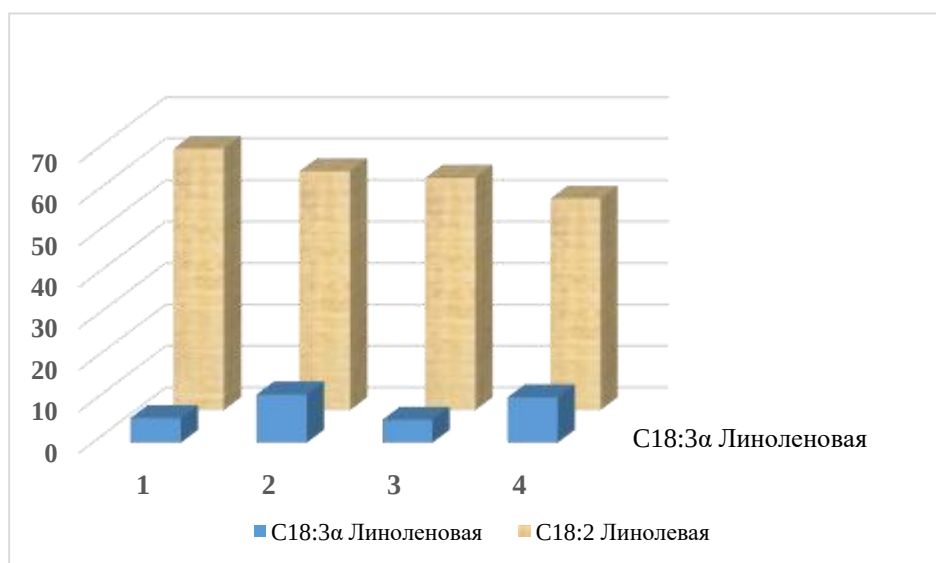


Рисунок 3 – Жирно-кислотный состав купажей растительных масел, %

Таким образом, исходя из полученных данных, жирнокислотный состав разработанных купажей растительных масел на основе подсолнечного : льняного : рыжикового масла и хлопкового : льняного : рыжикового масла соответствовал известным оптимальным соотношениям ω -3 : ω -6 от 1:5 до 1:10 [1]. Показатели качества полученных купажей растительных соответствовали действующим требованиям ТР ТС 024/2011 в области качества и безопасности продукции.

Разработанные купажи растительных масел могут найти широкое применение в пищевой промышленности, производстве парфюмерно-косметической, фармацевтической и кормовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитенко, А.Н. Исследование влияния термообработки на окислительную устойчивость купажей растительных масел в различных средах / А.Н. Никитенко, С.А. Ламоткин, М.И. Леснева, А.В.

Стрибуть, В.О. Мартинчик, Г.Н.Ильина // Труды БГТУ. Серия 2 – № 1 (217), Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – Минск, 2019. – С. 54–61.

УДК 665.333.4:665.328

А. Н. Никитенко, канд. техн. наук, доц., С. М. Литвина, магистрант,
С. В. Яжевич, студ., К. М. Кашицкая, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ДОБАВКАМИ К ОКИСЛЕНИЮ ЛИПИДОВ

Растительные масла являются самым богатым источником полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) групп омега-3, омега-6 и омега-9 и оказывают полезное влияние для предупреждения и лечения сердечно-сосудистых, онкологических и ряда других заболеваний. Повышение устойчивости растительных масел к окислению является важной задачей требующей решения в области производства пищевых продуктов.

Для защиты растительных масел от окислительного старения и увеличения сроков хранения масел традиционно используют антиоксиданты (АО), в качестве которых широко применяются синтетические антиокислители, такие как бутилгидроксанизол (БОА), бутилгидрокситолуол (БОТ) и трет-бутилгидрохинон (ТБГХ), соединения фенольной природы, способные эффективно взаимодействовать со свободными радикалами, образующимися при окислении, органические кислоты, натуральные АО (токоферолы (γ -, δ -, α -) и их смеси, аскорбилпальмитат и его композиции), экстракты растений (пряных трав, овощей и фруктов и др.).

Предупреждение окисления, зарождения цепи самоокисления должно обеспечиваться в течение всего срока хранения и реализации продукции. Поэтому цель данной работы – изучить влияние антиокислителей на протекание процесса окисления (самоокисления) в процессе хранения растительных масел с антиокислителями на основе натуральных и искусственных добавок.

В качестве объектов исследования использовали льняное, кукурузное, подсолнечное и горчичное масла, а также их купажи, содержащие натуральные и искусственные добавки: смесь токоферолов, витамин А, аскорбиновую кислоту, фенольные соединения и др.

Качество растительных масел определяли по таким показателям, как кислотное (по ГОСТ 31933) и перекисное (по ГОСТ ISO 3960)

числа. Хранение растительных масел с добавками осуществляли при температуре (0–4) °С без доступа кислорода воздуха в пластиковой таре из полиэтилентерефталата. Процесс окисления масел оценивали по изменению величин кислотного (ГОСТ 31933) и перекисного чисел (ГОСТ ISO 3960), отбирая пробы масел с периодичностью 1 мес.

Выбор антиокислителей основывали на требованиях ТР ТС 029/2012, который устанавливает разрешенные к применению пищевые добавки (таблица).

Таблица – Антиокислители по ТР ТС 029/2012 для производства растительных масел и масложировых продуктов

Наименование пищевой добавки (индекс Е)	Максимальный уровень в продукции
Аскорбиновая кислота (Е300), ее соли и эфиры: - аскорбат калия (Е303), - аскорбат кальция (Е302), - аскорбат натрия (Е301), - аскорбилпальмитат (Е304i), - аскорбилстеарат (Е304ii)	согласно ТД
трет-бутилгидрохинон (Е319, ТБГХ, ТВНQ)	200 мг/кг
Бутилоксианизол (Е320, БОА, ВНА) Бутилокситолуол (Е321, "Ионол", БОТ, ВНТ)	100 мг/кг
Галловой кислоты эфиры (галлаты): - пропилгаллат (Е310), - октилгаллат (Е311), - додецилгаллат (Е312)	200 мг/кг
Изопропилцитратная смесь (Е384)	200 мг/кг
Дигидрокверцетин	200 мг/кг
Лецитины (Е322)	согласно ТД
Лимонная кислота (Е330)	согласно ТД
Токоферолы: - альфа-токоферол (Е307), - гамма-токоферол синтетический (Е308), - дельта-токоферол синтетический (Е309), - концентрат смеси токоферолов (Е306)	согласно ТД
Этилендиаминтетраацетат кальция-натрия (Е385, ЭДТА кальций-натрий), (Е386 ЭДТА динатрий) - по отдельности или в комбинации	75 мг/кг (соусы на основе растительных масел, майонезы, соусы майонезные, кремы на растительных маслах)
Экстракты розмарина (Е392), в пересчете на сумму карнозола и карнозиновой кислоты	30 мг/кг (на жир продукта)

Изменение перекисного и кислотного числа при хранении температура (0–4)°С представлено на рис. 1-4.

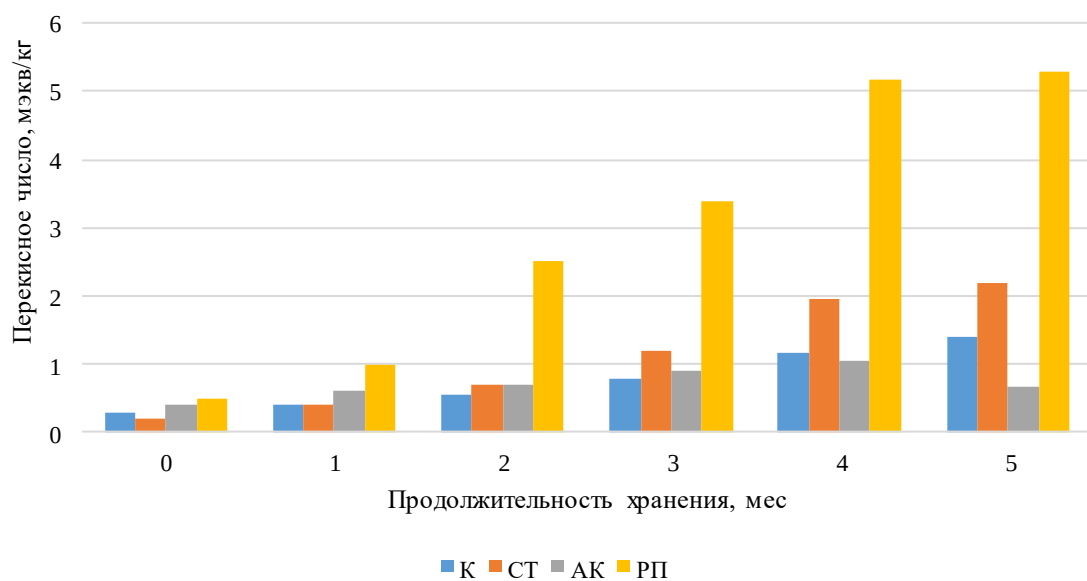


Рисунок 1 – Изменение ПЧ в льняном масле с антиокислителями ($t = 0\text{--}4\text{ }^{\circ}\text{C}$)

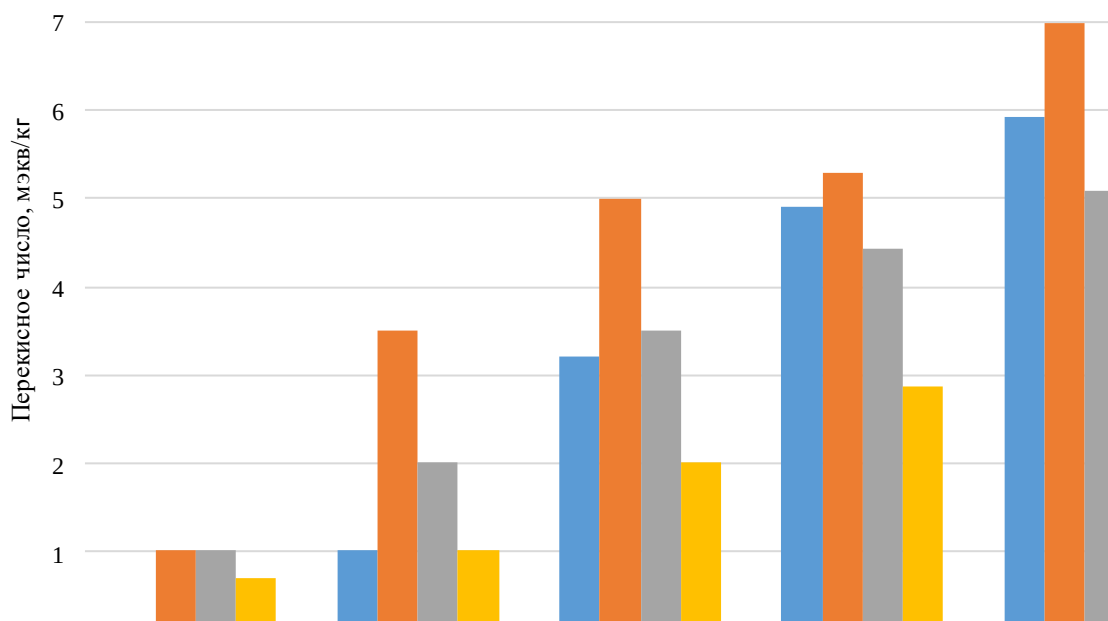


Рисунок 2 – Изменение ПЧ в купаже с антиокислителями ($t = 0\text{--}4\text{ }^{\circ}\text{C}$)

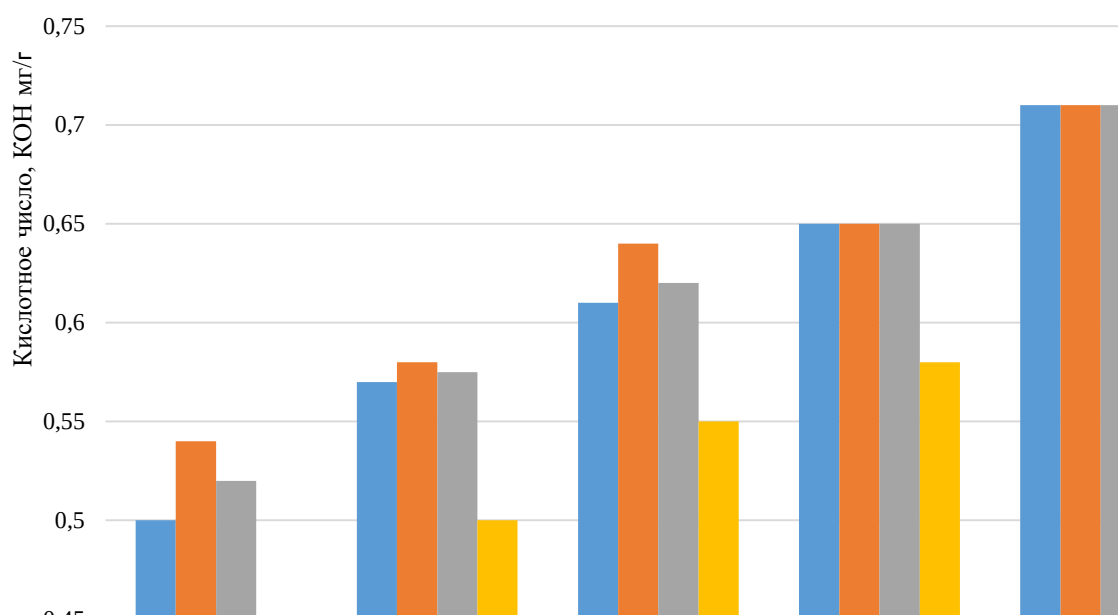


Рисунок 3 – Изменение КЧ в льняном масле с антиокислителями ($t = 0-4\text{ }^{\circ}\text{C}$)

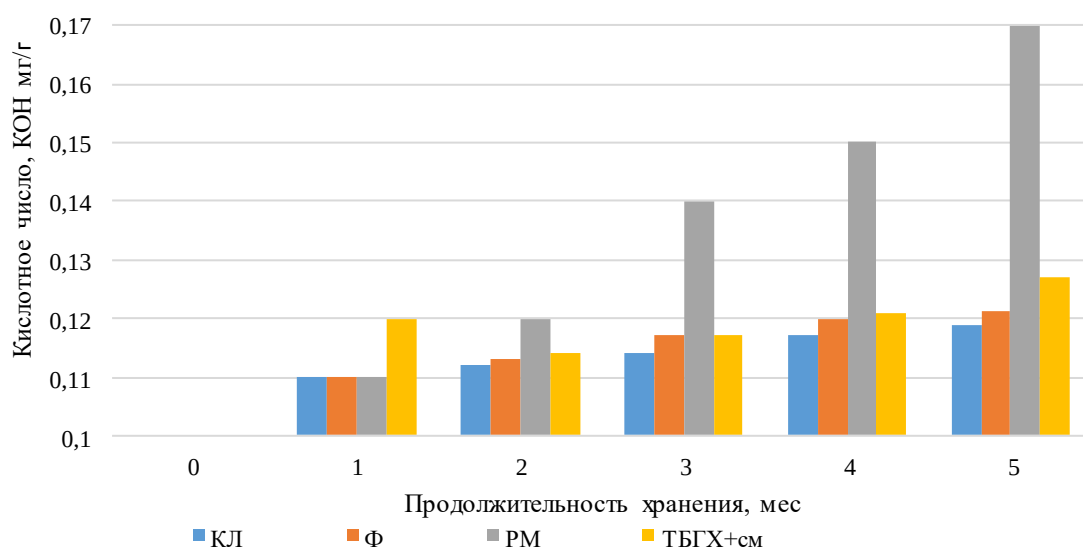


Рисунок 4 – Изменение КЧ в купаже с антиокислителями ($t = 0-4\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Основываясь на полученных данных предложено, для увеличения стабильности растительных масел (например, льняного и купажей на его основе с рафинированными маслами) и продолжительности хранения вносить аскорбиновую кислоту, экстракты растений и отдельные препараты (кверцетин, рутин и др.), а также искусственные антиокислители (например, ТБГХ).

А. В. Домненкова, канд. с.-х. наук, доц.,
И. Т. Ермак, канд. биол. наук, доц.,
Д. М. Кузьменков, ст. преп., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

РАДИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Радиационные технологии в пищевой промышленности – это использование источников ионизирующего излучения для облучения пищевых продуктов с целью уменьшения загрязнения бактериями, замедления порчи поддержания качества пищевых продуктов, а также стерилизации [1].

По сравнению с обычными методами радиационные технологии требуют меньших затрат энергии, позволяют заменить или резко снизить использование пищевых консервантов и других химических препаратов. При этом обработанные продукты не загрязняются остаточными количествами вредных химических соединений, не происходит термического разрушения органических соединений [1, 2].

В 1983 году Продовольственной и сельскохозяйственной организацией Объединенных Наций (ФАО), Всемирной организацией здравоохранения (ВОЗ) и Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) разработан и введен в действие международный стандарт, регулирующий облучение пищевых продуктов – Кодекс Алиментариус [2, 3].

Согласно требований стандартов, регулирующий облучение пищевых продуктов, использованы могут быть следующие источники ионизирующего излучения:

- гамма-излучение радионуклидов ^{60}Co или ^{137}Cs (для стерилизации);
- рентгеновские лучи от искусственных источников с энергией меньшей или равной 5 МэВ;
- поток ускоренных электронов от искусственного источника с энергией меньшей или равной 10 МэВ [3, 4].

Применительно к радиационной обработке в целях стерилизации в зависимости от величины поглощенной дозы ионизирующего излучения МАГАТЭ предложены специальные термины: радисидация (4–6 кГр), радуризация (6–10 кГр) и радаппертизация (10–50 кГр) [5].

Радисидация – радиационная обработка с целью выборочного уничтожения паразитов и подавления микроорганизмов конкретного типа (например, сальмонелл, трихинелл и др.).

Радуризация – радиационная обработка пищевых продуктов с целью увеличения продолжительности хранения в дозах, приводящих к ограниченному подавлению патогенных для человека микроорганизмов и бактерий, вызывающих порчу продукции.

Радаппертизация осуществляется для промышленной стерилизации пищевых продуктов в условиях, исключающих повторение инфицирования микроорганизмами.

За подготовку достоверной научной информации подтверждающей безопасность продуктов питания, обработанных ионизирующим излучением ответственной является Международная Консультативная группа по облучению пищевых продуктов созданная под эгидой ФАО, ВОЗ и МАГАТЭ, в состав которой входят представители 46 стран.

На основе многолетних исследований влияния ионизирующего излучения на продукты питания ФАО выпустила ряд заключений о безопасности облучения пищевых продуктов различными дозами как до, так и свыше 10 кГр [6, 7]. В таблице представлены компетенции радиационных технологий в зависимости от дозовых характеристик ионизирующих излучений [6].

Таблица – Компетенции радиационных технологий в зависимости от дозовых характеристик ионизирующих излучений

Компетенции	Доза, кГр	Продукция
1	2	3
Стимуляция семян с/х культур	0,003-0,05	Семена с/х культур
Задержка прорастания корнеплодов и луковиц, заложенных на хранение	0,03-0,15	Картофель, лук, чеснок, корнеплоды
Уничтожение насекомых-вредителей	0,15-1,0	Зерно, крупы, мука, орехи, свежие и сушеные фрукты и овощи и др.
Задержка созревания фруктов	0,2-1,0	Свежие фрукты
Инактивация отдельных патогенов и/или уничтожение различных паразитарных организмов	0,1-3,0	Пищевая продукция животного и растительного происхождения
Увеличение срока годности за счет сокращения численности микроорганизмов, вызывающих порчу пищевых продуктов	0,5-3,0	Фрукты, овощи, мясо, полуфабрикаты, готовые блюда
Инактивация неспорообразующих бактерий (<i>Salmonella</i> , <i>Campylobacter</i> , <i>Listeria</i>) в свежей и замороженной пище)	3,0-10,0	Свежие и замороженные продукты животного и растительного происхождения

Продолжение таблицы

1	2	3
Стерилизация и улучшение технологических свойств пищи, сокращение времени сушки и кулинарной обработки	3,0-10,0	Ягоды (повышение выхода сока), сушеные овощи (сокращение времени кулинарной обработки)
Снижение численности микроорганизмов в специях и других сушеных ингредиентах		Специи, сушеные пищевые ингредиенты
Получение микробиологически безопасной пищевой продукции с использованием тепловой инактивации и радиационной стерилизации после замораживания	25-60	Мясо, птица, фарш, морепродукты, готовая пища, стерилизованные больничные диеты

Исследования качества пищевых продуктов после радиационной обработки (при соблюдении дозы облучения и времени обработки) показали их безопасность и сохранение основных показателей пищевой ценности [7]. Доза радиации, которую получает человек при употреблении таких продуктов, равна нулю, поскольку в них нет остаточной радиоактивности.

Для регулировки оборота обработанной продукции важной задачей является определение, какую дозу получили продукты при обработке, т.к. при избыточном облучении продукции есть риски изменения химического состава продукта, что отразится на его качестве. Ученые из Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова предложили оценивать дозу облучения продуктов с помощью метода «отпечатков пальцев». Метод основан на отслеживании изменений, которые произошли в химическом составе продуктов после облучения. Изменения, происходящие в продуктах под воздействием радиации, напоминают отпечатки пальцев, по которым можно идентифицировать дозу облучения. Методика показала свою эффективность в 95-100% случаев [7-9].

На сегодняшний день обработка продуктов питания ионизирующим излучением одобрена более чем в 40 странах. В список допущенных к облучению входят более 80 различных продуктов включая специи, зерновые культуры, куриное мясо, говядину, фрукты, овощи и др. Лидерами в области применения радиационных технологий являются Китай и США, где расположено более 50% центров облучения продуктов питания. Согласно экспертным прогнозам к 2030 г. мировой рынок услуг по обработке пищевой продукции облучением вырастет до 10,9 млрд. долл. США [2].

На территории стран, входящих в Содружество независимых

государств, основополагающим документом, регламентирующим применение технологии радиационной обработки пищевой продукции, является межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 14470-2014 «Радиационная обработка пищевых продуктов. Требования к разработке, валидации и повседневному контролю процесса облучения пищевых продуктов ионизирующим излучением». Данный стандарт был опубликован в 2015 году [10]. На сегодняшний день на территории Российской Федерации принят ряд нормативных документов, регламентирующих применение технологии радиационной обработки пищевой продукции, действует 14 центров промышленной радиационной обработки продуктов питания, и к 2030 году запланировано увеличение их количества до 20 единиц [11, 12].

В Беларуси использование радиационных технологий в пищевой промышленности пока не нашли применения. Радиационной обработкой в Беларуси занимаются в ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук. На сегодняшний день в Беларуси радиационная обработка используется для стерилизации медицинских бинтов, которые входят в аптечки Министерства обороны. А также проводятся исследования радиационной обработки другой продукции медицинского назначения, сырья для изготовления лекарственных препаратов [13, 14].

Радиационные технологии на сегодняшний день являются перспективными и экологически безопасными. Для внедрения их в промышленном масштабе потребуются приложить значительные усилия (разработка нормативно-правовой базы, детальная проработка технологического процесса, строительство специализированных центров промышленной радиационной обработки, подготовка кадров и др.), взаимодействие с международными организациями, поддержка правительства и пищевой промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиационная обработка. URL: https://atomicexpert.com/radiation_treatment (дата обращения 20.01.2025).
2. Справка по материалам Международной консультативной группы по облучению продуктов питания. URL: <https://axenter.ru/info/articles/cpravka-po-materialam-mezhdunarodnoy-konsultativnoy-gruppy-po-obluchenyu-produktov-pitaniya/> (дата обращения 20.01.2025).
3. General standard for irradiated foods: CODEX STAN 106-1983. URL: https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/ar/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCXS%2B106-1983%252FCXS_106e.pdf (дата

обращения 20.01.2025).

4. Радиационная обработка пищевых продуктов. Основные технические требования: ГОСТ 33339-2015. Введ. 18.06.2015. Москва, 2015. 11 с.

5. Wholesomeness of Irradiated Food. URL: https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/41508/WHO_TRS_659.pdf?sequence=1&isAllowed=y (дата обращения 20.01.2025).

6. Irradiation of Food Commodities: Techniques, Applications, Detection, Legislation, Safety and Consumer Opinion / ed. Ioannis S. Arvanitoyannis. Amsterdam: Elsevier, 2010. 710 p.

7. Food irradiation – Requirements for the development, validation and routine control of the process of irradiation using ionizing radiation for the treatment of food. URL: <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso:14470:ed-1:v1:en> (дата обращения 20.01.2025).

8. Ученые МГУ улучшили метод определения радиационной дозы в продуктах питания URL: <https://msu.ru/news/novosti-nauki/uchenye-mgu-uluchshili-metod-opredeleniya-radiatsionnoy-dozy-v-produktakh-pitaniya-.html> (дата доступа 20.01.2025).

9. Как обрабатывают продукты с помощью радиации? URL: <https://vk.com/@-1149-kak-obrabatyvaut-produkty-s-pomoschu-radiacii> (дата доступа 20.01.2025).

10. Радиационная обработка пищевых продуктов. Основные технические требования: ГОСТ 33339-2015. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293768/4293768781.pdf> (дата обращения 20.01.2025).

11. Радиационная обработка продуктов: что это такое. URL: <https://hightech.fm/2024/08/09/food-radiation> (дата обращения 20.01.2025).

12. Продукция пищевая облученная. Общие требования к маркировке. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293752/4293752353.htm> (дата доступа 20.01.2025).

13. Ученый: радиационная обработка – абсолютно безопасный способ для стерилизации продукции. URL: https://atom.belta.by/ru/news_ru/view/uchenyj-radiatsionnaja-obrabotka-absoljutno-bezopasnyj-sposob-dlja-sterilizatsii-produktsii-12090/index.html (дата доступа 20.01.2025).

14. Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны». URL: <https://sosny.bas-net.by/departments/lab24> (дата доступа 20.01.2025).

И. Т. Ермак, канд. биол. наук, доц.,
А. В. Домненкова, канд. с.-х. наук, доц.,
Д. М. Кузьменков, канд. техн. наук, ст. препод.,
Н. О. Азовская, канд. с.-х. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск);
В. Н. Босак, д-р с.-х. наук, проф.

ТРАНСФОРМАЦИЯ РАДИОИЗОТОПА ПЛУТОНИЯ-241 В АЛЬФА-ИЗЛУЧАЮЩИЙ АМЕРИЦИЙ-241 И ЕГО ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ЛЮДЕЙ, ПРОЖИВАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИЯХ РАДИОАКТИВНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

39 лет назад произошла самая масштабная и страшная техногенная катастрофа в истории ядерной энергетики – взорвался один из реакторов Чернобыльской атомной электростанции (ЧАЭС).

В первые дни после аварии на ЧАЭС самая большая опасность для населения исходила от изотопа йода-131 (^{131}I) с периодом полураспада всего 8,04 суток, который явился впоследствии причиной различных патологий щитовидной железы [1].

В последующие десятилетия основной угрозой для здоровья населения стали радионуклиды цезий-137 (^{137}Cs – основной дозообразующий радионуклид для Республики Беларусь) и стронций-90 (^{90}Sr). Период полураспада данных радионуклидов составляет около 30 лет. В 2016 году был первый период полураспада, это значит, что половина ядер радионуклидов цезия-137 и стронция-90 распалась и не представляет больше угрозы. Для практически полного распада цезия-137 и стронция-90 нужно чтобы прошло десять периодов полураспада, т.е. около 300 лет.

Кроме указанных выше радионуклидов в процессе чернобыльской аварии в окружающую среду были выброшены трансурановые элементы, в основном это изотопы плутония (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu). Три из этих изотопов: ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu являются источниками альфа-излучения, которое по силе своего воздействия на живые организмы в 20 раз опаснее, чем бета- и гамма-излучение [1].

Характерной особенностью чернобыльского выброса является относительно высокое содержание плутония-241 – бета излучающего радионуклида с периодом полураспада 14 лет. Из данного радионуклида, в результате естественного радиоактивного распада образуется альфа-излучающий америций-241 (^{241}Am) с периодом полураспада 432 года. Америций-241 концентрируется преимущественно в верхних слоях почвы. Однако, в отличие от изотопов плутония, по-

движность которых составляет 4-15%, подвижность америция-241 существенно выше, около 30%, что увеличивает его вероятность переходить из почвы в растения [1-5].

Плутоний-241 во время чернобыльской аварии выпало больше всего, что связано с техническими характеристиками реактора. Плутоний – элемент тяжелый и поэтому выпал он лишь в основном на территории 30-километровой чернобыльской зоны. И вот теперь он превращается в америций-241, и все больше обнаруживается за пределами этой зоны.

От плутония уберечься легко: главное, соблюдать правила личной гигиены и хозяйственной деятельности.

Америций-241 – высоко токсичен. По радиационной токсичности америций-241 аналогичен плутонию-239, но, в отличие от последнего, имеет достаточно хорошую растворимость и, следовательно, более биологически доступен. Он имеет большую, чем плутоний способность переходить из почвы в растения.

Прогнозные расчеты показывают, что к 2058 году активность америция-241 в почвах превысит суммарную активность всех изотопов плутония в 1,8 раза, причем радиоактивность и период полураспада америция значительно выше, чем материнского нуклида [2-5].

Опасность альфа-излучающих нуклидов, к которым относится и америций-241, в окружающей среде обусловлена их высочайшей радио токсичностью. Большинство из них относится к группе «А» радиационной опасности (особо высоко радио токсичные) и отличаются максимально жесткими величинами предельно допустимых активностей в воде и пищевых продуктах [3].

Обладая большим периодом полураспада, трансурановые элементы включаются по трофическим цепям в круговорот веществ, и в течение тысячелетий будут представлять радиологическую опасность для человека. Учитывая большой период полураспада америция-241, проблемы его накопления в биологических цепочках будут актуальными для людей, проживающих на территориях подвергшихся радиоактивному загрязнению, на протяжении ближайших сотен лет. Как и другие трансурановые элементы, америций-241 в настоящее время преимущественно находится в верхнем слое почвы. Доля подвижных форм этого элемента составляет 32% (для плутония – 4-15%). Из-за постоянного распада плутония-241 и образования америция-241 ареал загрязнения поверхностного слоя почвы альфа-излучающими трансурановыми радионуклидами постоянно будет расширяться. На этой территории техногенно измененный радиоактивный фон будет сохра-

няться повышенным в течение нескольких тысяч лет [4].

По данным службы радиационного мониторинга Республиканского центра по гидрометеорологии изотопы плутония-241 и америция-241 сконцентрированы почти на 2% площади страны. Речь идет о Хойникском, Брагинском, Наровлянском, Добрушском, Лоевском и Речицком районах Гомельской области и Чериковском районе Могилевской области. Самые высокие уровни загрязнения зафиксированы на территории Полесского радиационно-экологического заповедника.

В таблице представлено распределение территории, загрязненных радионуклидом америцием-241, по зонам радиоактивного загрязнения в Полесском радиационно-экологическом заповеднике.

Таблица – Загрязнение территории Полесского радиационно-экологического заповедника альфа-излучающим америцием-241

Зоны радиоактивного загрязнения	Плотность радиоактивного загрязнения почвы, Ки/км ²	Площадь, га
I	менее 0,02	8925,84
II	0,02 – 0,05	58050,56
III	0,05-0,1	65738,51
IV	более 0,1	84458,89
Итого		217173,80

Радиоактивное воздействие определяет широкий диапазон потенциальных проблем для здоровья людей, поскольку оно происходит различными путями, и каждый радионуклид поражает разные органы.

Проникающая способность альфа-излучения не большая и не представляет серьезной угрозы для человека при условии, что излучение воздействует снаружи (внешнее облучение). Защиту человека от альфа-излучения обеспечивают одежда и верхние слои кожи.

Наибольшую опасность для человека представляет внутреннее облучение, когда радионуклиды попадают в организм с пищей и водой. 80–90% заболеваний связанных с воздействием радиоактивных излучений – это результат внутреннего облучения. Америций-241 в организме человека накапливается в таких жизненно важных органах, как кости, почки, печень, и может явиться причиной радиационных поражений [5].

Сегодня наблюдается тревожная ситуация: на территориях, расположенных в черновыльскай зоне с каждым годом растёт уровень альфа-излучения и отмечается увеличение площадей загрязнённых альфа-излучающими изотопами.

По подсчётам исследователей, пиком образования америция-241

(а значит, самой большой опасности) станет 2058 год [3-5].

В настоящее время не достаточно полно изучено поведение плутония и америция-241 в окружающей среде, что в свою очередь затрудняет оценку и прогноз их воздействия на живые организмы, а также возможность оценки риска загрязнения ими сельскохозяйственной продукции.

На территории Республики Беларусь в настоящее время нормативно-правовые акты не учитывают загрязненность окружающей среды америцием-241. Актуальным является исследование по выяснению вклада америция-241 в формирование дозы внутреннего облучения населения в районах пострадавших от аварии на Чернобыльской АЭС, с разработкой научно обоснованных допустимых норм по их содержанию в почве, растениях и продуктах питания.

ЛИТЕРАТУРА

1. 35 лет после Чернобыльской катастрофы: итоги и перспективы преодоления ее последствий. Национальный доклад Республики Беларусь / Департамент по ликвидации последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь. – Минск: ИВЦ Минфина, 2020. – 152 с.

2. Радиобиология: современные проблемы 2020: материалы международной научной конференции (Гомель, 24–25 сентября 2020 г.) / редкол.: И. А. Чешик (главный редактор) [и др.]. – Минск, 2020. – 204 с.

3. Семененя, И.Н. Существует ли проблема облучения населения от америция-241 чернобыльского происхождения / И.Н. Семененя // Радиозэкологические и радиобиологические последствия чернобыльской катастрофы: материалы междунар. науч.-практ. конф., Хойники, 11–12 окт. 2017 г. / Полесский гос. рад.-экол. заповедник; под общ. ред. И.Н. Семенени. – Минск, 2017. – С. 113–118.

4. Никитин, А. Америций – след цивилизации / А. Никитин, С. Гриневич, Р. Король // Научно-практический журнал «Наука и инновации». – Минск: РУП «Издательский дом «Белорусская наука», 2013. – № 1(119). – С. 61-64.

5. Александрович, А.С. Динамика активности америция-241 в Республике Беларусь / А.С. Александрович, Т.И. Зиматкина, О.В. Мосин // Журнал «Госпитальная медицина: наука и практика». – Красnogорск: ФГБУ «3 ЦВКГ им. А.А. Вишневского» Минобороны России, 2018. – Том 1, №2. – С. 4–8.

О. С. Игнатовец, канд. биол. наук, доц.,
З. Пхьо Хтун, магистрант,
Н. С. Михасев, студ., (БГТУ, г. Минск);
В.В. Ревин, д.т.н., проф.
(ФГБОУ «МГУ им. Н.П.Огарева», г. Саранск)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ АНТОЦИАНОВ АРОНИИ ЧЕРНОПЛОДНОЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Антоцианы широко распространены в растительном мире, но особенно высокое их содержание отмечается в плодах аронии черноплодной (*Aronia melanocarpa*), что делает этот вид перспективным объектом для исследований в области фармакологии, нутрициологии и пищевой промышленности.

Черноплодная рябина – растение семейства розоцветных, плоды которой используются в пищевых и медицинских целях. Суммарное содержание антоциановых пигментов в зрелых плодах достигает до 6,4%. Структура антоцианов представляет собой сложную молекулярную систему, состоящую из агликонного фрагмента, сахарозного остатка и различных заместителей. Агликонный фрагмент антоцианов называется антоцианидином и представляет собой полициклическую ароматическую систему, содержащую в своей структуре хиноновое кольцо, связанное с двумя фенольными кольцами. Сахарозный остаток, связанный с антоцианидином, может быть глюкозой, галактозой или ксилозой. Химический состав антоцианов аронии черноплодной варьируется в зависимости от многих факторов, включая сорт аронии черноплодной, условия выращивания, степень зрелости плодов и методы извлечения. Также в аронии черноплодной обнаружены ацил-антоцианы и метил-антоцианы, которые могут влиять на ее биологическую активность [1]. Идентификация и количественное определение антоцианов в растительных материалах представляют собой сложную задачу, требующую применения современных аналитических методов. Поэтому, разработка эффективных методов идентификации и количественного определения антоцианов является важной задачей, которая имеет как научное, так и практическое значение. Результаты исследований могут быть применены для повышения качества и эффективности использования растительных ресурсов, что соответствует современным тенденциям в области фармакологии, нутрициологии и пищевой промышленности.

Целью данной работы является идентификация и количествен-

ное определение антоцианов в плодах *Aronia melanocarpa*. Объектом исследования являлись замороженные плоды аронии черноплодной сорта «Надзея», сорта «Вениса» и дикорастущих растений, культивируемые в центральной агроклиматической зоне Республики Беларусь (Минская область). На первом этапе с помощью метода ортогонального центрально-композиционного планирования были установлены оптимальные параметры экстракции антоцианов из плодов аронии черноплодной: экстрагент – 80 %-ный этиловый спирт, отношение массы сырья к объему экстрагента – 1 : 40, температура – 47–54 °С, продолжительность процесса экстракции 78–84 мин [2]. Определение суммарного содержания антоцианов в экстрактах проводили методом рН-дифференциальной спектрофотометрии, адаптированного под образцы плодов аронии черноплодной [3]. Для первичного скрининга спектра антоцианов в плодах аронии черноплодной подбирали условия ТСХ разделения изучаемых биологически активных веществ. В качестве подвижной фазы для определения качественного состава использовали две системы растворителей. Подвижная фаза №1: этилацетат : ледяная уксусная кислота : муравьиная кислота : вода (100 : 10 : 10 : 26). Подвижная фаза №2: бутанол : муравьиная кислота : вода (65 : 19 : 16). На пластину наносили экстракт антоцианов из плодов аронии черноплодной в объемы 5-7 мкл. Пластины проявляли при дневном свете.

При использовании подвижной фазы № 1 наблюдалось хорошее разделение антоцианов, при этом наблюдали четкие три пятна, характерные производным исследуемых соединений. Рассчитаны значения R_f для индивидуальных антоцианов экстракта плодов аронии черноплодной: $R_{f1} = 0,16$; $R_{f2} = 0,27$; $R_{f3} = 0,34$. Результаты качественного анализа при использовании подвижной фазы №2: бутанол : муравьиная кислота : вода (65 : 19 : 16) методом ТСХ отличались от полученных в предыдущем эксперименте. На пластине детектировались две размытые полосы с нечеткими контурами. В связи с этим, был сделан вывод, что для качественного определения антоцианов аронии черноплодной рекомендуется использовать подвижную фазу этилацетат : ледяная уксусная кислота : муравьиная кислота : вода (100 : 10 : 10 : 26). Для контроля качества растительного сырья, содержащего антоцианы, существуют различные методы анализа, наиболее универсальным из которых является метод ВЭЖХ-МС. Данный метод позволяет за минимально короткое время достоверно определить качественный и количественный состав БАВ. На следующем этапе разработали методику хромато-масс-спектрометрического разделения антоцианов аронии черноплодной. На рисунке представлена хроматограмма экстракта аронии черноплодной сорта «Вениса».

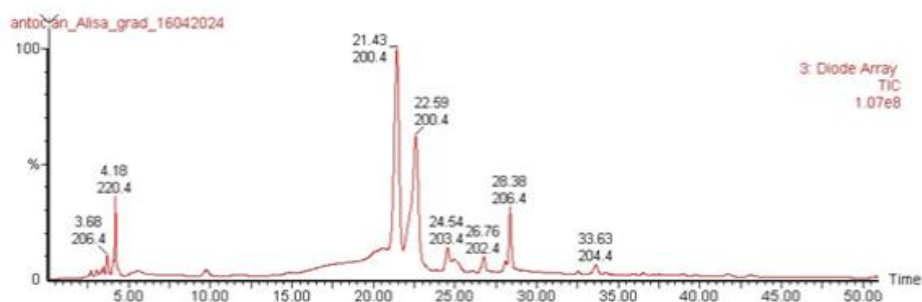


Рисунок 1 – Хроматограмма экстракта аронии черноплодной сорта «Вениса»

Идентификацию индивидуальных соединений проводили на основании масс- и электронных спектров, полученных с помощью жидкостного хромото-масс-спектрометра «Waters». По результатам проанализированных экстрактов двух сортов аронии черноплодной, установлено, что в экстракте сорта «Вениса» содержатся цианидин-3-галактозид, цианидин-3-О-арабинозид и цианидин. В экстракте сорта «Надзеля» идентифицированы цианидин-3-арабинозид и цианидин. В плодах дикорастущей аронии черноплодной обнаружены все перечисленные антоцианы.

В результате проведенных исследований подобрана подвижная фаза для качественного анализа антоцианов аронии черноплодной методом ТСХ. С помощью метода в составе экстрактов изучаемых сортов хромото-масс-спектрометрии идентифицированы цианидин-3-галактозид, цианидин-3-О-арабинозид и цианидин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Composition and antioxidant activity of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* extracted using an ultrasonic-microwave-assisted natural deep eutectic solvent extraction method / S. Lin [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2022. – Vol. 89.

2. Условия экстракции антоцианов плодов аронии черноплодной (*Aronia melanocarpa*) / Е.В. Дегис [и др.] // «Технология органических веществ» : материалы 87-ой науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с междунар. участием) – Минск : БГТУ, 2024. – С. 279–283.

3. Продукция соковая. Методы определения антоцианов. ГОСТ 32709–2014. – Введ. 01.01.16. – Москва: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии, 2014. – 20 с.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РЕГИОНА СБОРА НА МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПУПАВКИ БЛАГОРОДНОЙ

Лекарственные растения и производимые на их основе фитопрепараты с давних времен применяются для лечения и профилактики различных заболеваний. Использование препаратов на основе лекарственного растительного сырья способствует поступлению в организм человека целого ряда биологически активных веществ, в том числе макро- и микроэлементов, которые оказывают многофакторное влияние на организм человека. Макроэлементы (такие как калий, кальций, магний) и микроэлементы (железо, цинк, медь, селен и др.) являются важными компонентами метаболических процессов как в растениях, так и в организме человека. Их наличие и концентрация в лекарственных растениях могут существенно влиять на фармакологическую активность и безопасность применения.

Целью данного исследования является анализ содержания макро- и микроэлементов в пупавке благородной, культивируемой в Минской и Брестской областях.

Оценку макро- и микроэлементного состава пупавки благородной проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Предварительно получали золу исследуемого лекарственного растения. Результаты представлены в таблице.

Таблица – Содержание макро- и микроэлементов в сырье пупавки благородной, масс. %

Наименование элемента	Содержание, масс. %	
	Минская область	Брестская область
Натрий	—	4,86
Магний	12,92	8,23
Алюминий	1,18	1,38
Кремний	3,26	3,72
Фосфор	5,03	5,70
Сера	1,96	0,62
Хлор	4,19	1,88
Калий	28,90	28,36
Кальций	8,91	11,98
Железо	0,31	0,27
Медь	0,58	0,65
Цинк	0,30	0,56

Доминирующее содержание в спектре макроэлементов отмечено у калия, кальция и магния. Среди микроэлементов ведущую роль занимает кремний. Исходя из литературных данных известно, что кремний принимает участие в строении отдельных органов и регуляции жизненно важных функций организма [1]. Железо участвует в процессах кроветворения, создании гемоглобина. При его дефиците в организме развиваются болезни крови [2]. Цинк оказывает влияние на обмен углеводов, белков, жиров и функционирование многих внутренних органов [3, 4]. Медь играет важную роль в поддержании нормального состава крови, а также участвует в создании миелина – оболочки нервных волокон [2].

Микроэлементный состав растительного сырья незначительно варьируется в зависимости от региона произрастания, однако в макроэлементном составе наблюдаются более заметные различия. Так, в пупавке благородной, собранной в Брестской области, присутствует натрий, тогда как в образцах из Минской области этот элемент отсутствовал. Кроме того, отмечены различия в содержании магния, кальция, серы и хлора в зависимости от места сбора сырья.

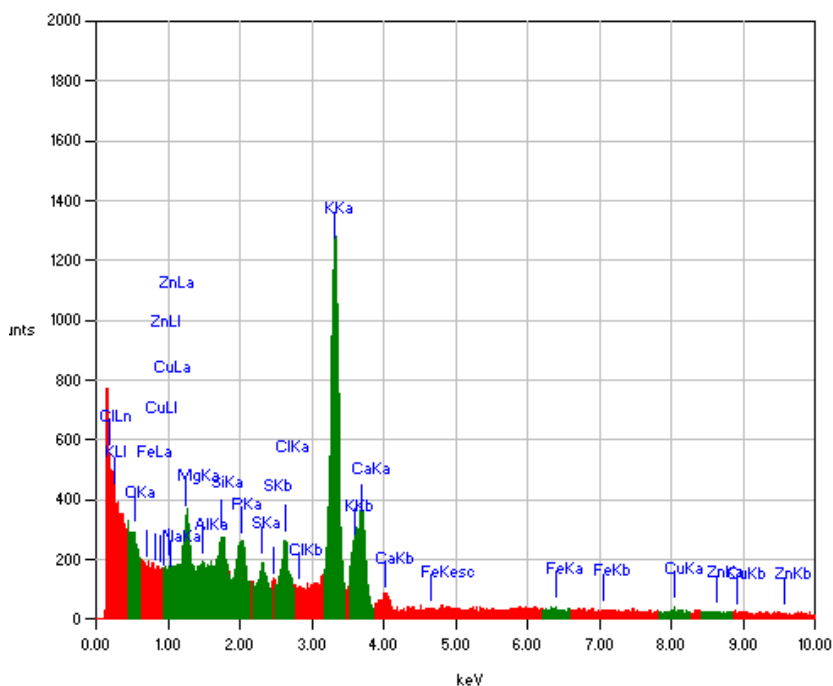


Рисунок 1 – Элементный состав в сырье пупавки благородной, собранной в Минской области

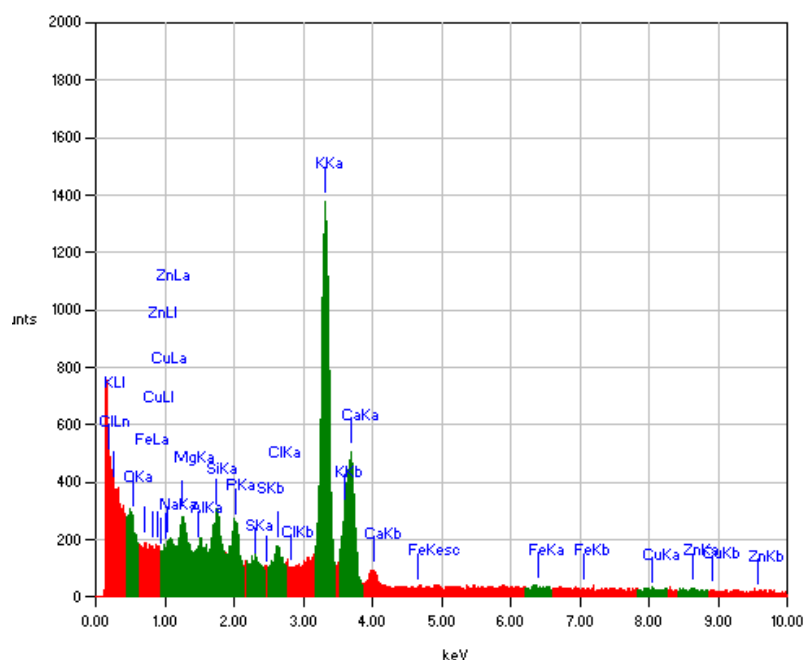


Рисунок 2 – Элементный состав в сырье пулавки благородной, собранной в Брестской области

Различия в химическом составе сырья, собранного в разных регионах, могут быть связаны с климатическими условиями, плодородием почв, метеорологическими особенностями вегетационного периода и количеством осадков.

Полученные данные могут быть использованы для разработки стандартов качества исследуемого растительного сырья и позволят оптимизировать выбор региона для культивирования сырья с большей терапевтической ценностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скрипникова И.А., Гурьев А.В. Микроэлементы в профилактике остеопороза: фокус на кремний // Остеопороз и остеопатии. 2014. Т.17 № 2. С.36–40.
2. Гоголан М. Как вылечить разные заболевания при помощи простых продуктов. М.:Астрель. 2012. 382 с.
3. Листов С.А., Петров Н.В., Арзамасцев А.П. О содержании тяжелых металлов в лекарственном растительном сырье // Фармация. 1990. № 2. С. 19–25.
4. Маслянная А.В. Сырье лекарственных растений – источник микроэлементов // Здоровье и образование в XXI веке. 2008. Т.10. № 1. С. 112–113.

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ТЕМНОГО СОРТОВОГО ПИВА С ПОНИЖЕННОЙ ГОРЕЧЬЮ ВО ВКУСЕ

В Узбекистане имеется высокая потребность в разработке новых видов сортового пива и увеличении ассортимента темного сортового пива. Поэтому перед технологией производства темного сортового пива стоят актуальные научно-технические задачи, решение которых позволит улучшить качественные показатели продукции. В этой связи, в совокупность проблем, требующих дальнейшего развития входят вопросы оптимизации рецептуры, условий варки пивного сусла и процесса брожения.

Известны способы производства темного сортового пива, включающие несоложенные материалы и двустепенчатое осахаривание затора [1], тем не менее, при этом недостает полноты вкуса и горечь пива повышена. Задачей исследования являлось создание способа приготовления темного сортового пива, позволяющего получить питкое пиво с мягким и полным вкусом, сливочным привкусом, кофейными нотками в послевкусии и пониженной горечью. Поставленная задача решалась тем, что в способе приготовления пива использовали несоложенные зерновые материалы и осахаривание производили одноступенчатым способом.

В работе были использованы в качестве несоложенных материалов (15%) - овес, ячмень и пшеница, в качестве соложенных материалов (75%) - светлый и темный (шоколадный) ячменные солоды. Осахаривание затора проводили одноварочным способом: нагревали до температуры 56°C и выдерживали 60 минут, далее повышали температуру до 62°C и выдерживали 45 минут, дальнейшем повышали температуру до 70°C и выдерживали 45 минут, и на заключительной стадии, повышали температуру до 75°C и выдерживали в течение 15 минут [2]. В работе был использован штамм дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*, который устойчив к меланоидинам. Первую ступень брожения проводили классическим способом путем сбраживания пивного сусла (12%) при 20 °C до остаточных сахаров 6%, вторую ступень брожения - при постепенном уменьшении температуры брожения до 2°C. Физико-химические показатели пива определяли по ГОСТам [3-9].

Дегустационные показатели пива представлены в табл.1. Как

видно из таблицы полученное пиво получилось питким с мягким и полным вкусом, сливочным привкусом, кофейными нотками в послевкусии и пониженной горечью.

По физико-химическим показателям пиво отличалось высоким пенообразованием и пеностойкостью (табл.2). Использование в качестве несоложенных материалов (15%) – овса, ячменя и пшеницы в соотношении 2:2:1 придало пиву питкость, мягкий и полный вкус, сливочный привкус, кофейные нотки. Содержание углеводов и объемная доля спирта составили 5,9 г в 100 мл пива и 5,6 об.% соответственно.

Таблица 1 – Дегустационные показатели пива

Критерии оценки	Показатели
Букет	Сложный, карамельный, рождественский пирог (корица), жаренная пшеница
Цвет	Темно-янтарный с рыжим оттенком, прозрачный, типичный
Вкус	Типичный, полный, горечь средняя, сливочный привкус, приятное послевкусие (кофейные нотки)
Гармоничность	Гармоничное

Таблица 2 – Физико-химические показатели пива

Наименование	Массовая доля CO ₂ , %, не менее	Пенообразование: высота пены, мм, не менее;	Пеностойкость, мин, не менее	Углеводы, г в 100 г пива, не более	Объемная доля спирта, %, не менее	Кислотность, к.ед.	Цвет, п.ед
Норма для темного пива, Oz'DSt 230:2012	0,33	30	2	7,2	5,2	2,7-4,3	1,6-3,5
Темное сортовой пиво	0,4	80	4	5,9	5,6	4,0	3,0

Применение же в качестве несоложенного материала только овса придало пиву очень мягкий вкус, но он был недостаточно полным. Исключение зерновых несоложенных материалов придало пиву привкус горечи и сушло характеризовалось низкой степенью сбраживания и содержание алкоголя снижалось до 4,3 об.%. При завышен-

ном количестве темного солода и исходном соотношении светлого и темного ячменного солода 0,35:0,50, полученное пиво имело интенсивную окраску, завышенную цветность, высокую горечь, выраженный вкус и аромат темного солода и содержание алкоголя составляло также 4,3 об. %.

Таким образом, при приготовлении затора, используя в качестве соложенных материалов (75%) - светлый и темный (шоколадный) ячменные солоды, в качестве несоложенных материалов (15%) – овес, ячмень и пшеницу в соотношении 2:2:1 и сбраживании сусла штаммом дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* можно получить питкое темное сортовое пиво с мягкий и полный вкусом, сливочно-кофейными привкусом.

Предлагаемая технология открывает возможность улучшить дегустационные показатели сброженных материалов в производства пива, а также оптимизировать процессы брожения и решить проблемы «недобродов». Полученные результаты могут также найти своё применение в пищевой промышленности для совершенствования технология получения сброженных материалов для производства темного сортового пива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зорикова Т.М. Патент России RU 2100429, C12C7/04, C12C11/00.
2. Мирзарахметова Д.Т. Патент РУз IAP 06041, 2019.
3. ГОСТ ISO 2448-2013. Продукты переработки фруктов и овощей. Определение содержания этанола.
4. ГОСТ 51174-98. Пиво. Общие технические условия.
5. ГОСТ 12788-87. Пиво. Методы определения кислотности.
6. ГОСТ 12789-87. Пиво. Методы определения цвета.
7. ГОСТ 30060-93 Пиво. Методы определения органолептических показателей и объема продукции.
8. ГОСТ 51154-98 Пиво. Методы определения двуокси углерода и стойкости.
9. ГОСТ 12787-81 Пиво. Методы определения спирта, действительного экстракта и расчет сухих веществ в начальном сусле.

С. Д. Тангирова, магистрант,
Ш. З. Муродова, студ.,
Д. Т. Мирзарахметова, д-р тех.наук, проф.
(KIUT, г.Ташкент)

АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ ФЛАВОНОИДОВ ЗВЕРБОЯ ПРОДЫРЯВЛЕННОГО, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ УЗБЕКИСТАНА

Высокий уровень ультрафиолетового облучения в Узбекистане дает возможность растениям накапливать высокое содержание флавоноидов и определяет их высокий потенциал для фармацевтической промышленности. Поэтому, с точки зрения сырьевой базы для разработки фитопрепаратов, наиболее предпочтительными являются лекарственные растения, выращенные в странах с сухим и жарким климатом. В растениях фенольные соединения, представляющие собой один из наиболее распространенных и многочисленных классов БАВ, содержатся в свободном состоянии или в виде гликозидов. Их количество варьируется от десятых долей до 30 % и выше (дубильные вещества). Именно эта группа биологически активных веществ или отдельные ее представители обладают разнообразными фармакологическими свойствами, что используется на практике при разработке лекарственных средств [1].

Выявлено, что спектр БАВ в лекарственных растениях может включать десятки и сотни компонентов. Качественный состав и количество этих соединений зависят от условий произрастания растений, фазы развития, времени сбора, способа сушки, времени и способа хранения и других факторов [2, 3]. Накопление вторичных метаболитов растениями зависит от таких факторов, как температура, освещенность, продолжительность дня и ночи, период вегетации, влажность, количество питательных веществ и микроэлементов и т. д.

Целью настоящей работы явилось изучение антимикробной активности звербоя продырявленного (*Hypêricum perforátum*), собранного в Угам-Чаткальском государственном биосферном резервате, Узбекистан.

Для выделения флавоноидов из растений навеску сухого растительного сырья массой 0,1 г измельчали с добавлением 10 мл 70%-ного этилового спирта в фарфоровой ступке. Экстракцию проводили в течение 1 часа. Затем спиртовое извлечение количественно переносили в центрифужную пробирку и центрифугировали 5000 об/мин в течение 10 мин. Определение суммарного содержания флавоноидов

проводили методом Фолина-Чокальтеу в модификации Синглетона и Росси, который основан на реакции фенолов с реактивом Фолина-Чокальтеу [4–5].

Антимикробную активность определяли методом луночно-диффузионного агара [6]. В ходе эксперимента метод был немного изменен. Грамположительные бактерии включают: *Staphylococcus aureus* 91 и *Bacillus subtilis* 5; грамотрицательные бактерии: *Pseudomonas aeruginosa* 225 и *Escherichia coli* 221. Все бактериальные суспензии были получены с титром $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл в соответствии со стандартом McFarland.

Бактериальные суспензии разливали по 0,5 мл, высевали на поверхность мясо-пептонного агара (ГПА) в чашках Петри и инкубировали в течение 15 минут. Экстракты разбавляли ДМСО до концентрации 50 мг/мл. Затем по 100 мкл образцов помещали в лунки (лунки), сформированные в чашке Петри. После инкубации чашек Петри при 37°C в течение 24 часов (рис.1, табл. 1) измеряли площадь ингибирования.



Рисунок 1 – Площадь ингибирования микроорганизмов

Таблица – Противомикробная активность

Образцы	Тест микроорганизмов				
	<i>Bacillus subtilis</i> -5	<i>Escherichia coli</i> -221	<i>Staphylococcus aureus</i> -91	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> -225	<i>Candida albicans</i> -247
<i>Hypericum perforatum</i>	14	-	-	-	18

Этанольные фракции зверобоя продырявленного проявляли противомикробную активность по отношению *Bacillus subtilis* (14 мм) и *Candida albicans* (18 мм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Леонтьев В.Н., Игнатовец О.С., Феськова Е.В., Страх Я.Л., Мирзарахметова Д.Т. Сравнительный анализ флавоноидов лекарственных растений, произрастающих в различных геоклиматических

зонах // Материалы Международ. науч. конф., посвящ. 86-летию Центрального ботанического сада НАН Беларуси. Минск, – 2022. – С. 268–271.

2. Биологически активные вещества пряно-ароматических и лекарственных растений коллекции Никитского ботанического сада / А.Е. Палий [и др.] // Сб. науч. тр. / Гос. Никит. ботан. сад. – Ялта, 2014. – Т. 139. – С. 107–115.

3. Evaluation of antimicrobial activities of commercial herb and spice extracts against selected food-borne bacteria / A. M. Witkowska [et al.] // J. of Food Research. – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 37–54.

4. Matei A.O. Analysis of Phenolic Compounds in Some Medicinal Herbs by LC–MS / A.O. Matei, F. Gatea, G.L. Radu // Journal of Chromatographic Science. – 2015. – Vol. 53, – Issue 7. – P. 1147–1154.

5. Singleton V.L. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin–ciocalteu reagent / V.L. Singleton, R. Orthofer, L.R. Rosa M. // Methods in Enzymology – 1999. – Vol. 299. – P. 152–178.

6. Мирзарахметова Д., Турадбекова А., Рахматуллаева Р., Джуманиязова Г., Пулатходжаева З., Муродова Ш., Мирзаулукова М. // Биоудобрения нового поколения - стимуляторы роста и развития лекарственных растений. Материалы международной конференции «Современные тенденции развития биологической и химической технологий. Ташкент, – 2023. – С. 98.

Авторы благодарят Министерство инновационного развития РУз за предоставление финансовой поддержки для выполнения научного проекта ИЛ-432105800 «Разработка ранозаживляющего средства на основе комплекса флавоноидов растений, произрастающих в Республике Узбекистан»

УДК 663.126; 577.154.21

К. В. Ерошкина, магистрант,
Д. Т. Мирзарахметова, проф., д-р техн. наук
(ТМУК, г. Ташкент, Узбекистан)

ПРОТЕАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНОГО ФЕРМЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ БАКТЕРИЙ РОДА *VACILLUS*

Бактерии рода *Bacillus* широко известны своей способностью продуцировать протеолитические ферменты, которые находят применение в пищевой, фармацевтической и текстильной промышленности [1]. Изучение протеазной активности комплексных ферментов, полученных из этих микроорганизмов, позволяет оптимизировать процес-

сы гидролиза белков и повысить эффективность производства [2]. Целью исследования было изучение физико-химических свойств протеазы *Bacillus sp.*, используя в качестве субстрата азо-казеин.

Определение протеазной активности фермента проводили с использованием азоказеина в качестве субстрата. Количество белка измеряли по методу Лоури [3]. При исследовании pH-оптимума исследуемой протеазы в качестве субстрата использовали 2% раствор азоказеина в фосфатном буфере в диапазоне pH от 5,0 до 8,5. Данные представлены на рис. 1. Оптимальный pH: протеазная активность была максимальной при pH 7,0.

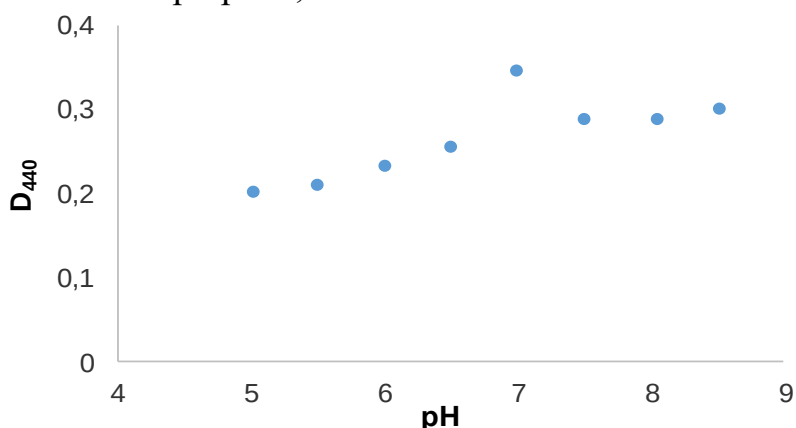


Рисунок 1 – Зависимость активности фермента от pH

Стабильность фермента определяли при 40 °С при pH 7,0 в течение 60 минут (рис. 2). Было обнаружено, что фермент теряет 20% активности через 40 минут. Было также обнаружено, что в интервале концентраций фермента от 0 до 25 мг/мл зависимость начальной скорости гидролиза азоказеина от концентрации фермента $V_0 = f([E])$ она линейную зависимость (рис. 2).

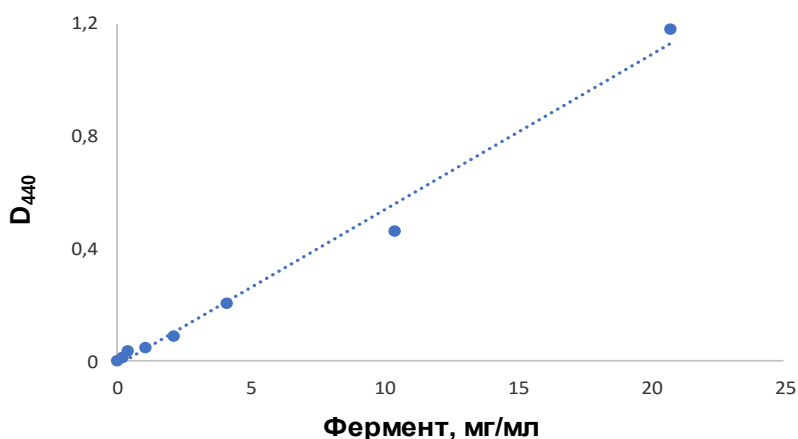


Рисунок 2 – Зависимость активности фермента от исходной концентрации фермента в среде

Стабильность фермента: фермент сохранял активность при хранении при 40°C в течение 30 минут, а через 40 минут он терял 20% своей активности (рис. 3).

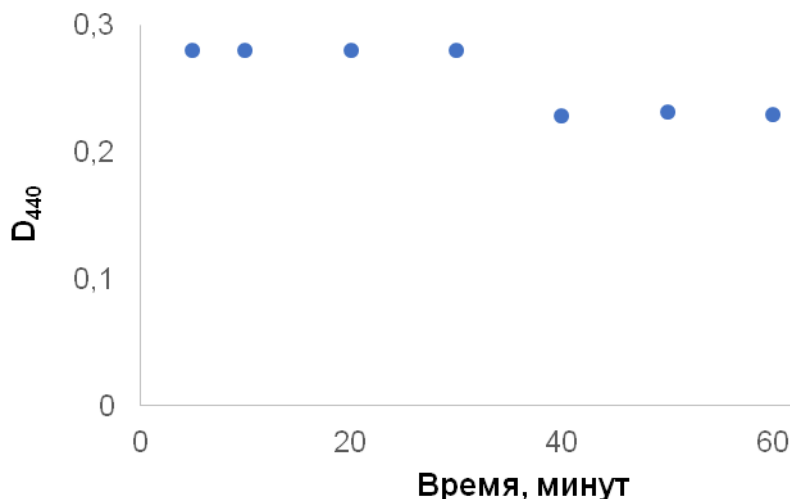


Рисунок 3 – Стабильность фермента

За скоростью реакции гидролиза субстрата следили по гидролизу азоказеина в реакционной смеси. Данные эксперимента показывают, что оптимальным временем гидролиза является 40 минут (рис. 4).

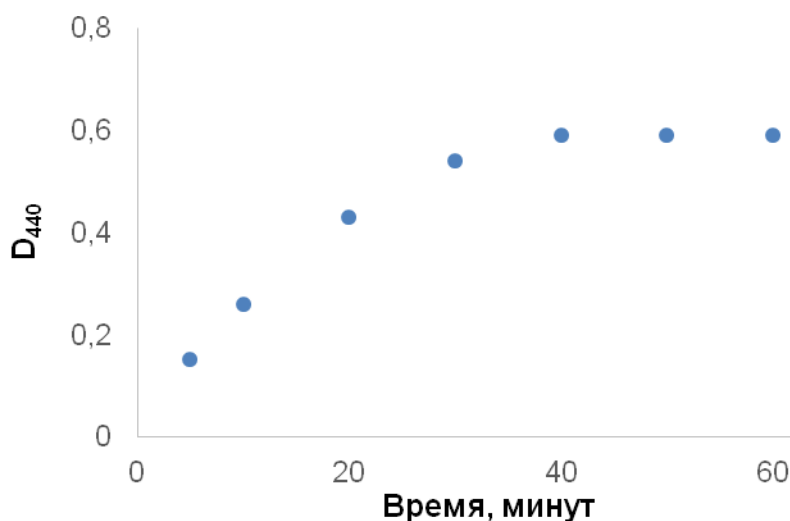


Рисунок 4 – Влияние времени гидролиза на активность фермента

Таким образом, выявлены физико-химические и кинетические параметры гидролитической функции протеазы: pH-оптимум 7,0, стабильность - 30 минут. Также было установлено, что ферментативный гидролиз субстрата зависит от ряда факторов, в частности, от концен-

трации фермента, от концентрации субстрата, а также и от времени выдерживания фермента с субстратом.

Комплексный фермент, полученный из *Bacillus subtilis*, демонстрирует высокую протеазную активность в нейтральной среде и при умеренных температурах. Данные свойства делают его перспективным для применения в биотехнологических процессах, таких как получение биологически активных пептидов и очистка сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anwar, A., & Saleemuddin, M. Alkaline Proteases: A Review. *Bioresource Technology*. 1998. – V.64 (3). – P.175–183.
2. Gupta, R., et al. Bacterial Alkaline Proteases: Molecular Approaches and Industrial Applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2002. – V.59(1). – P. 15–32.
3. Lowry O., Rosenbryl N., Farr A. Protein measurement with the folin phenol reagent // *J. Biol. Chem.* 1954. – V.193. – P.265–275.

УДК 676.024.7:544.77

Н. В. Черная, д-р техн. наук, проф.; Т. В. Чернышева, ст. науч. сотр.;
С. А. Гордейко, канд. техн. наук, доц.; С. А. Дашкевич, магистрант;
М. Г. Кривоблоцкая, стажер мл. науч. сотр.;
О. А. Мисюров, соискатель
(БГТУ, г. Минск)

КАЧЕСТВО БУМАГИ И КАРТОНА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗРАБОТАННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ И ИМПОРТНЫХ АНАЛОГОВ

В Республике Беларусь и за рубежом выпускают широкий ассортимент клееных видов бумаги и картона [1], отличающихся качеством и областью применения. Для их получения используют первичные (различные виды небеленой и беленой целлюлозы из хвойных и лиственных пород древесины) и вторичные (разнообразные марки макулатуры белой и сборной) волокнистые полуфабрикаты.

В настоящее время на целлюлозно-бумажных предприятиях Республики Беларусь широко используют импортные синтетические эмульсии (разнообразные товарные продукты (далее – эмульсии АКД), полученные на основе димеров алкилкетенов) и в меньшей степени канифольные продукты, представляющие собой модифицированные смоляные кислоты талловой и живичной канифолей. Модифицирующими веществами являются моноэтилцеллозольвмалеинат и

малеиновый ангидрид, что обеспечивает получение товарных продуктов марок ТМ и ЖМ соответственно. Канифольные эмульсии, полученные на основе товарных продуктов марок ТМ и ЖМ, применяют для проклейки волокнистых суспензий в кислой среде (рН 4,8–5,2), а эмульсии АКД – в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах. Процесс канифольной проклейки протекает в режиме гомокоагуляции [2–4], а эффективность применения эмульсии АКД зависит от характера протекающих химических реакций.

Разработанные модифицированные канифольные продукты (МКП) содержат в структуре смоляных кислот новое вещество в виде моноэфира малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции C_{10} – C_{18} [5, 6]. Созданию новых видов нейтральных и высокосмоляных МКП способствовало исследование, проведенное по ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (подпрограмма «Лесохимия-2») (2021–2025 гг.) по заданию 4.1 (НИР 2/2) по ГБ 21-118 «Физико-химические закономерности получения новых нейтральных и высокосмоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» в рамках НИР «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влагопрочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности».

Результатом проведенного исследования по ГБ 21-118 является создание новых видов нейтральных и высокосмоляных МКП [5, 6], предназначенных для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) не только в кислой среде (рН 4,8–5,2), но и нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

Отсутствие в научной и технической литературе информации о качестве клееных видов бумаги и картона при использовании разработанных модифицированных канифольных продуктов и импортных аналогов обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

Цель работы – исследование влияния разработанных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов и импортных аналогов ТМ, ЖМ и АКД на гидрофобность, прочность и влагопрочность образцов бумаги и картона.

Объектами исследования являлись образцы бумажных масс, отличающиеся составом за счет использования разработанных модифи-

цированных канифольных продуктов (МКП – нейтральных и высокосмоляных) и импортных аналогов (ТМ, ЖМ и АКД), и полученные с их использованием образцы бумаги и картона.

Предметом исследования являлся процесс проклейки бумажных масс, протекающий в двух противоположных режимах (гомокоагуляции и гетероадагуляции), при использовании разработанных проклеивающих веществ и импортных аналогов, отличающихся структурой частиц дисперсной фазы и физико-химическими свойствами и влияющих на качество бумаги и картона.

Качество образцов бумаги (картона) характеризовали комплексом показателей [1], среди которых основными являются гидрофобность, прочность и влагопрочность. Эти показатели являются конкурирующими. Поэтому для их достижения необходимо использовать функциональные и процессные химические вещества. К функциональным химическим веществам относились проклеивающие эмульсии (синтетические и канифольные). Процессным веществом являлся электролит. Упрочняющие и влагопрочные добавки не использовали.

Гидрофобность образцов бумаги и картона характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании ВОС, г/м², и степенью проклейки по штриховому методу СП, мм, а их прочность оценивали по значениям разрушающего усилия в сухом состоянии $P_{\text{сух}}$, Н, и разрывной длины РД, м. Влагопрочность исследуемых образцов бумаги и картона В, %, рассчитывали по формуле $V = (P_{\text{вл}}/P_{\text{сух}}) \cdot 100, \%$, где $P_{\text{вл}}$ – разрушающее усилие во влажном состоянии, Н.

Образцы бумаги (элементарные слои картона) имели массу одного метра квадратного 80 г/м². Их изготавливали из 1 %-ных волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных), размолотых в лабораторном ролле до степени помола 40 °ШР. Исследуемые проклеивающие эмульсии имели одинаковую концентрацию ($C = 1 \%$); их содержание в бумажных массах было одинаковым и составляло 1,0 % от абсолютно сухого волокна (а. с. в.). Содержание электролита составляло 3,0 % от а. с. в. при использовании импортных аналогов ТМ и ЖМ, а при применении разработанных нейтральных и высокосмоляных МКП – 2,0 и 1,5 % от а. с. в. соответственно. При использовании эмульсии АКД электролит не использовали.

Результаты исследования для проклеенных целлюлозных суспензий и полученных на их основе образцов бумаги (элементарных слоев картона) представлены в таблице.

Таблица – Влияние вида проклеивающего вещества на качество образцов бумаги (элементарных слоев картона)

Вид проклеивающего вещества	Качество образцов бумаги					
	ВОС, г/м ²	СП, мм	Р _{сух} , Н	РД, м	Р _{вл} , Н	В, %
Нейтральный МКП	23	2,2	81,6	6800	8,5	10,4
Высокосмоляной МКП	21	2,4	83,4	6950	10,3	12,3
ТМ (нейтральный)	35	1,8	62,4	5200	4,2	6,8
ЖМ (нейтральный)	30	2,0	60,0	5000	4,3	7,2
AKD (высокосмоляной)	25	2,2	79,2	6600	6,6	8,3

Из таблицы видно, что использование разработанных МКП (нейтрального и высокосмоляного) в целлюлозных суспензиях вместо импортных ТМ, ЖМ и АКД позволяет улучшить качество образцов бумаги и элементарных слоев картона следующим образом:

- гидрофобность повышается на 16–22 %, о чем свидетельствует снижение впитываемости при одностороннем смачивании ВОС от 25–35 до 21–23 г/м² (на 16–35 %) и одновременное повышение степени проклейки по штриховому методу СП от 1,8–2,2 до 2,2–2,4 мм (на 10–22 %);

- прочность увеличивается на 5–36 %, поскольку возрастает разрушающее усилие в сухом состоянии Р_{сух} от 60,0–79,2 до 81,6–83,4 Н (на 5–36 %) и повышается разрывная длина РД от 5000–6600 до 6800–6950 м (на 5–36 %);

- влагопрочность возрастает на 48–53 %, о чем свидетельствуют повышение разрушающего усилия во влажном состоянии Р_{вл} от 4,2–6,6 до 8,5–10,3 Н и, следовательно, увеличение В от 6,8–8,3 до 10,4–12,3 %.

Аналогичные данные получены при проклейке макулатурных суспензий; отличие состоит в улучшении качества образцов бумаги и картона на 20–35 % при замене вторичного волокнистого полуфабриката (макулатуры) на первичный (целлюлозу).

Результаты исследования, полученные нами при использовании импортных аналогов (канифольных продуктов марок ТМ, ЖМ и синтетической эмульсии АКД), не противоречат имеющимся литературным данным ведущих зарубежных ученых, а, наоборот, дополняют их следующим образом.

Во-первых, импортные канифольные продукты ТМ и ЖМ, полученные на основе талловой и живичной канифолей соответственно, относятся к группе нейтральных проклеивающих веществ, поскольку содержат натриевую форму карбоксильных групп –COONa. Применение ТМ и ЖМ в технологии бумаги и картона основано на дозировании

нии в волокнистые суспензии сначала конкретного вида приготовленной 2–5 %-ной канифольной эмульсии (КЭ), а затем – раствора электролита. При этом соотношение МКП : электролит составляет 1 : 3 и 1 : 4 для целлюлозных и макулатурных суспензий соответственно. Проклеенная волокнистая суспензия имеет рН 4,8–5,2. Повышенное содержание МКП и электролита в бумажных массах приводит к увеличению себестоимости выпускаемой продукции, а высокая кислотность дисперсных систем сопровождается усилением коррозии используемого оборудования и трубопроводов. Процесс проклейки бумаги и картона завершается при температуре 110–120 °С, когда обеспечивается плавление и спекание проклеивающих комплексов и на поверхности волокон формируется гидрофобная пленка. Одним из основных недостатков применения импортных нейтральных ТМ и ЖМ является то, что процесс канифольной проклейки протекает в режиме гомокоагуляции [2–4]; поэтому гидрофобная пленка является неоднородной, что снижает эффективность такой канифольной проклейки.

Во-вторых, импортная синтетическая эмульсия АКД является эффективной при использовании целлюлозных волокон, имеющих отрицательный электрокинетический потенциал благодаря наличию «раскрытых» гидроксильных групп. Эффективность применения эмульсии АКД заметно снижается при использовании макулатурных волокон (они являются электронеутральными), поверхность которых, как правило, «заблокирована» ранее введенными химическими веществами. Поэтому эмульсия АКД оказывает избирательное действие на вид волокнистого полуфабриката. Одной из основных причин является необходимость обеспечения химического взаимодействия молекул эмульсии АКД с гидроксильными группами волокон. Такое взаимодействие усиливается при увеличении количества «раскрытых» гидроксильных групп и повышении температуры от 110–120 до 130–135 °С. Этот положительный эффект проявляется при использовании только целлюлозных волокон. Образовавшийся бета-кетозфир обладает гидрофобностью. Поэтому бумага и картон, структура которых сформирована из таких гидрофобных волокон, обладают определенной степенью проклейки. При этом снижение прочности и влагонепрочности бумаги и картона компенсируют, как правило, дополнительным использованием упрочняющих и влагопрочных добавок.

Следует отметить, что особенностью применения КЭ является необходимость образования положительно заряженных проклеивающих комплексов. Это достигается введением в дисперсную систему (содержит волокна, частицы дисперсной фазы КЭ и воду) необходимого количества раствора электролита (например, сульфата алюминия). Присутствующие в растворе электролита положительно заря-

женные формы гидроксосоединений алюминия ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$) участвуют в коллоидно-химических взаимодействиях с отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы КЭ. Электролит является процессным химическим веществом. Он способствует формированию структуры проклеивающих комплексов [2–4], отличающихся дисперсностью и электрокинетическим потенциалом, а также характером распределения и прочностью их фиксации на поверхности волокон. Поэтому процесс проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) протекает в двух противоположных режимах – гомокоагуляции или гетероадагуляции.

Разработанные МКП, полученные на основе талловой канифоли и содержащие смоляные кислоты, модифицированные новым соединением (моноэфирами малеинового ангидрида и высших жирных спиртов фракции $\text{C}_{10}\text{--C}_{18}$), по сравнению с импортными аналогами (на канифольной основе (ТМ и ЖМ) и синтетическими на основе димеров алкилкетенов (АКД)) имеют следующие достоинства:

- являются универсальными, поскольку оказывают высокое гидрофобизирующее действие как на целлюлозные суспензии, так и на макулатурные;
- позволяют управлять значениями pH проклеенных суспензий;
- обеспечивают смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

Таким образом, использование разработанных модифицированных канифольных продуктов позволяет улучшить качество бумаги и картона по сравнению с импортными аналогами ТМ, ЖМ и АКД. Об этом свидетельствуют повышение гидрофобности бумаги (картона) на 16–22 %, увеличение их прочности и влагопрочности на 5–36 и 48–53 % соответственно. Достоинствами МКП являются их универсальность и позволяют управлять значениями pH проклеенной бумажной массы, а также обеспечивают смещение процесса проклейки из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов С. Н. Технология целлюлозно-бумажного производства. в 3 т; в Т. II. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб: Политехника, 2006. 499 с.

2. Особенности структуры и свойства проклеивающих комплексов при гидрофобизации бумаги и картона нейтральными и

высокосмоляными канифольными эмульсиями / Черная Н. В. [и др.] // Труды БГТУ. 2022. № 2. С. 79–93.

3. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц / Черная Н. В. [и др.] // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.

4. Повышение эффективности проклейки волокнистых суспензий в нейтральной и слабощелочной средах / Черная Н. В. [и др.] // Труды БГТУ. 2023. № 1. С. 36–64.

5. Влияние разработанных нейтральных и высокосмоляных модифицированных канифольных продуктов на гидрофобность и прочность бумаги и картона / Черная Н. В. [и др.] // Технология органических веществ : материалы 88-ой науч.-технич. конф. ППС, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 29 января – 16 февраля 2024 г. [Электронный ресурс] БГТУ / отв. за издание И. В. Войтов; Минск : БГТУ, 2024. – С. 287–293.

6. Влияние разработанных новых видов модифицированных канифольных продуктов на свойства клееных видов бумаги и картона при проклейке волокнистых суспензий в кислой, нейтральной и слабощелочной средах / Черная Н. В. [и др.] // материалы 67-ой Междунар. науч. конф. Астраханского гос. технич. ун-та, Астрахань, 29–31 мая 2023 г. – Астрахань : АГТУ, 2023. С. 1127–1133.

УДК 676.024.7-048.25:676.2

Н. В. Черная, д-р техн. наук, проф., Т. В. Чернышева, ст. науч. сотр.
С. А. Гордейко, канд. техн. наук, доц., С. А. Дашкевич, магистрант,
М. Г. Кривоблоцкая, стажер мл. науч. сотр.,
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ВИДА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАНИФОЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТА НА КАЧЕСТВО БУМАГИ

Исследование проводили в рамках ГБ 21-118 (НИР 2/2) «Физико-химические закономерности получения новых нейтральных и высокосмоляных видов модифицированной канифоли с улучшенными гидрофобизирующими свойствами и разработка практических рекомендаций их применения на целлюлозно-бумажных предприятиях по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям» по заданию 4.1 «Создание и анализ новых продуктов на основе производных смоляных кислот с упрочняющими, гидрофобизирующими и влаго-

прочными свойствами для целлюлозно-бумажной и деревообрабатывающей промышленности» (ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», подпрограмма «Лесохимия-2», 2021–2025 гг.)

Клееные виды бумаги (картона) относятся к массовым видам продукции. Их масштабное производство осуществляется в Республике Беларусь на целлюлозно-бумажных предприятиях концерна «Беллесбумпром» и за рубежом. Для их получения используют разнообразные волокнистые полуфабрикаты (первичные и вторичные) и различные виды химических веществ, предназначенные для придания бумаге и картону необходимого качества. Одним из основных требований, предъявляемых к качеству бумаги и картона, является достижение регламентируемых значений гидрофобности, прочности и влагопрочности [1, 2].

Протекающие процессы проклейки и упрочнения (в сухом и во влажном состояниях) являются конкурирующими. Поэтому важную роль играют, во-первых, правильный выбор химических веществ (в особенности проклеивающих и электролита) и, во-вторых, их содержание в бумажных массах [3–5].

Широкий ассортимент импортных химических веществ (функциональных и процессных), широко используемых в настоящее время на предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности в Республике Беларусь, диктует необходимость комплексного решения двух актуальных проблем – ресурсосбережения и импортозамещения.

На кафедре химической переработки древесины БГТУ проводятся исследования по получению новых видов модифицированных канифольных продуктов (МКП) и применению их для проклейки волокнистых суспензий (целлюлозных и макулатурных) в кислой (рН 4,8–5,2), нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах по ресурсосберегающим и импортозамещающим технологиям.

Разработанные МКП отличаются от импортного аналога ТМ структурой частиц дисперсной фазы и физико-химическими свойствами. Это достигается использованием новых модифицирующих веществ в виде моноэфиров и диэфиров малеинового ангидрида и высших жирных спиртов вместо моноэтилцеллозольмалеината.

Технология получения новых видов МКП основана на последовательном осуществлении стадий этерификации (получение моноэфиров или диэфиров), модифицирования смоляных кислот талловой канифоли, нейтрализации (полной или частичной) и стабилизации частиц дисперсной фазы.

Однако отсутствие информации о влиянии вида канифольных продуктов (разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных) и импортного аналога ТМ) и электролита на качество бумаги и картона обуславливает актуальность настоящего исследования с научной и практической точек зрения.

Цель исследования – изучение влияния разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных) и электролита на гидрофобность, прочность и влагопрочность образцов бумаги и картона.

Предмет исследования – процесс проклейки бумажных масс, протекающий в двух противоположных режимах (гомокоагуляции и гетероадагуляции), и его влияние на гидрофобность, прочность и влагопрочность бумаги и картона.

Объекты исследования – бумажные массы, отличающиеся составом и полученные на их основе образцы бумаги и картона.

Физико-химические свойства канифольных продуктов (разработанных МКП и импортного аналога ТМ) в зависимости от условий их получения представлены в таблице 1.

Таблица 1 Влияние условий получения модифицированных канифольных продуктов на их физико-химические свойства

№ образца	Условия получения канифольных продуктов					Физико-химические свойства МКП		
	X1	X2	X3	X4	X5	У1	У2	У3
Разработанные МКП								
МКП 1	Моно-эфир	15	Казеинат аммония	19	Ча-стич-ная	Высо-космо-ляной	53,8	40,5
МКП 2			Латекс	2	Полная		60,3	35,2
МКП 3			ПАВ	2		Нейтра-льный	55,4	13,8
МКП 4			Казеинат ам-мония + ПАВ	8 + 1	Ча-стич-ная	Высо-космо-ляной	52,3	36,6
МКП 5			Казеинат аммония	16			51,6	38,7
МКП 6	Диэфир	20	Казеинат аммония	16	Полная	Нейтра-льный	49,6	38,6
МКП 7				19			50,0	14,2
МКП 8			Казеинат ам-мония + латекс	8 + 1	Ча-стич-ная	Высо-космо-ляной	52,4	35,0
МКП 9			Казеинат ам-мония + ПАВ	8 + 1			51,7	32,3
Импортный аналог								
ТМ	Моно-этилцел-лозольв-малеинат	4	—	—	Полная	Нейтра-льный	70,1	8,0

В таблице 1 приняты следующие условные обозначения: X1 – вид модифицирующего вещества; X2 – массовая доля модифицирующего вещества, %; X3 – вид стабилизирующего вещества; X4 – массовая доля стабилизирующего вещества, %; X5 – степень нейтрализации; У1 – вид канифольного продукта; У2 – содержание сухих веществ, %; У3 – содержание свободных смоляных кислот, %.

Для стабилизации частиц дисперсной фазы в разработанных МКП (нейтральных и высокосмоляных) использовали следующие соединения: казеинат аммония по ТО РБ 00280198-01297, синтетический каучуковый латекс Sturofan 5590 F, Basf, Германия и поверхностно-активное вещество (лаурилсульфат натрия LSNa) (далее – ПАВ) по ГОСТ Р 5047293 (ISO 6121-88). Из табл. 1 видно, что условия получения модифицированных канифольных продуктов (МКП) влияют на их физико-химические свойства.

В табл. 2 представлены свойства образцов бумаги, изготовленных из целлюлозной суспензии, в зависимости от вида модифицированных канифольных продуктов и составов бумажных масс, отличающихся содержанием канифольных эмульсий (КЭ), приготовленных на основе МКП (нейтральных и высокосмоляных) и нейтрального аналога ТМ, и электролита (Э). Соотношение КЭ : Э составляло 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. Гидрофобность образцов бумаги и картона характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании ВОС, г/м², а их прочность оценивали по значениям разрушающего усилия в сухом состоянии Р_{сух}, Н, и разрывной длиной РД, м. Влагопрочность исследуемых образцов бумаги В, %, рассчитывали по формуле $V = (P_{вл}/P_{сух}) \cdot 100, \%$, где Р_{вл} – разрушающее усилие во влажном состоянии, Н.

Таблица 2 – Качество образцов бумаги в зависимости от вида канифольных продуктов (разработанных МКП и импортного аналога ТМ) и состава бумажных масс

Номер образца	Условия получения образцов бумаги		Образование проклеивающих комплексов	Свойства образцов бумаги				
	Содержание КЭ, % от а. с. в.	Соотношение КЭ : электролит	Объем осадка, см ³	ВОС, г/м ²	РД, м	ВЛГПР, %	Р _{сух} , Н	Р _{вл} , Н
1	2	3	4	5	6	7	8	9
МКП 1	2	1 : 1	15,5	26,0	5570	8,7	70,6	6,3
	2	1 : 2	18,0	20,3	5225	10,7	69,1	7,4
	2	1 : 3	18,5	18,7	5475	10,6	59,3	7,3
	4	1 : 1	15,5	30,7	6580	13,2	102,6	13,8
	4	1 : 2	18,0	22,2	6285	31,2	93,7	23,9
	4	1 : 3	18,5	21,5	6900	33,3	98,2	31,6

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
МКП 2	2	1 : 1	16,5	26,6	6410	9,9	58,9	9,1
	2	1 : 2	19,0	22,6	5550	16,4	53,9	9,0
	2	1 : 3	17,5	19,9	5185	18,2	91,6	16,6
	4	1 : 1	16,5	18,4	5890	17,0	94,4	11,5
	4	1 : 2	19,0	17,3	5820	23,0	91,8	20,5
	4	1 : 3	17,5	16,6	5820	24,0	99,9	23,8
МКП 3	2	1 : 1	15,0	30,0	6580	6,8	66,8	5,8
	2	1 : 2	16,5	20,8	6080	16,9	77,5	13,2
МКП 3	2	1 : 3	18,5	21,6	6030	22,7	77,1	17,3
	4	1 : 1	15,0	28,9	6110	12,7	104,5	16,1
	4	1 : 2	16,5	27,8	5920	22,3	94,3	20,4
	4	1 : 3	18,5	27,5	5750	15,7	93,2	14,4
МКП 4	2	1 : 1	13,5	48,4	6730	7,0	75,8	5,1
	2	1 : 2	14,5	37,2	6290	7,8	69,0	5,5
	2	1 : 3	13,0	32,4	6275	11,7	68,4	7,5
	4	1 : 1	13,5	87,2	5465	4,7	73,4	3,3
	4	1 : 2	14,5	52,1	4940	6,9	73,3	4,9
	4	1 : 3	13,0	66,6	6145	10,1	89,8	8,5
МКП 5	2	1 : 1	17,5	36,7	5965	4,7	64,8	3,1
	2	1 : 2	19,0	40,2	6810	7,1	74,6	5,3
	2	1 : 3	15,0	30,2	6125	9,7	71,4	6,9
	4	1 : 1	17,5	101,5	5210	5,8	72,2	4,1
	4	1 : 2	19,0	42,2	6335	7,2	90,8	6,1
	4	1 : 3	15,0	29,1	6895	16,7	94,9	15,9
МКП 6	2	1 : 1	6,0	44,6	5320	10,6	63,0	5,6
	2	1 : 2	14,0	41,9	6385	7,6	76,0	5,8
	2	1 : 3	14,5	28,4	6100	9,0	68,0	6,4
	4	1 : 1	6,0	50,6	4990	6,6	67,1	4,2
	4	1 : 2	14,0	35,3	6925	15,8	96,6	15,4
	4	1 : 3	14,5	39,7	5860	18,2	87,6	17,9
МКП 7	2	1 : 1	16,0	61,6	5140	7,3	62,8	4,3
	2	1 : 2	15,5	41,0	4885	14,4	55,0	7,8
	2	1 : 3	15,0	27,2	5590	17,1	68,7	11,2
	4	1 : 1	16,0	79,0	5855	4,1	111,9	4,6
	4	1 : 2	15,5	74,2	6740	6,5	142,5	8,6
	4	1 : 3	15,0	48,1	5435	17,4	110,6	20,2
МКП 8	2	1 : 1	11,0	51,1	5280	6,2	54,3	3,8
	2	1 : 2	15,0	39,0	4825	17,1	57,7	5,7
	2	1 : 3	14,5	26,2	5560	20,2	77,3	14,9
	4	1 : 1	11,0	77,2	5795	5,7	113,6	6,2
	4	1 : 2	15,0	22,3	6885	21,5	119,9	19,5
	4	1 : 3	14,5	20,4	5710	33,4	121,5	41,8
МКП 9	2	1 : 1	10,0	60,3	5115	5,0	70,4	3,9
	2	1 : 2	8,0	29,1	5615	11,3	75,5	7,9
	2	1 : 3	5,0	23,2	4330	29,5	68,6	19,3
	4	1 : 1	10,0	87,2	5070	5,7	104,6	5,7
	4	1 : 2	8,0	49,1	5885	6,4	118,0	7,1
	4	1 : 3	5,0	44,3	5910	19,7	125,2	20,4

Аналогичные данные получены при проклейке макулатурных суспензий. Отличие состоит в улучшении качества образцов бумаги и картона на 20–35 % при замене вторичного волокнистого полуфабриката (макулатуры) на первичный (целлюлозу).

Из таблицы 2 видно, что вид МПК и составы бумажных масс оказывают существенное влияние на гидрофобность, прочность и влагопрочность образцов бумаги. Важную роль играет содержание электролита в проклеенной волокнистой суспензии.

Сопоставительный анализ результатов исследования (таблицы 1 и 2) свидетельствует об особенностях применения МКП (разработанных – нейтральных и высокосмоляных; импортного – нейтрального ТМ) в зависимости от состава бумажных масс, когда соотношение КЭ : Э повышается от 1 : 1 до 1 : 2 и достигает 1 : 3.

Разработанные МКП (нейтральные и высокосмоляные) относятся к перспективным видам проклеивающих веществ. Они в отличие от дорогостоящих импортных синтетических (различных видов димеров алкилкетенов) являются универсальными, поскольку способны проявлять свою эффективность в волокнистых суспензиях, содержащих не только первичные (целлюлозные) волокна, но вторичные (макулатурные). Проклеивающие комплексы, образовавшиеся при коллоидно-химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы МКП и гидроксосоединениями алюминия, введенными в дисперсную систему с раствором электролит (сульфата алюминия), являются мелкодисперсными, однородными и положительно заряженными. Они способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон (целлюлозных – отрицательно заряженных; макулатурных – электронейтральных).

Результаты исследования свидетельствуют о практической возможности осуществления процесса проклейки волокнистых суспензий в режиме гетероадагуляции.

Импортные МКП (например, укрепленный клей-паста марки ТМ) обеспечивают бумаге и картону необходимое качество (в особенности гидрофобность) при повышенном содержании их в бумажных массах. Одной из основных причин является образование крупнодисперсных, разновеликих и разнопотенциальных проклеивающих комплексов, не способных равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон. Формированию проклеивающих комплексов способствуют гидроксосоединения алюминия, введенными в дисперсную систему с раствором электролита (сульфата алюминия). Процесс канифольной проклейки протекает в режиме

гомокоагуляции.

Таким образом, качество бумаги зависит от вида используемого модифицированного канифольного продукта и его содержание в проклеенной волокнистой суспензии (целлюлозной и макулатурной). Присутствующий электролит оказывает существенное влияние на формирование структуры, дисперсности и физико-химических свойств проклеивающих комплексов, а также на характер протекающего процесса проклейки – в традиционном режиме гомокоагуляции при использовании импортного аналога нейтрального ТМ в кислой среде (рН 4,8–5,2) или в более эффективном режиме гетероадагуляции при применении разработанных МКП – нейтральных в кислой среде (рН 4,8–5,2) и высокосмоляных в нейтральной (рН 6,5–7,2) и слабощелочной (рН 7,3–7,5) средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов С. Н. Технология целлюлозно-бумажного производства. в 3 т. в Т. 2. Производство бумаги и картона. Ч. 2. Основные виды и свойства бумаги, картона, фибры и древесных плит. СПб.: Политехника, 2006. 499 с.
2. Черная Н. В., Ламоткин А. И. Проклейка бумаги и картона в кислой и нейтральной средах. Минск: БГТУ, 2003. 345 с.
3. Упрочнение макулатурных видов бумаги и картона, проклеенных в кислой, нейтральной и слабощелочной средах / С. А. Гордейко [и др.] // ИВУЗ. Лесной журнал, 2015. № 5. С. 165–173.
4. Мандре А.Ю. Махотина Л.Г. Аким Э.Л. Исследование влияния различных видов АКД на степень проклейки бумаги для офисной техники//Целлюлоза, бумага, картон, 2003, № 11–12. С. 26–30.
5. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.

УДК 579.2

А. Б. Гуломов, ассист., Р. М. Хожиев, канд. техн. наук, доц.
(НамИТИ, г. Наманган)

МИКРОБИОЛОГИЯ ВИН: РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ И КАЧЕСТВЕ ВИНА

Виноделие – древняя отрасль человеческой деятельности, которая основана на взаимодействии человека с микроорганизмами. Основные процессы, обеспечивающие формирование аромата, вкуса и качества вин, включают ферментацию, осуществляемую дрожжами и бактериями.

Микробиология вина является важной областью научных исследований, лежащей в основе современного виноделия. Микроорганизмы играют ключевую роль на всех этапах винодельческого процесса – от ферментации виноградного сусла до созревания и хранения готового продукта. Разнообразие микробиоты, включая дрожжи, молочнокислые и уксуснокислые бактерии, определяет не только успешность производства вина, но и его органолептические свойства: вкус, аромат и текстуру.

Основными участниками процесса ферментации являются дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, которые преобразуют сахар в этанол, выделяя при этом вторичные метаболиты, влияющие на ароматические характеристики вина. Однако естественная микробиота, включая не-*Saccharomyces* дрожжи и молочнокислые бактерии, также играет важную роль, способствуя комплексности вкуса и уникальности терруара.

Современные исследования в области микробиологии вина направлены на глубокое изучение взаимодействий между микроорганизмами, их генетических особенностей и влияния на качество продукции. Кроме того, внедрение биотехнологических подходов, таких как селекция новых штаммов дрожжей или применение микробных консорциумов, позволяет улучшить контроль за процессом производства, минимизировать риски и адаптировать вина к запросам рынка.

Цель данной статьи – рассмотреть роль микроорганизмов в производстве и качестве вина, а также их влияние на формирование уникального профиля каждого напитка. [1, 2].

Ферментация сахаров, содержащихся в соке винограда, является ключевым этапом виноделия. Основными возбудителями этого процесса являются дрожжи рода *Saccharomyces*, такие как *S. cerevisiae* и *S. bayanus* [3]. Эти микроорганизмы преобразуют глюкозу и фруктозу в этанол и углекислый газ, одновременно выделяя вторичные метаболиты, которые оказывают влияние на вкус и аромат вина.

Метаболизм дрожжей в процессе алкогольной ферментации включает гликолиз и дальнейшую переработку пирувата в этанол. Помимо основных продуктов ферментации, дрожжи производят эфиры, высшие спирты и органические кислоты, которые играют важную роль в формировании органолептических характеристик вина [4].

Вторичные метаболиты дрожжей, такие как сложные эфиры (например, этилгексаноат и изоамилацетат), придают вину фруктовые и цветочные ноты [1]. В то же время избыток высших спиртов может ухудшать вкус, делая его грубым.

Молочнокислые бактерии (МКБ), такие как *Lactobacillus*, *Oenococcus* и *Pediococcus*, играют ключевую роль в процессе яблочно-

молочного брожения (ЯМБ). Этот процесс заключается в преобразовании яблочной кислоты в молочную, что способствует снижению кислотности вина и смягчению его вкуса [2].

Яблочно-молочное брожение часто проводится после основной алкогольной ферментации для стабилизации вина. Основным видом бактерий, участвующих в этом процессе, – *Oenococcus oeni*. Эти бактерии не только уменьшают кислотность, но и влияют на аромат за счет образования диацетила, который придает вину сливочные или ореховые оттенки [3].

Неконтролируемый рост молочно-кислых бактерий может привести к образованию нежелательных побочных продуктов, таких как уксусная кислота и биогенные амины, что ухудшает качество вина и может быть опасно для здоровья [4].

Помимо дрожжей и молочно-кислых бактерий, на процессы виноделия влияют другие микроорганизмы, включая плесневые грибы и уксуснокислые бактерии. Их воздействие может быть как положительным, так и отрицательным.

Плесени рода *Botrytis cinerea* играют важную роль в производстве десертных вин, таких как Сотерн. Этот гриб вызывает благородную гниль, которая увеличивает концентрацию сахаров и ароматических соединений в винограде. Плесневой гриб *Botrytis cinerea* играет уникальную роль в виноделии, оказывая как положительное, так и отрицательное влияние на качество вина. Этот гриб, известный как «благородная гниль» (*noble rot*) при благоприятных условиях, может преобразовывать виноград в сырьё для создания высококачественных десертных вин, таких как сотерн, токай или рейнские вина. Однако при неблагоприятных условиях он вызывает так называемую «серую гниль», которая разрушает виноград и ухудшает его качество.

При определённых климатических условиях, таких как чередование влажных и сухих периодов, *Botrytis cinerea* приводит к частичной дегидратации виноградных ягод. Это приводит к следующим изменениям.

1. Концентрация сахара: Гриб способствует испарению воды из ягод, увеличивая содержание сахаров в виноградном соке.

2. Комплексность ароматов: Метаболическая активность гриба приводит к образованию соединений, придающих вину уникальные ноты мёда, тропических фруктов и сухофруктов.

3. Повышение кислотности: Сохранение кислот в ягодах способствует балансу сладости и свежести в готовом напитке.

Примером таких вин служат сотернские вина региона Бордо, для производства которых используется заражённый *Botrytis cinerea* виноград сортов Семильон, Совиньон Блан и Мюскадель.

При избыточной влажности и отсутствии проветривания *Botrytis cinerea* вызывает разрушение ягод, приводя к серой гнили. Это негативно влияет на производство вина из-за:

1. Потери урожая: Гриб быстро распространяется, разрушая ягоды и снижая их пригодность для переработки.

2. Нарушения ароматического профиля: Образование нежелательных метаболитов, таких как геосмин, который придаёт запах земли.

3. Технические проблемы: Сложности в переработке поражённого сырья, в том числе фильтрации и ферментации.

Меры борьбы с серой гнилью включают:

- использование устойчивых сортов винограда;
- улучшение агротехнических практик, таких как оптимизация обрезки лозы;
- применение фунгицидов в строгом соответствии с регламентами.

Botrytis cinerea — это двусторонний феномен в виноделии. Его благородная форма позволяет создавать высококачественные десертные вина, являющиеся вершиной винодельческого искусства. Однако при неблагоприятных условиях гриб может нанести значительный ущерб урожаю. Понимание биологии и условий развития этого гриба позволяет виноделам успешно управлять процессами и создавать продукцию высокого качества. [1].

Уксуснокислые бактерии (*Acetobacter* и *Gluconobacter*) являются представителями семейства Acetobacteraceae и играют важную роль в виноделии, особенно на этапах созревания и хранения вина. Эти микроорганизмы являются аэробами и окисляют этанол до уксусной кислоты, что может как положительно, так и отрицательно сказаться на качестве вина в зависимости от условий производства.

Acetobacter обладают способностью полностью окислять этанол до уксусной кислоты и далее до углекислого газа и воды. Они участвуют в биологических процессах, где требуется стабильное производство уксусной кислоты, например, в производстве винного уксуса.

Gluconobacter отличаются тем, что окисление этанола до уксусной кислоты у них менее выражено, но они способны окислять глюкозу и другие сахара, образуя органические кислоты (например, глюконовую кислоту), что влияет на кислотность вина.

Использование уксуснокислых бактерий для производства винного уксуса. Этот процесс контролируем, и уксусная кислота выступает основным продуктом ферментации.

Избыточная активность *Acetobacter* и *Gluconobacter* может привести к порче вина из-за накопления уксусной кислоты и этилового

ацетата, что вызывает уксусный запах и неприятный вкус.

Для минимизации рисков, связанных с активностью *Acetobacter* и *Gluconobacter*, виноделы применяют нижеследующие методы.

- Контроль кислородного режима: Уксуснокислые бактерии аэробны, поэтому исключение доступа воздуха минимизирует их активность.
- Санитарно-гигиенические меры: Регулярная очистка и дезинфекция оборудования.
- Температурный контроль: Низкие температуры тормозят развитие уксуснокислых бактерий.
- Использование сернистого ангидрида (SO_2): Этот консервант ингибирует активность уксуснокислых бактерий.

Уксуснокислые бактерии *Acetobacter* и *Gluconobacter* играют двойственную роль в виноделии. При контролируемом использовании они могут способствовать созданию специфических ароматических нот, но их избыточная активность ведёт к порче вина. Для достижения высокого качества продукции важен строгий контроль за условиями ферментации и хранения вина. [2].

Микробиология виноделия является ключевым аспектом производства высококачественных вин. Понимание роли дрожжей, молочнокислых бактерий и других микроорганизмов позволяет виноделам контролировать процессы ферментации, улучшать органолептические свойства напитков и предотвращать нежелательные дефекты. Будущие исследования в этой области могут привести к разработке новых технологий и улучшению качества вин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleet, G.H. (2003). Yeast interactions and wine flavour. *International Journal of Food Microbiology*, 86(1-2), 11–22.
2. Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B., & Lonvaud, A. (2006). *Handbook of Enology, Volume 1: The Microbiology of Wine and Vinifications*. John Wiley & Sons.
3. Fugelsang, K.C., & Edwards, C.G. (2007). *Wine Microbiology: Practical Applications and Procedures*. Springer Science & Business Media.
4. Bartowsky, E.J., & Pretorius, I.S. (2009). Microbial formation and modification of flavor and off-flavor compounds in wine. *Advances in Applied Microbiology*, 66, 1–45.

РОЛЬ БИОТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВИНТАЖНЫХ ВИН НА ОСНОВЕ ФАЛЕРНСКОГО ВИНА

Фалернское вино – одно из самых известных вин античности, отличающееся уникальным вкусом и долговечностью. Его производство требовало соблюдения строгих технологий и специфического климата региона Кампании. Сегодня с помощью биотехнологий виноделы стремятся воссоздать качества этого вина, адаптируя его к современным условиям.

По данным Ribéreau-Gayon и соавторов [1, стр. 98], винтажное вино, подобное Фалернскому, требует строгого контроля качества на всех этапах производства.

Одной из ключевых задач является управление процессом ферментации. Виноделы используют штаммы *Saccharomyces cerevisiae* и *Lactobacillus*, что способствует:

- стабильности процесса;
- воспроизводству желаемого вкусового профиля;
- предотвращению порчи вина.

Как отмечает Pretorius [2, стр. 67], использование селекционированных микроорганизмов позволяет сохранить характерные ноты винограда, выращенного на терруарах Кампании.

Современные биотехнологии позволяют:

- улучшить устойчивость лозы к болезням и засухе;
- повысить содержание антиоксидантов и полифенолов;
- снизить потребность в химических добавках.

Применение таких подходов, описанных Borneman и соавторами [3, стр. 266], актуально для регионов с изменяющимся климатом, таких как Южная Италия.

Фенольные соединения определяют вкус и аромат вина. Биотехнологические методы позволяют:

- оптимизировать мацерацию;
- управлять экстракцией дубильных веществ;
- повысить стойкость аромата при выдержке.

Lund и Bohlmann [4, стр. 428] подчеркивают, что правильное управление фенольными соединениями является ключом к созданию долговечных вин.

Фалернское вино было высоко оценено в трудах античных авторов. Например, Гораций в своих «Одах» описывает Фалернское как символ роскоши и благородства: «Старайся смешивать Фалернское,

достойное пиров богов» [5, Odes, I.27]. Катул упоминает Фалернское в контексте праздников, подчеркивая его уникальные качества: «Друзья, принесите Фалернское, вино юности моей» [6, Carmina, XIII]. Колумелла, в трактате «О сельском хозяйстве», дает подробные рекомендации по уходу за виноградниками, из которых производилось это вино, отмечая важность терруара и правильного подхода к ферментации [7, III.3]. Эти описания подчеркивают историческое значение Фалернского вина и его статус как одного из лучших вин своего времени. Производство винтажных вин, таких как Фалернское, требует экологически ответственного подхода:

1. уменьшение использования сульфитов и других добавок;
2. переработка виноградных отходов;
3. снижение углеродного следа за счёт использования возобновляемых источников энергии.

Jackson [8, стр. 112] отмечает, что устойчивое производство вина становится важным для современных потребителей. Примером может служить воссоздание Фалернского вина на основе винограда сорта Aglianico, выращенного в Кампании. Применение биотехнологий позволило:

- оптимизировать ферментацию;
- увеличить концентрацию полифенолов;
- сохранить характерные ароматы древнего вина.

Винодельни Кампании также используют методы, описанные Pretorius [2, стр. 69], для создания устойчивых сортов винограда, что важно в условиях засухи.

Биотехнологии играют важную роль в возрождении и совершенствовании винтажных вин, таких как Фалернское. Они позволяют сохранить уникальные характеристики вина, обеспечивая его высокое качество и экологичность. Дальнейшие исследования и развитие технологий открывают новые возможности для виноделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D. Handbook of Enology. Volume 2: The Chemistry of Wine and Stabilization and Treatments. – John Wiley & Sons, 2006. – 441 p. – p. 98–103.
2. Pretorius I.S. Yeast Modulation of Wine Flavor. – Advances in Wine Research, 2017. – 112 p. – p. 67–69.
3. Borneman A.R., Schmidt S.A., Pretorius I.S. “At the Cutting-Edge of Grape and Wine Biotechnology”. – Trends in Genetics, 2013. – Vol. 29, Issue 5, pp. 263–271. – p. 266–268.
4. Lund S.T., Bohlmann J. “The Molecular Basis for Wine Grape

Quality”. – Trends in Genetics, 2006. – Vol. 22, Issue 9, pp. 426–433. – p. 428–430.

5. Horatius. Odes. – Translation by C.E. Bennett. Cambridge: Harvard University Press, 1914. – Book I, Ode 27.

6. Catullus. Carmina. – Translation by F.W. Cornish. London: Heinemann, 1912. – Poem XIII.

7. Columella. De Re Rustica. – Translation by H.B. Ash. Cambridge: Harvard University Press, 1941. – Book III, Chapter 3.

8. Jackson R.S. Wine Science: Principles and Applications. – Academic Press, 2014. – 776 p. – p. 112–115.

УДК 579.62

Д. С. Ковальская, науч. сотр., Н. А. Ванькевич, науч. сотр.,
Д. В. Шмыга, инж. 1 кат., И. А. Проскурнина, зав. лаб.,
Н. В. Сверчкова, канд. биол. наук, доц.,
зам. ген. дир. по науч. работе, гл. науч. сотр.
(ГНПО «Химический синтез и биотехнологии», г. Минск)

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОЙ И СУХОЙ ФОРМЫ ПРОБИОТИЧЕСКОЙ КОРМОВОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ МЕЛКОГО РОГАТОГО СКОТА НА ОСНОВЕ БАКТЕРИЙ РОДА *VACILLUS*

Культуральная жидкость – это сложная и гетерогенная смесь, образующаяся в процессе культивирования микроорганизмов. Она представляет собой смесь, содержащую непосредственно микробные клетки, целевые метаболиты (например, антибиотики, витамины, ферменты, биополимеры), а также побочные продукты метаболизма. Кроме того, культуральная жидкость включает остатки неиспользованных компонентов питательной среды (сахара, аминокислоты, минеральные соли, витамины), и, зачастую, пеногасители, добавляемые для предотвращения чрезмерного пенообразования. Технология извлечения целевого продукта из культуральной жидкости напрямую зависит от природы этого продукта и требуемой товарной формы (порошок, гранулы, раствор). В большинстве биотехнологических производств первый этап переработки – это отделение микробной биомассы от культуральной жидкости. Одним из наиболее распространенных методов разделения является центрифугирование (сепарация), позволяющее эффективно отделять клетки от жидкости, особенно в случаях работы с большими объемами и труднофилтруемыми культуральными жидкостями. Скорость и эффективность центрифугирования значительно зависят от ряда факторов. Ключевыми являются: вид микроорганизма, состав питательной среды, степень потребления питатель-

ных веществ и длительность ферментации. Наличие значительных количеств неиспользованных питательных веществ, липидов, и пеногасителей негативно влияет на фильтруемость и требует дополнительных стадий очистки. В связи с чем как способ фракционирования выбрали пропускание культуральной жидкости через проточную центрифугу.

Целью работы было исследовать эффективность проточной центрифуги как способа отделения биомассы от супернатанта и подобрать оптимальный режим фракционирования.

Объектом исследования служила кормовая добавка для мелкого рогатого скота на основе бактерий рода *Bacillus*. Отработку режимов осуществляли с помощью проточной центрифуги GQ-75 с рабочим объемом ротора 2 дм³. В качестве параметров оптимизации фракционирования были выбраны скорость вращения ротора (об/мин) и скорость подачи культуральной жидкости в центрифугу. Параметром интенсивности протекания процесса и степени фракционирования служила полученная в процессе осаждения биомасса и остаточный титр пробиотических бактерий в супернатанте. Измерение уровня секретруемых ферментов проводили количественными методами (количество протеазы методом Ансона в модификации И.С. Петровой и М.М. Винцюнайте при длине волны 280 нм, целлюлазы – согласно инструкции анализа Assay of endo-1,4- β -Glucanase (Cellulase) using Azo-CM-Cellulose ©Megazyme International при длине волны 590 нм, альфа-амилазы – согласно инструкции анализа Assay of alpha-amylase using Red-Starch ©Megazyme International при длине волны 510 нм, эндо-1,4- β -ксилаказы – при 590 нм по способности гидролизовать 4-О-метил-D-глюкоуроно-D-ксилан окрашенный ремазолом бриллиантовым синим R «Sigma-Aldrich» согласно инструкции производителя) [1].

Антимикробную активность в отношении условно-патогенных тест-объектов определяли методом лунок [2]. Чашки инкубировали при 28–30 °С, результаты оценивали на 2-е сутки по диаметру зон ингибирования патогенов. Полученные данные использовали после статистической обработки, при которой определяли средние арифметические и стандартные отклонения [3]. Скорость вращения ротора варьировали от 12 000 до 20 000 об/мин с шагом в 2 000 об/мин, скорость подачи – от 500,0 до 1 250 мл/мин с шагом в 250 мл. Подбор скорости вращения ротора осуществляли при минимальной подаче культуральной жидкости (500 мл/мин). В результате исследования была определена оптимальная скорость вращения ротора для получения биомассы из культуральной жидкости: 18 000 $\pm$ 500 об/мин, при которой остаточный титр бактерий в супернатанте составил

$3,27 \pm 0,86 \times 10^4$ КОЕ/мл, что в сравнении с титром контроля (культуральная жидкость), который составил $4,37 \pm 0,83 \times 10^9$ КОЕ/мл, позволило снизить содержание клеток бактерий в КЖ на 5 порядков. Более низкая скорость вращения ротора снижала эффективность отделения биомассы: остаточный титр составил от $7,40 \pm 0,86 \times 10^4$ до $4,58 \pm 0,79 \times 10^5$ КОЕ/мл. Повышение скорости вращения до 20 000 об/мин существенно не повышало эффективность осаждения бактериальных клеток: остаточный титр супернатанта составил $2,81 \pm 0,89 \times 10^4$ КОЕ/мл. Скорость подачи культуральной жидкости в центрифугу подбирали при оптимальной скорости вращения ротора. Лучшие результаты были показаны при подаче 500 ± 50 мл/мин. При повышении скорости подачи снижалась эффективность осаждения биомассы. Остаточный титр составил от $5,35 \pm 0,56 \times 10^4$ до $7,23 \pm 0,26 \times 10^5$ (рис. 1, 2).

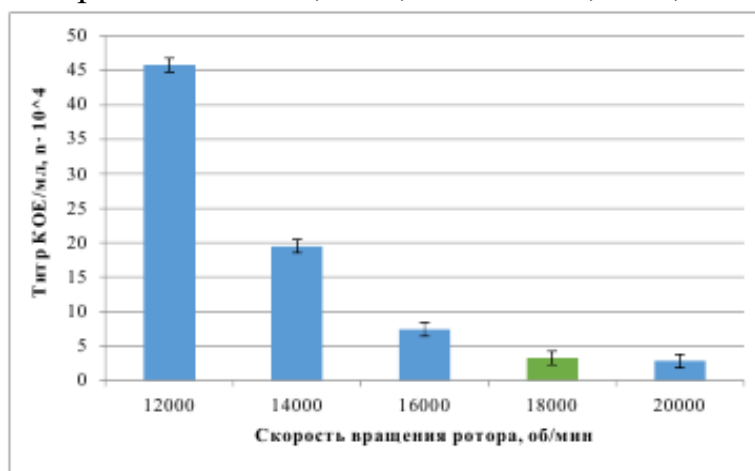


Рисунок 1 – Зависимость остаточного титра бактерий в супернатанте от скорости вращения ротора центрифуги (при постоянной подаче)

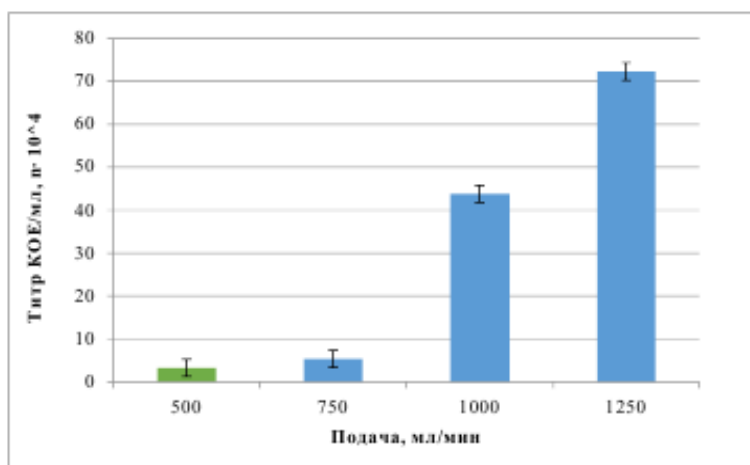


Рисунок 2 – Зависимость остаточного титра бактерий в супернатанте от скорости подачи бактериальной суспензии в центрифугу (при оптимальной скорости вращения ротора центрифуги)

Таким образом, оптимальные параметры для фракционирования культуральных жидкостей бактерий рода *Bacillus* составили $18\,000 \pm 500$ об/мин – скорость вращения ротора при скорости подачи 500 ± 50 мл/мин. Также было проведено сравнение антагонистической и ферментативных активностей полученного супернатанта и изначальной культуральной жидкости (табл.).

Таблица – Ферментативная и антагонистическая активность различных форм кормовой добавки

Форма кормовой добавки	Ферментативная активность, ед/мл				Антимикробная активность (мм) в отношении		
	α -амилолитическая	Протеолитическая	Целлюлолитическая	Ксиланазная	<i>E. coli</i> 39A	<i>S. aureus</i> 1528	<i>S. dublin</i> 3
Культуральная жидкость	0,46	9,66	0,58	3,94	$27,3 \pm 0,2$	$32,3 \pm 0,5$	$20,3 \pm 0,3$
Супернатант	0,38	8,94	0,49	3,44	$27,0 \pm 0,2$	$32,2 \pm 0,3$	$14,1 \pm 0,2$
Сухая	1,37	12,25	1,77	5,24	$20,8 \pm 0,3$	$22,2 \pm 0,2$	$16,7 \pm 0,2$

Показано, что значительной разницы в исследуемых показателях не наблюдается, из чего можно сделать вывод о возможности использования проточной центрифуги для фракционирования культуральной жидкости при скорости вращения ротора $18\,000 \pm 500$ об/мин и скорости подачи 500 ± 50 мл/мин. Допускается использование полученного таким образом супернатанта в дальнейшем как жидкой формы кормовой добавки без потери ей полезных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова И.С., Винцюнайте М.Н. Определение протеолитической активности ферментных препаратов микробного происхождения. – Прикл. биохимия и микробиология, 1966. – Т. 2, № 1. – С. 322–327.
2. Практикум по микробиологии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. А.И. Нетрусов, М.А. Егорова, Л.М. Захарчук и др. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 608 с.
3. Козлов А.Ю., Мхитарян В.С., Шишов В.Ф. Статистический анализ данных в MS Excel. – М.: Инфра-М, 2021. – 320 с.

А. В. Счастливая, ассист., Д. В. Трифонова, студ.,
О. В. Мушкина, канд. фарм. наук, доц., зав. каф.
(БГМУ, г. Минск)

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ АНТОЦИАНОВ В ПЛОДАХ ГОЛУБИКИ ВЫСОКОРОСЛОЙ

По данным International Blueberry Organization мировой рынок голубики демонстрирует активный темп роста (в среднем 5% в год) и к 2022 году достиг объёмов в 1,86 млн. тонн [1].

Голубика высокорослая (*Vaccinium corymbosum* L.) ягодный ветвистый кустарник семейства Ericaceae, широко культивируемый во всех областях Республики Беларусь. Данный вид существенно отличается от голубики топяной (*Vaccinium uliginosum* L.), превосходя ее по высоте куста и урожайности [2]. Фармакологические свойства голубики обуславливаются высокой способностью к накоплению фенольных соединений (антоцианов, флавоноидов, процианидинов, фенольных кислот) и аддитивным взаимодействием данных веществ [3]. Полифенольные соединения растения характеризуются обширным спектром действия (противодиабетическим, противомикробным, иммуномодулирующим и капилляроукрепляющим) [4].

Голубика высокорослая относится к широко и традиционно используемым растениям, однако в Государственную фармакопею Республики Беларусь не включена.

Антоцианы широко применяются в пищевой и текстильной промышленности в качестве естественных красителей. Антоцианы голубики вовлечены в широкий диапазон биологических воздействий. Они способны уменьшить риск возникновения сердечно-сосудистых заболеваний, оказывают влияние на артериальное давление, приводят к снижению содержания липопротеинов низкой плотности в виде бляшек [3]. Существует много ограничений применения из-за лабильности антоцианов во время обработки и хранения. Факторы, влияющие на стабильность антоцианов: нативная химическая структура, pH среды, температура, свет, присутствие кислорода, ферментов, ионов металлов, аскорбиновой кислоты, флавоноидов, сахаров [5].

В лекарственном растительном сырье и лекарственных средствах растительного происхождения в процессе их хранения происходят качественные и количественные изменения химического состава биологических веществ. Действие того или иного экстракта зависит от его состава и присутствующих в нем активных компонентов, что определяется используемым для выделения биологически активных

веществ экстрагентом и исходным сырьем [5].

Цель – провести сравнительный анализ экстрагирующей способности различных концентраций спирта этилового на выход суммы антоцианов из плодов голубики высокорослой.

Объектом исследования являлись плоды голубики высокорослой, заготовленные в Минской и Брестской областях. Сушка сырья производилась в хорошо проветриваемых помещениях без доступа прямых солнечных лучей при комнатной температуре.

Для получения водных и водно-спиртовых извлечений из плодов голубики высокорослой к измельчённому сырью добавляли спирт этиловый в различных концентрациях (0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 96%) при соотношении сырьё-экстрагент 1:20, экстракцию проводили в течение 40 минут и при температуре 100°C.

Количественное содержание суммы фенольных соединений и антоцианов в извлечениях из плодов *Vaccinium corymbosum* L. определяли спектрофотометрическим методом.

Испытуемый раствор: к 0,50 мл извлечения прибавляли 2,0 мл раствора 0,4 моль/л кислоты хлороводородной, 2,1 мл 70% спирта этилового.

Раствор сравнения: к 0,50 мл экстракта прибавляли 2,0 мл раствора 0,4 моль/л кислоты хлороводородной, 2,0 мл 70% спирта этилового, 0,10 мл пергидроля.

Растворы выдерживали 15 минут в темном месте.

Измеряли оптическую плотность полученных растворов на спектрофотометре при длине волны 550 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм.

Содержание суммы антоцианов (X, %) в водных и водно-спиртовых извлечениях вычисляли по формуле (1):

$$X = \frac{A \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{V_3 \cdot m \cdot (100 - W) \cdot A_{1\text{см}}^{1\%}} \quad (1),$$

где A – оптическая плотность испытуемого раствора; V_1 – объем, полученного экстракта, мл; V_2 – объем раствора для спектрофотометрирования, мл (5,10); V_3 – объем экстракта, взятый для определения, мл (1,00); m – масса сырья, г; W – потеря в массе при высушивании, %; $A_{1\text{см}}^{1\%}$ – удельный показатель поглощения цианидин-3,5-дигликозида, равный 453.

Результаты количественного определения суммы антоцианов представлены на рисунке.

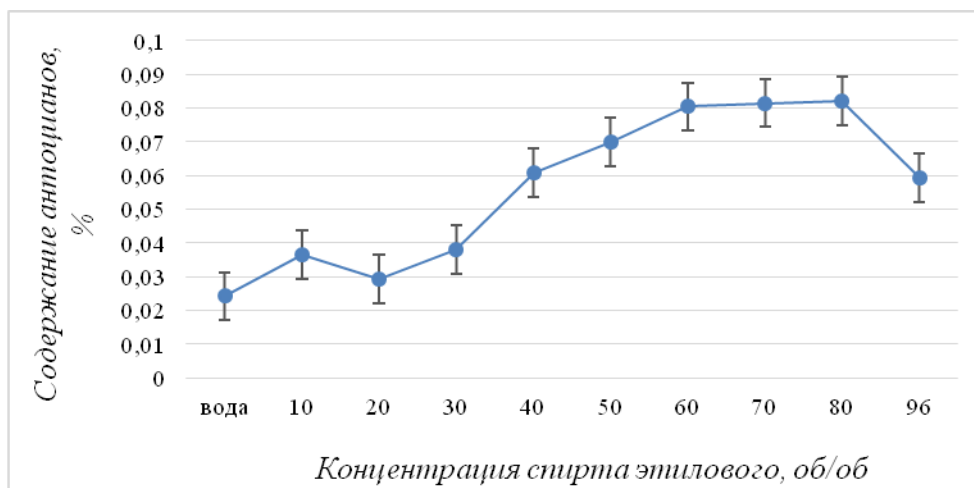


Рисунок – Зависимость полноты экстракции суммы антоцианов от концентрации спирта этилового

Из рисунка видно, что с увеличением концентрации спирта степень извлечения антоцианов возрастает и является максимальной при экстракции 60%, 70% и 80% этанолом ($0,08\% \pm 0,023\%$, $0,082\% \pm 0,016\%$ и $0,083\% \pm 0,03\%$ соответственно). При использовании воды очищенной в качестве экстрагента наблюдался минимальный выход антоцианов – $0,025\% \pm 0,011\%$, что можно объяснить недостаточной сольватацией лекарственного растительного сырья молекулами растворителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. 2023-report // International Blueberry Organization URL: <https://www.internationalblueberry.org/2023-report/>
2. Титок В. В. Голубика высокорослая – инновационная культура премиум-класса / В. В. Титок, А. А. Веевник, Н. Б. Павловский / Наука и инновации. – 2012. – №6(112). – С. 25–27.
3. Ferlemi A.-V., Lamari F. N. Berry Leaves: An Alternative Source of Bioactive Natural Products of Nutritional and Medicinal Value // Antioxidants. 2016. Vol. 5. N. 17. P. 1-20. DOI:10.3390/antiox5020017
4. Флюрик Е.А., Бондаренко Ж.В., Валовень Н.В. Получение настойки из ягод голубики высокорослой и исследование ее влияния на свойства косметической эмульсии // Лесной журнал. – 2018. – №6. – С. 160–169. – DOI: 10.17238/issn0536-1036.2018.6.160
5. Ёршик О. А., Бузук Г. Н. Определение качественного состава и количественного содержания антоцианов в цветках *Centaurea cyanus* L. В условиях термической активации // Физиология и биохимия растений. 2014. № 2(4). С. 69–73.

УДК 616-092.4

И. А. Любкевич, студ., С. А. Смирнова, студ., А. И. Зорин, асп.,
В. П. Молчанов, д-р техн. наук, проф.
(ТвГТУ, Тверь)

**РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ЛИЗОЦИМА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕСТОВОЙ КУЛЬТУРЫ
*MICROCOCCUS LUTEUS***

Лизоцим (КФ 3.2.1.17) – антимикробный пептид, обладающий выраженной антимикробной активностью. Это фермент относится к классу муреиновых гидролаз, переваривающих пептидогликан, содержащийся в бактериях [1]. Фермент лизоцим известен также как мурамидаза, 1,4- β -N-ацетилмурамидаза или N-ацетилмурамидгликангидролаза. Он обладает бактерицидным потенциалом в отношении различных патогенных бактерий. В процессе своей активности он биodeградирует клеточную стенку бактерий, катализируя гидролиз между N-ацетилмураминовой кислотой и N-ацетилглюкозамином в пептидогликановом слое [2,3].

Лизоцим играет важную роль в иммунной системе организма, участвуя в защите от бактерий и вирусов. У людей и животных он присутствует в слюне, слезной жидкости, молозиве, крови и других тканях организма. В организме человека и животных он выполняет защитную функцию, уничтожая бактерии путем разрушения их клеточных стенок [4]. Наличие лизоцима в слезной жидкости помогает предотвратить инфекции глаз, защищая роговицу и конъюнктиву. Лизоцим также присутствует в слюне, помогая в защите полости рта от бактерий и предотвращая развитие кариеса и пародонтита [5,6]. Таким образом, лизоцим может эффективно применяться в биотехнологических процессах, таких как производство фармацевтических препаратов для лечения различных инфекций (пневмония, бронхит, ангина, синусит и др.) [7].

В основу предлагаемой уникальной методики определения активности лизоцима положено его литическое действие на тест-культуру *Micrococcus Luteus*. Лизоцим расщепляет пептидогликановую оболочку бактерий (гликозидная связь) – под влиянием разности осмотического давления клетка разрушается, содержимое проливается в окружающую среду, – оптическая плотность раствора падает. В ходе экспериментального тестирования разработанной методики анализа активности раствора лизоцима были в вышеприведенных условиях на базе биотехнологической лаборатории кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Тверского

государственного технического университета (ТвГТУ) были получены данные, представленные на рис. 1 и 2. Результаты показывают, что в исследуемом диапазоне изменение характеристик светопропускания во времени не линейно. Степень кривизны кинетической кривой зависит от активности раствора. Наибольшей линейностью обладают пробы с минимальным содержанием (активностью) лизоцима.

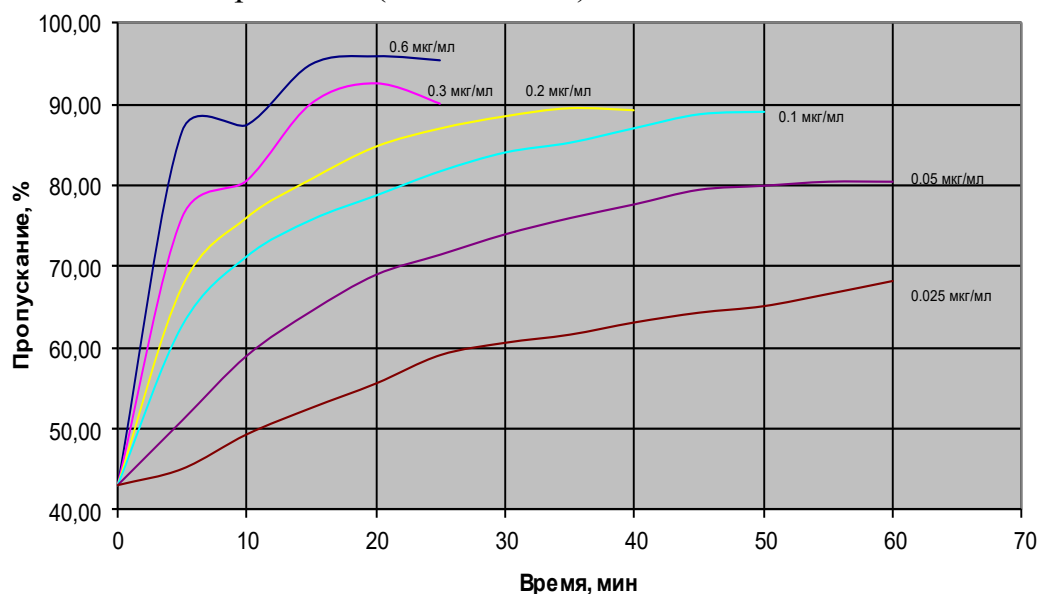


Рисунок 1 – Кинетика лизиса микрококка при различном содержании лизоцима (измерение по шкале пропускания)

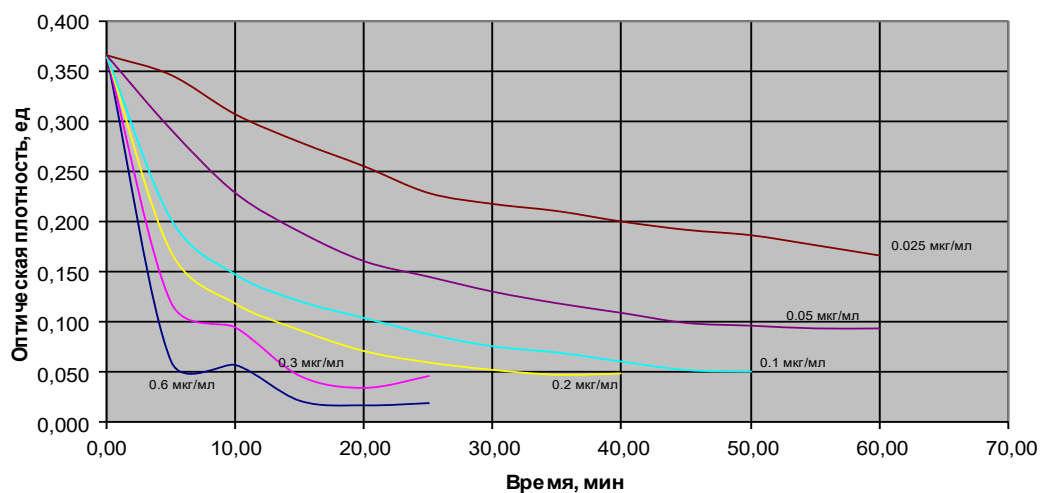


Рисунок 2 – Кинетика лизиса микрококка при различном содержании лизоцима (измерение по шкале оптической плотности)

Для получения воспроизводимой методики необходимо связать начальную скорость лизиса с концентрацией или активностью препарата и определить пределы оптимальных концентраций фермента и субстрата, исключить влияние посторонних факторов: температурный коэффициент, ионная сила и т.д. Предпочтение было отдано минимизации времени исследования (инкубирования) пробы, так как полностью устранить процессы коагуляции, сильно выраженные во времени, невозможно.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости начальной скорости лизиса от концентрации фермента в разных вариантах измерения.

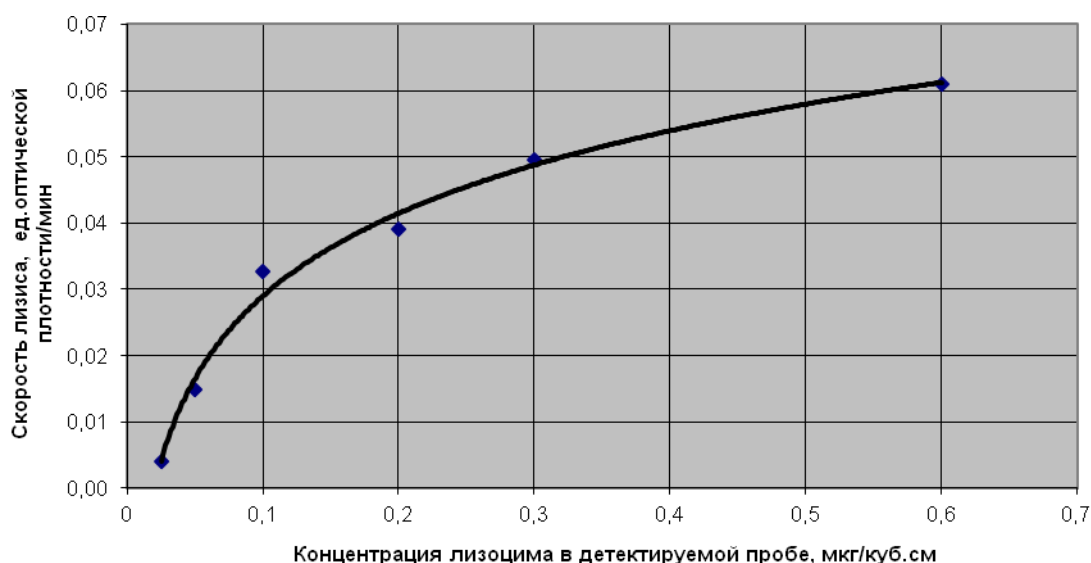


Рисунок 3 – Зависимость найденной начальной скорости лизиса (по шкале оптической плотности) в зависимости от концентрации лизоцима

На рис. 3 видно, что такая зависимость существует, но в данных условиях она не линейна. Последнее связано с очень высокой скоростью лизиса активных проб, обеспечивающей необходимую глубину в более короткий срок. В результате данные усредняются, и показания активности (концентрации фермента) занижаются. Показания рис. 4 аналогичны. Определить оптимальный способ измерения изменения характеристик светопропускания необходимо при выявлении пределов возможной концентрации субстрата.

Кинетика лизиса микрококка снималась на спектрофотометре СФ-26 в кювете 5 мм без термостатирования. Для большей информативности данные лизиса фиксировались в течение 10 минут через каждые 0.25 мин исследования, далее – через 0.5 мин. Полученные экспериментальные данные были обработаны и представлены в табл. 1.

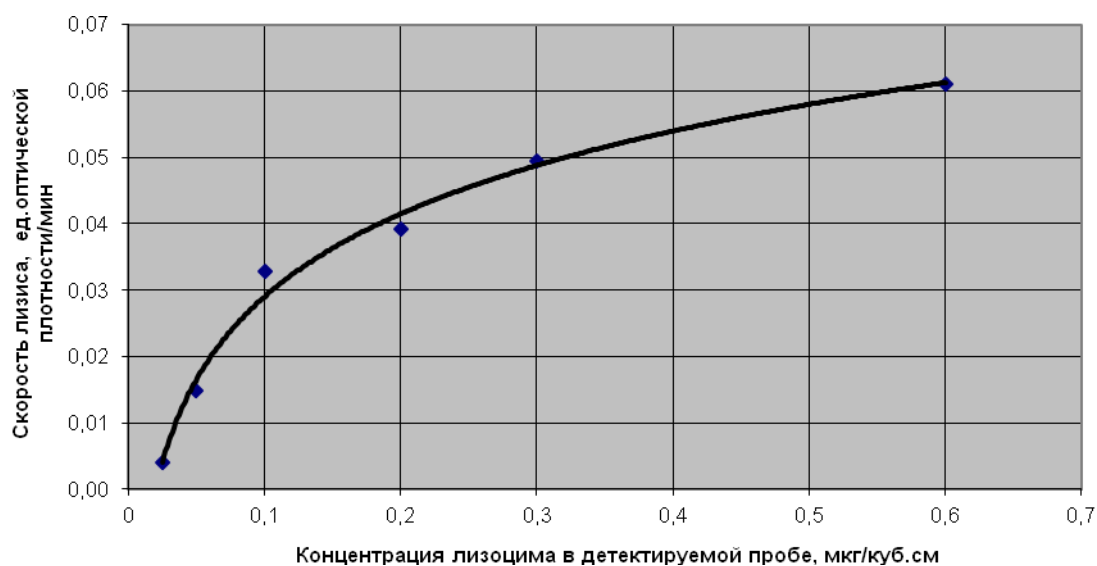


Рисунок 4 – Зависимость найденной начальной скорости лизиса (по шкале пропускания) в зависимости от концентрации лизоцима

На основании полученных данных определена линейная зависимость активности лизоцима от его концентрации, представленная в табл. 2 и на рис. 5.

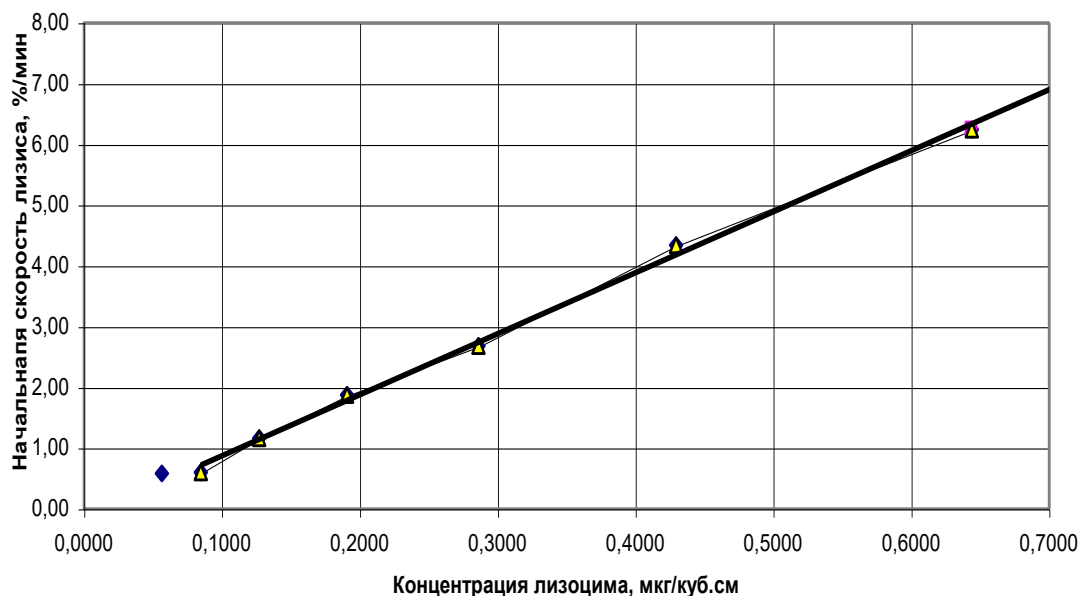


Рисунок 5 – Зависимость начальной скорости лизиса от концентрации лизоцима в детектируемой пробе

**Таблица 1 – Исследование кинетики лизиса микрококка
при разных концентрациях фермента**

Время, мин	Концентрация лизоцима в субстратно-ферментативной смеси, мкг/мл						
	0.058	0.087	0.130	0.195	0.293	0.439	0.658
	Пропускание, %						
0.00	50.90	50.80	51.20	53.00	53.00	54.30	54.00
0.25	51.10	50.80	51.50	53.50	53.90	55.70	56.00
0.50	51.10	50.90	51.50	53.90	54.70	56.80	57.70
0.75	51.20	51.00	51.80	54.50	55.40	57.90	59.50
1.00	51.40	51.10	52.20	55.00	56.20	59.00	61.30
1.25	51.50	51.30	52.50	55.50	56.90	59.90	62.50
1.50	51.70	51.40	52.80	56.00	57.50	60.90	64.50
2.00	52.00	51.70	53.50	57.00	58.80	62.60	66.50
2.50	52.30	52.10	54.10	57.80	60.00	64.10	67.50
3.00	52.60	52.30	54.60	58.70	61.10	65.50	68.90
3.50	52.90	52.60	55.20	59.40	62.20	66.70	70.00
4.00	53.30	52.90	55.80	60.20	63.20	67.80	71.10
4.50	53.50	53.20	56.30	61.00	64.00	68.70	72.00
5.00	53.80	53.50	56.80	61.70	64.90	69.60	72.80
5.50	54.10	53.80	57.30	62.40	65.70	70.40	73.60
6.00	54.40	54.00	57.80	63.00	66.30	71.20	74.30
6.50	54.60	54.40	58.20	63.60	67.00	71.80	74.90
7.00	55.00	54.60	58.50	64.10	67.60	72.50	75.40
7.50	55.20	54.80	59.20	64.60	68.10	73.00	76.00
8.00	55.50	55.20	59.60	65.10	68.70	73.60	76.50
8.50	55.80	55.40	59.90	65.60	69.20	74.10	77.00
9.00	56.00	55.70	60.30	66.00	69.60	74.60	77.40
9.50	56.30	55.90	60.70	66.40	70.00	75.10	77.80
10.00	56.50	56.10	61.10	66.90	70.50	75.50	78.20

**Таблица 2 – Начальная скорость лизиса пробы в зависимости
от концентрации в ней лизоцима**

Концентрация лизоцима в субстратно-ферментативной смеси, мкг/см ³	0.64	0.43	0.29	0.19	0.13	0.08	0.06
Начальная скорость лизиса, %/мин	6.24	4.34	2.68	1.87	1.16	0.60	0.58

Проведенные исследования подтверждают возможность анализа активности *in vitro* раствора фермента лизоцима с использованием тест-культуры *Micrococcus Luteus*. Предложенная в работе уникальная методика биотехнологического тестирования является достаточно эффективной и может быть использована на фармацевтических, биотехнологических и пищевых предприятиях для лабораторного контроля качества готовых препаратов, обладающих антимикробной активностью, а также в научно-исследовательской практике. В ходе дальнейших исследований предполагается распространить данную

методику для исследования более широкого спектра антимикробных препаратов и антисептических средств.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№ 24-79-10042, <https://rscf.ru/project/24-79-10042/>*

ЛИТЕРАТУРА

1. Duygu Ercan, Ali Demicri. Recent advances for the production and recovery methods of lysozyme // *Critical Reviews in Biotechnology*, 2016. №3 С. 1078–1088.
2. Филлипс Д. Трехмерная структура молекулы фермента // *Молекулы и клетки* (пер. с англ.). М., 1968. С. 78–90.
3. Варфоломеев С.Д. Химическая энзимология. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 239 с.
4. Elliott F. Osserman, Robert E. Canfield, Sherman Beychok. Lysozyme // *Lysozyme Conference Arden House*, 1972. 641 с.
5. Muhammad Naveed, Yadong Wang. Purification, Characterization and Bactericidal Action of Lysozyme, Isolated from *Bacillus subtilis* BSN314: A Disintegrating Effect of Lysozyme on Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria // *Molecules*, 2023. № 28. С. 290–301.
6. Бухарин О.В., Васильев Н.В. Лизоцим и его роль в биологии и медицине // *Том. мед. ин-т. Томск*, 1974. 209 с.
7. Никифорова Д.В., Пашаян С.А. Биологическое значение лизоцима // *Достижения молодежной науки для агропромышленного комплекса: тез. докл. науч.-практ. конф. Тюмень*, 2023. С. 81–84.

УДК 579.22:579.69:577.152.1

М. Е. Василевская, мл. науч. сотр., асп.
Т. В. Семашко, канд. биол. наук, доц., зав. лаб.
Л. А. Жуковская, канд. биол. наук, доц., ст. науч. сотр.
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

СКРИНИНГ МИКРООРГАНИЗМОВ, ПРОДУЦИРУЮЩИХ ОКСИДАЗЫ D-АМИНОКИСЛОТ

Оксидаза D-аминокислот (ЕС 1.4.3.3, ДААО) является ФАД-содержащим ферментом, катализирующим окислительное дезаминирование D-аминокислот [1]. В результате реакции образуются пероксид водорода и иминокислота. В последующем иминокислота неферментативно гидролизуеться до α -кето кислоты и иона аммония. Характерной особенностью всех ДААО является высокая специфичность именно к D-изомерам аминокислот.

Оксидазы D-аминокислот обнаружены у прокариот, дрожжей,

грибов и млекопитающих [2]. Наиболее изучены DAAO дрожжей *Rhodotorula gracilis* (*Rhodospodium toruloides*) и *Trigonopsis variabilis* [3]. DAAO может быть использована в тонком органическом синтезе оптически-активных соединений, получении α -кетокислот, неприродных L-аминокислот и получении из цефалоспориона C 7-аминоцефалоспориановой кислоты (7-ACA) – исходного материала для 50 типов β -лактамных антибиотиков, а также при создании биосенсоров для определения контаминации пищевых продуктов и напитков [4, 5]. Перспективно применение DAAO в качестве биомаркера различных заболеваний (нейродегенеративных (шизофрения), злокачественных новообразований (рак желудка, рак молочной железы, гепатоцеллюлярная карцинома, рак поджелудочной железы)), поскольку при этих заболеваниях наблюдаются значительные изменения как концентрации определенных D-аминокислот, так и активности самой DAAO [4, 5].

Цель работы – скрининг штаммов микроорганизмов способных синтезировать DAAO с определенной субстратной специфичностью.

Материалы и методы. Объектами исследования являлись 12 штаммов-микроорганизмов, хранящиеся в Белорусской коллекции непатогенных микроорганизмов Института микробиологии НАН Беларуси: *T. variabilis* 93, *T. variabilis* 137, *R. toruloides* 163, *R. toruloides* 135, *Schizosaccharomyces octosporus* 92, *Candida boidinii* 29, *C. intermedia* 354, *Candida* sp. 348, *Lipomyces starkeyi* 120, *L. starkeyi* 122, *L. kockii* 121, *Ogataea angusta* 153.

Микроорганизмы выращивали глубинно в колбах Эрленмейера, объемом 250 мл с 50 мл питательной среды на шейкере-инкубаторе (перемешивание 100 об/мин) при оптимальной температуре для каждого штамма в течение 72 часов. Питательная среда содержала (%): глюкозу – 1,0; сульфат аммония – 0,2; дрожжевой экстракт – 0,2; D-метионин 0,2 (в качестве индуктора). Исходный pH среды 7,0.

По окончании культивирования клетки центрифугировали при 6 000 оборотов/мин в течение 30 мин, а затем отмывали 2 раза в калий-фосфатном буфере (50 мМ, pH 8,0). Для приготовления бесклеточного экстракта использовали 30% раствор калий-фосфатного буфера (50 мМ, pH 8,0), содержащем 3 мМ ЭДТА и 0,1 М сахарозы.

Клетки разрушали с помощью ультразвука, используя дезинтегратор «Sonifier-450» («Brandson», США).

Гомогенат центрифугировали при 11 000 оборотов/мин в течение 30 мин, супернатант использовали для дальнейшей работы.

Активность DAAO определяли спектрофотометрически на приборе Ultrospec 2100 pro («Amersham», UK).

Результаты и обсуждение. Установлено, что способностью к

синтезу DAAO обладают 4 из 12 проверенных штаммов микроорганизмов *T. variabilis* 93, *T. variabilis* 137, *C. boidinii* 29 и *O. angusta* 153. Наиболее высокие показатели по уровню синтеза наблюдались у *T. variabilis* 93, *T. variabilis* 137 (0,45-1,75 ед/мл).

Важной характеристикой DAAO является их субстратная специфичность. Следует отметить, что согласно литературным данным DAAO характеризуются широкой субстратной специфичностью [2–5]. Была проверена способность ферментов отобранных штаммов к катализу реакций окисления D-метионина, D-аланина, D-серина. Особый интерес представлял D-аланин, как одна из наиболее часто встречающихся аминокислот клеточной стенки микроорганизмов.

Показано, что *T. variabilis* 93, *T. variabilis* 137, *C. boidinii* 29 обладали способностью катализировать реакции окисления всех трех исследуемых аминокислот. А DAAO *O. angusta* 153 проявляла специфичность только к D-аланину. По скорости катализируемых реакций следует выделить DAAO *T. variabilis* 93 и *T. variabilis* 137. Кроме того, был отмечен интересный факт, обнаруженный в процессе хранения ферментов: DAAO *T. variabilis* 93 сохраняла 100% активности при температуре хранения – 20°C в течение 1 мес.

Заключение. Таким образом, проведен скрининг штаммов микроорганизмов по их способности синтезировать фермент DAAO. Установлено, что *T. variabilis* 93, *T. variabilis* 137, *C. boidinii* 29 и *O. angusta* 153 обладают способностью к синтезу DAAO. Для дальнейших молекулярно-генетических исследований отобрано 2 штамма микроорганизмов: *T. variabilis* 93 и *T. variabilis* 137.

ЛИТЕРАТУРА

1. Curti, B. D- and L- amino acid oxidases / B. Curti, S. Ronchi, M. Pilone // Chemistry and Biochemistry of Flavoenzymes. – 1992. – Vol. 3. – P. 69 – 94.
2. Pilone, M. D-Amino acid oxidase: new findings / M. Pilone // Cellular and molecular sciences. – 2000. – Vol. 57. – P. 1732–1747.
3. Tishkov, V. I. D-Amino acid oxidase: structure, catalytic mechanism, and practical application / V.I. Tishkov, S.V. Khoronenkova // Biochemistry. – 2005. – Vol. 70, № 1. – P. 40-54.
4. Pollegioni, L. Physiological functions of D-amino acid oxidases: from yeast to humans / L. Pollegioni, L. Piubelli, S. Sacchi, M. Pilone, G. Molla // Cell. Mol. Life Sci. – 2007. – Vol. 64. – P. 1373 – 1394.
5. Pollegioni, L. Properties and applications of microbial D-amino acid oxidases: current state and perspectives / L. Pollegioni, G. Molla, S. Sacchi, E. Rosini, R Verga, M. Pilone // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2008. – Vol. 78. – P. 1–16.

Л. А. Жуковская, канд. биол. наук, доц., ст. науч. сотр.
Т. В. Семашко, канд. биол. наук, доц., зав. лаб.
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛОСОК ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ГЛЮКОЗЫ В МОЧЕ

Глюкоза, (D-глюкоза, $C_6H_{12}O_6$ – органическое соединение, углевод, моносахарид (6-атомный гидроксильный альдегид)), один из самых распространённых источников энергии в живых организмах [1]. Глюкоза является предшественником синтеза нуклеотидов, входящих в состав ДНК и РНК, участвует в образовании липидов и аминокислот.

У здоровых людей глюкоза перерабатывается и в кровоток не попадает, но при болезнях, сопровождающихся гипергликемией – высоким уровнем глюкозы в крови, она обнаруживается и в моче. Присутствие глюкозы в моче называется глюкозурией. Глюкозурия может наблюдаться при нарушении обмена веществ, поражении нервной системы, некоторых генетических заболеваниях. Одной из причин появления глюкозы в моче является нарушение реабсорбции глюкозы в почках в связи с их поражением. Это может свидетельствовать о таких заболеваниях как пиелонефрит, гломерулонефрит, почечная недостаточность. Повышение концентрации сахара в моче также может проявляться у беременных пациенток на поздних сроках. Следует отметить, что глюкоза в моче может регистрироваться и у здоровых людей при переизбытке углеводов в продуктах, стрессе, физических нагрузках.

Цель работы – оценка стабильности тест-полосок диагностических для качественного и полуколичественного определения содержания глюкозы в моче.

В основе метода определения глюкозы лежит специфическая ферментативная реакция окисления глюкозы под действием глюкозооксидазы до глюконовой кислоты и пероксида водорода. В последующем в присутствии фермента пероксидазы пероксид водорода взаимодействует с хромогеном, образуя окрашенное соединение. Степень окраски соединения пропорциональна содержанию глюкозы в исследуемой моче.

Были изготовлены опытные образцы тест-полосок, в составе реагентных зон аналитических элементов которых использовался лиофилизированный ферментный препарат «Глюкозооксидаза», который получают в лаборатории биотехнологии микромицетов Института микробиологии НАН Беларуси в результате глубинного культивирования мицелиального гриба *Penicillium adametzii*, последующего уль-

трафильтрационного концентрирования культуральной жидкости, обессоливания и сублимационного высушивания [2, 3].

Реагентная зона диагностических тест-полосок исходно имеет желтое окрашивание, которое в присутствии глюкозы изменяет цвет на зеленый.

Установлено, что присутствие в моче аскорбиновой кислоты в физиологических концентрациях не влияет на результаты определения. Ложноположительные или ложноотрицательные результаты могут быть вызваны недостаточной чистотой посуды для сбора мочи. Для анализа может использоваться, как утренняя порция мочи, так и суточная – вся моча, выделяемая из организма на протяжении суток.

Оценку стабильности диагностических тест-полосок, предназначенных для качественного и полуколичественного определения экспресс-методом в моче глюкозы проводили в течение 6 месяцев (детекция на 1, 3 и 6 месяцев) при хранении тест-полосок в термостатах при температурах +22 °С (контроль в соответствии с ТУ РБ 100060102.001-2000), +30 °С (опыт), в помещении при комнатной температуре (+16– +25 °С), а также в течение 25 суток (детекция на 14 и 25 сутки) при температуре +40 °С (опыт).

Содержание глюкозы в исследуемых жидкостях (г/л): 0,5; 1,0; 5,0.

В результате проведения испытаний установлена зависимость изменения цвета тест-полосок в соответствии с индикаторной шкалой (от желтого до зеленого), а также составом и концентрацией анализируемого вещества на протяжении всего исследуемого периода (1, 3 и 6 месяцев хранения).

Показано, что после вскрытия упаковки при хранении в термостате при температурах +22 °С и +30 °С и в помещении при комнатной температуре (+16– +25 °С), изготовленные тест-полоски сохраняли свою стабильность в течение 3 месяцев, что соответствует заявленным требованиям. Их окраска при добавлении индикаторных субстратов менялась в соответствии с ТУ РБ 100060102.001-2000. Следует отметить, что индикаторный элемент тест-полосок сохранял свою стабильность и при повышенной температуре (+40 °С) в течение всего исследуемого срока, что свидетельствует о его стабильности.

Также показано, что аналитические зоны, стабильно изменяют цвет в зависимости от концентраций исследуемого аналита (глюкозы, 0,5 г/л; 1,0 г/л; 5,0 г/л) при их хранении в герметично закрытой упаковке (пластиковом контейнере) в течение 6 месяцев как при температуре +22 °С (контроль), так и при температуре +30 °С (опыт). Установленный в ТУ РБ 100060102.001-2000 срок хранения 24 месяца бу-

дет соблюден при условии упаковки тест-полосок в плотно закрытые упаковки.

Таким образом, показатели тест-полосок работают стабильно, сроки их хранения обоснованы и соответствует ТУ РБ 100060102.001-2000.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dridi, S. Nutritional Biochemistry: From the Classroom to the Research Bench / S. Dridi – Bentham Science Publishers, 2022. – 287 с.

2. Семашко Т. В., Михайлова Р. В., Жуковская Л. А., Чихаева О. В. Получение препаратов глюкозооксидаз методом сублимационного высушивания // Микробное разнообразие: состояние, стратегия сохранения, биотехнологический потенциал ICOMID 2008 : материалы международной конференции. Пермь – Нижний Новгород, 27 сентября – 4 октября 2008 г. – Пермь, 2008. – С. 92.

3. Семашко Т. В., Михайлова Р. В., Жуковская Л. А., Лобанок А. Г. Оптимизация параметров лиофилизации глюкозо-оксидазы *Penicillium adametzii* и подбор стабилизаторов фермента // Микробные биотехнологии : фундаментальные и прикладные аспекты : сб. науч. тр. – Минск, 2009. – Т. 2. – С. 372–383.

УДК 615.477.2

Б. О. Аннаев, преп.
(ИТИТ, г. Ашхабад, Туркменистан)

МЕТОД ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМИОГРАФИИ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННЫМ ПРОТЕЗОМ РУКИ

Сегодня с помощью инновационных технологий возможно частично или полностью восстановить потерянные конечности физически ограниченных людей.

Протезирование является смежной дисциплиной между медициной и техникой, тесно связано с ортопедией, травматологией, восстановительной хирургией.

Работа с оставшимися нервными окончаниями утраченной конечности – один из основных этапов протезирования. Обычно, когда человек думает о движении руки, мозг, через нервные окончания посылает импульс соответствующим мышцам. В результате мышцы под воздействием нервных окончаний, начинают сокращаться. После ампутации руки оставшиеся нервные окончания частично сохраняют

свою активность. Идея, считывания специальными устройствами нервных импульсов и передача их двигательный механизм лежит в основе протезирования. Для анализа активности оставшихся после ампутации мышц производится электромиографическое исследование. Электромиография - это метод, используемый для проверки биоэлектрической активности мышц и нервов. [1]

В данной работе был выбран электромиограф MyoWare Muscle Sensor (AT-04-001), который является портативным и экономически целесообразным для использования в данном проекте. Устройство для электромиографии показано на рисунке ниже.



**Рисунок 1 – MyoWare Muscle Sensor (AT-04-001)
электромиографический датчик**

Аппарат электромиографии позволяет определить активность мышц, оставшихся после травмы. Тесты, показанные на рисунках, были выполнены с использованием программного обеспечения Arduino IDE. Изменение кривой в зависимости от активности мышц можно увидеть на рисунках ниже. [2]



**Рисунок 2 – Результаты электромиографического датчика
(напряжённое состояние мышц)**

Как видно на рисунках, активность мышечных волокон повышается при напряжении руки, соответственно при расслабленной руке активность мышц понижается. Активность мышц можно увидеть на графике программного обеспечения. В рамках протезирования с пациентом проводятся множество тренировок для восстановления связи

между мозгом и оставшейся частью руки, в результате пациент учится напрягать мышцы культи, с которых и будут считываться данные.

Основным требованием пользователей автоматизированных протезов на мировом рынке является не изобилие протезных функций, а простота их управления.

Одним из основных этапов протезирования является изготовление 3D-модели протеза с учётом особенностей травмы и оставшейся части руки. 3D-модель протеза разработана с помощью специализированного программного обеспечения и распечатана на 3D-принтере. В данной работе в качестве примера была использована роботизированная рука. Использование 3D-технологий в протезировании позволяет нам изучить характеристики степени травмы каждого человека индивидуально и построить подходящий протез в соответствии с этими характеристиками [3].

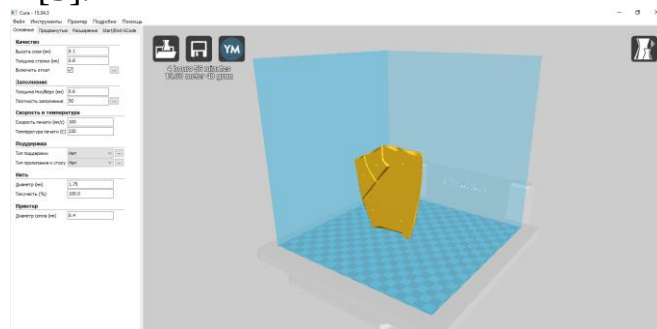


Рисунок 4 – Процесс подготовки модели к печати

Следующим этапом является разработка механической конструкции, обеспечивающей движение и сгибание пальцев протеза. В результате тестирований в качестве подходящего элемента для механической части был выбран мотор ServoMG996R. Сервомоторы могут совершать пошаговые движения в диапазоне от 0 до 180 градусов, чего достаточно для выполнения различных манипуляций пальцев и кисти протеза. [4]

С управляющего микроконтроллера отправляется модулированный сигнал для поворота серводвигателя на определенный угол. Управляющий сигнал представляет собой импульс с постоянной частотой и переменной длительностью. Угол поворота серводвигателя зависит от длительности импульса. Как только модулированный сигнал достигает платы управления двигателем сервомотора, микросхема в составе сервомотора генерирует свой импульс в соответствии с нынешней позицией выходного вала. Затем сравнивается длительность двух импульсов. В случае различия длительности импульсов, двигатель начинает вращаться до указанного градуса. Как только длительность импульсов сравнивается, двигатель прекращает движение [5].

Для своевременного чтения импульсов идущих от нервных окончаний и преобразования их в соответствующие сигналы для сервоприводов, необходим микроконтроллер с достаточной вычислительной способностью. В качестве оптимального решения был выбран микроконтроллер Atmega328P, являющийся продуктом компании ATMEL. Данный микроконтроллер способен работать на частотах до 20МГц чего вполне достаточно для приёма, обработки и передачи электромиографических данных, в зависимости от состояния мышц в механическую часть протеза.



Рисунок 5 – Сервопривод MG 996R

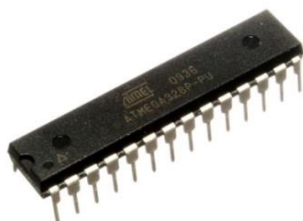


Рисунок 6 – Микроконтроллер Atmega 328P



Рисунок 7 – Распечатанная на 3D принтере роботизированная рука

В ходе проведенного анализа был выбран набор элементов для процедуры электромиографии, проведен обзор предлагаемых на мировом рынке электромиографических устройств, выявлены их преимущества и недостатки также был выбран оптимальный сенсор для этого проекта. При помощи электромиографического сенсора была исследована активность мышц. В следствии метод электромиографии был использован для управления роботизированной рукой.

Развитие мио-протезирования с учетом травм человека будет большим подспорьем для людей с ограниченными физическими возможностями, что приведет к развитию здравоохранения и промышленности во всём мире.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров В.Г., Замиладский Ю.И., Буров Г.Н., Курдыбайло С.Ф. Технология изготовления протезов верхних конечностей. 2008.
2. Матев И. Реабилитация при повреждениях руки. 2019.
3. Филатов В.И. Протезирование детей с дефектами конечностей 1981.
4. Протезирование верхней конечности. Меркушин А.П. г.Томск 2017.
5. Кондрашин Н.И., Санин В.Г. Ампутация конечностей и первичное протезирование 1984.

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОЛОЧНОГО ПРОДУКТА ОБОГАЩЕННОГО МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ

Полноценное и здоровое питание – одно из наиболее важных и необходимых условий для сохранения жизни и здоровья нации. В последние годы получило развитие новое направление – функциональное питание, предусматривающее разработку продуктов целенаправленного действия. Мы предлагаем разработку функционального молочного продукта – биойогурта, обогащенного микроэлементами для профилактики и коррекции их недостаточности.

Тенденции развития науки о функциональном питании и внедрение технологий производства функциональных продуктов имеют положительную динамику. Так, в последние годы особую значимость и широкое распространение получают функциональные пищевые продукты как новое и перспективное направление в современной пищевой индустрии для улучшения структуры питания, улучшения здоровья населения, профилактики и вспомогательного средства при лечении заболеваний. Продукт функционального назначения – это специальный пищевой продукт, предназначенный для систематического употребления в составе пищевых рационов всеми возрастными группами населения, обладающий научно обоснованными и подтвержденными свойствами, снижающий риск развития определенных заболеваний, а также предотвращающий дефицит, или восполняющий имеющийся в организме человека дефицит веществ. Данные продукты способствуют сохранению и улучшению здоровья за счет наличия в их составе физиологических пищевых ингредиентов и веществ для улучшения обменных процессов и физиологического состояния организма (ГОСТ Р 52349-2005). Эти продукты должны употребляться регулярно в составе нормального рациона питания [1].

Цель работы: проанализировать перспективы создания функционального продукта питания – биойогурта для лечения и профилактики недостаточности микроэлементов; получение кисломолочного продукта, обладающего высокой пищевой и биологической ценностью.

Задачи исследования: исследовать современное обогащение продуктов йодом и селеном, определить эффективные методы обогащения, сделать вывод о целесообразности работы.

Методы исследования: сравнение методик обогащения продуктов, лабораторный опыт получения синтезированных добавок, обзор научной литературы.

Поскольку питание современного человека в целом не в полном объеме удовлетворяет потребностям организма в поступлении всех необходимых для него веществ, продукты функционального назначения – это хороший способ поддержания здоровья населения.

Функциональные продукты питания создаются путем снижения в традиционных продуктах вредных для здоровья компонентов и обогащения их функциональными пищевыми ингредиентами. В первую очередь это можно отнести к обогащению продуктов микроэлементами, необходимых организму, недостаток которых вызывает серьезные нарушения. Мы предлагаем экологически безопасное производство функционального молочного продукта питания – йогурта, обогащенного йодом и селеном. Постараемся проанализировать перспективы внесения разного рода добавок. Функциональное питание позволяет не только сохранить здоровье, но и в определенной мере заменить лекарственные препараты. При помощи профилактического питания можно снизить количество заболеваний, связанных со старением на 80%, диабетом – на 50%, сердца – на 25%, органов зрения – на 20% [2, 3].

Обогащение продукта йодом. Йод – биологически значимый элемент, который нужен организму для синтеза гормона щитовидной железы – тироксина. В природе йод встречается редко, за исключением морепродуктов. Его накапливают водоросли. Так из одной тонны ламинарии получают 5 килограммов йода. На территории большей части Российской Федерации наблюдаются

недостаточные уровни содержания природного йода в почве, воде, продуктах питания. Дефицит йода вызывает множество патологий в любом возрасте, поэтому важно контролировать этот показатель не только у детей и беременных, но и у взрослых. К йододефицитным патологиям относятся врожденные аномалии, умственная отсталость, глухонмота, косоглазие, низкорослость, нарушение умственного, полового и физического развития, зоб, гипотиреоз и другие.

Перспективы создания биойогурта, обогащенного йодом. В настоящий момент самым перспективным является получение йода из морских водорослей. Поскольку здоровье нации зависит от качества потребляемой пищи, мы считаем логичным создание продуктов функционального назначения, обогащенными йодом. Главным принципом создания функционального продукта питания нового вида является

достижение максимально возможного уровня полноценности и гарантированной безопасности изделия [4]. Биойогурт будет содержать в качестве исходных компонентов молоко коровье, овсяные хлопья, закваску в виде бактериального концентрата, мед пчелиный натуральный, стабилизатор и дополнительно концентрированную молочную сыворотку, цукаты, курагу, йод.

Обогащение продуктов селеном. Селен играет ключевую роль в работе антиоксидантной системы защиты организма. Это значит, защищает клетки нашего организма от повреждения и гибели. Значение селена трудно переоценить. Это микроэлемент, оказывающий влияние на функциональную активность щитовидной и поджелудочной железы, печени, сердечно-сосудистой системы, участвующий во многих других жизненно важных процессах. Нехватка селена наблюдается более чем у 80% россиян, что подтверждено данными Института питания РАН и многочисленными клиническими исследованиями [5].

Усваиваться селен будет лучше, если организм не испытывает дефицита витамина Е, а вот сахар в чистом виде и вся пища, где он содержится в больших количествах, усвоению селена, наоборот, препятствуют. Поэтому у детей раннего возраста рекомендуется использовать в питании специализированные продукты питания, которые сбалансированы по составу необходимых микроэлементов и витаминов. Нехватка селена не может быть восполнена повышенным потреблением других антиоксидантов. То есть если селена в организме недостаточно, риск возникновения различных заболеваний существенно увеличивается.

С другой стороны, доказано, что достаточное потребление селена снижает риск сердечнососудистых, раковых и других заболеваний. Наиболее безопасными формами селена являются селенсодержащие аминокислоты, такие как селенметионин и селенистеин. Одним из наиболее распространенных способов получения этих нутриентов является обогащение растений с применением селенсодержащих питательных растворов и удобрений. Полученные вещества вносятся в йогурт, после чего продукт приобретает повышенную пищевую и физиологическую ценность.

Выводы. Предложена экологически безопасная технология получения кисломолочного продукта, обладающего высокой пищевой и биологической ценностью. Разработан и получен биойогурт функционального назначения, обладающего повышенной пищевой и физиологической ценностью для устранения и предотвращения заболеваний,

связанных с недостатком йода и селена в организме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Еремян, Э. А. Пищевая ценность семян черного кунжута / Э. А. Еремян, А. Черниховец, Т. В. Щеколдина // Материалы межд. науч. практ. конференции «Управление инновациями в современной науке». – Самара : Изд-во «Аэтерна». 2015. С. 96–99.
2. Першакова, Т. В. Разработка технологии вафельных полуфабрикатов на основе лечебных минеральных вод / Т. В. Першакова, Т. В. Яковлева, Н. Н. Петренко // Известия вузов. Пищевая технология. 2009. № 4. С. 46–47.
3. Николаев И. А., Гладких С.Н. Разработка продуктов функционального назначения для лечения и профилактики недостаточности микроэлементов / Физиологические, психофизиологические проблемы здоровья и здорового образа жизни: материалы XI Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием. Екатеринбург 23–24 апреля 2020 г. Уральский государственный педагогический университет. Екатеринбург. 2020. С. 169–172.
4. Иванкина, Н. Ф. Функциональная пищевая добавка вторичного сырья пантового оленеводства для обогащения кондитерских изделий / Н. Ф. Иванкина, Е. И. Решетник, Н. А. Фролова // Дальневосточный аграрный вестник. 2013. № 4. С. 126–130.
5. Патент № 2356246. Комплексная добавка с биологически активными свойствами для мучных изделий, изготовленных на основе соевого напитка и/или соевой окары, и продукт, ее содержащий / С. Л. Люблинский, И. Н. Люблинская, Ю. М. Канцельсон [и др.]: заявл. 11.12.2006 г; опубл. 27.05.2009 г; Бюл. № 11.

УДК 615

И.Б. Харитонова, канд. техн. наук, ст. препод.
(СПБПУ, г. Санкт-Петербург, Россия)

ИЗУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА СЕЛЬДЕРЕЯ ПАХУЧЕГО

Сельдерей пахучий (лат. *Arium graveolens*) – ценная культура, широко распространенная в нашей стране. Научное название рода *Arium* происходит от кельтского слова *ароп* («вода») и дано растению за любовь к влажным местообитаниям. Помимо использования в пищу корнеплоды сельдерея ценны как лечебное средство при нарушениях водно-солевого обмена, подагре, ревматизме, болезнях почек, мочевого пузыря, предстательной железы [1]. Во всех частях растения со-

держатся витамины и эфирные масла. Сельдерей (листья, стебель и корень) прекрасно используют в кулинарии и консервной промышленности; эфирные масла – в фармацевтической промышленности. Это растение часто используется в народной медицине для предупреждения и лечения многих заболеваний благодаря его лечебным и целебным свойствам. Корень и листья сельдерея обладают выраженными антиоксидантными свойствами. Сельдерей является полезным продуктом питания и лечебным средством. В корнях и листьях содержатся аминокислоты (тирозин, аспарагин), а также эфирные масла (в корнеплодах до 10, в листьях - до 30 мг/ %), микроэлементы, никотиновая кислота, каротин, витамины группы В (тиамин, рибофлавин), витамины К, Е, аскорбиновая кислота. Сельдерей обладает успокаивающими свойствами, используется для лечения нервных расстройств, которые возникают в результате переутомления, замедляет процессы старения, обеспечивает стабильность клеток организма.

Эфирное масло, которое находится в корнях и стеблях стимулирует секрецию желудочного сока. Сельдерей особенно рекомендуют пожилым людям, так как он улучшает водно-солевой обмен, его включают в меню больных сахарным диабетом, используют для усиления половой функции, регулирования деятельности печени и почек. Сельдерей – хорошее снотворное, болеутоляющее, ранозаживляющее средство, применяется от ожирения, для нормализации обмена веществ, профилактики атеросклероза, как противоаллергическое. Сельдерей может использоваться как биологическая добавка при производстве функциональных пищевых продуктов [2]. Химический состав стебля и корня сельдерея представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав высушенных растений на 100 г и суточная потребность человека в некоторых веществах

Вещество растение	Стебель сельдерея	Корень сельдерея	Суточная потребность
Белки, г	11,30	8,00	75,00
Жиры, г	2,10	2,00	83,00
Углеводы, г	63,70	36,60	365,00
β-каротин, мг	1,20	0,01	5,00
В ₁ , мг	0,44	0,06	1,50
В ₂ , мг	0,50	0,20	2,00
С, мг	86,50	15,00	70,00
РР, мг	4,64	18,00	20,00
Fe, мг	7,83	4,00	14,00
Калий, мг	4388,00	2760,00	3500,00
Ca, мг	587,00	542,00	1000,00
Mg, мг	196,00	284,00	400,00
Na, мг	1435,00	662,00	4000,00
фосфор, мг	402,00	232,00	1000,00
рутин, мг	695,00	120,00	35,00
Пищевые волокна, г	28,00	24,00	30,00

Таблица 2 – Аминокислотный состав корня сельдерея, мг/100 г

Название	Суточная потребность, мг	Сельдерей (корень)	
		свежий	высушенный
Аспарагиновая кислота	600,00	583,29	551,00
Треонин	250,00	381,03	351,30
Серин	300,00	455,55	432,50
Глутаминовая кислота	1600,00	2897,15	2722,30
Пролин	500,00	913,23	886,05
Цистин	250,00	201,38	189,85
Глицин	300,00	494,15	477,20
Аланин	300,00	456,75	434,50
Валин	400,00	570,30	550,90
Метионин	300,00	274,33	256,40
Изолейцин	350,00	361,20	326,70
Лейцин	500,00	701,90	690,58
Тирозин	350,00	81,15	78,31
Фенилаланин	350,00	434,70	422,72
Гистидин	200,00	467,21	460,00
Лизин	400,00	446, 20	438,00
Аргинин	600,00	492,25	484,40

Аминокислотный состав растительных продуктов – важная информация и необходимый критерий для определения их биологической ценности.

Целью данных исследований являлось изучение качественного состава и количественного содержания аминокислот в высушенных белых корнях сельдерея. Определение содержания суммы аминокислот проводили с помощью спектрофотометрического анализа. Качественный состав и количественное содержание аминокислот в сырье проводили с использованием ионообменной жидкостной колоночной хроматографии. Проводили сравнение хроматограмм стандартного образца аминокислот с аминокислотами в исследуемом сырье.

В табл. 2 представлены полученные данные по аминокислотному составу высушенных белых корней сельдерея.

В результате исследовательской работы было установлено наличие 17 аминокислот, в т. ч. незаменимых: лизин, гистидин, треонин, валин, метионин, изолейцин, лейцин, фенилаланин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кортиков, В.Н. Лекарственные растения / В.Н. Кортиков, А.В. Кортиков. – М.: Рольф, 1999. – 768 с.
2. Харитонов, И. Б. Разработка состава и технологии йогурта с пряно-ароматическими лекарственными растениями / И. Б. Харитонов // Научная жизнь. – 2023. – Т. 18, № 4(130). – С. 582–589.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЯХ И ОВОЩАХ

Лекарственные растения являются перспективным сырьем для создания новых видов пищевых продуктов. Они могут применяться в пищевой промышленности для улучшения вкусовых достоинств и насыщения полезными веществами некоторых диетических продуктов. Наибольший интерес представляет использование чабреца, мелиссы, шалфея, душицы и ревеня, так как эти растения богаты биофлавоноидами, следовательно, будут оказывать регулирующее действие на организм человека в целом.

Чабрец (тимьян) обыкновенный (лат. *Thymus vulgaris*) содержит горькие и дубильные вещества, тритерпеноиды, камедь, флавоноиды, яблочную, тимоловую, урсоловую, хлорогеновую, олеановую, хинную и другие кислоты, белки, жиры, углеводы, антоцианы, сапонины, смолы, витамины, макро- и микроэлементы. Биологически активные вещества, содержащиеся в листьях тимьяна, обладают антибактериальной, противогрибковой и антиоксидантной активностью, оказывают выраженное отхаркивающее действие, усиливают желудочную секрецию, ослабляют спазмы желудочно-кишечного тракта, нормализуют микрофлору кишечника, подавляют метеоризм [1, 2].

В мелиссе (лат. *Melissa*) содержится эфирное масло (в листьях его больше, чем в стеблях), в которое входят цитраль, цитронеллаль, мирцен, гераниол, линалоол, цинеол; аскорбиновая кислота (до 150 мг %), каротин (7 мг %), смола, горечи, немного слизи, дубильные вещества, кислоты кофейная, олеановая, урсоловая, хлорогеновая, янтарная, витамины В₁, В₂, С, флавоноиды, терпеноиды, ароматические соединения. В семенах содержится до 20 % жирного масла.

Шалфей (лат. *Salvia*) с давних времен известен как одно из наиболее популярных лекарственных растений. В листьях шалфея содержатся эфирные масла (0,5-2,5%), в состав которых входят цинсол, α -пинен, β -туйон, α -туйон, сильвен, цедрин, борнеол, камфора. Обнаружены дубильные вещества, смола, флавоноиды, алкалоиды, урсоловая, олеановая и хлорогеновая кислоты, горечи, витамин Р, никотиновая кислота, камедь, крахмал. Обладает сильным бактерицидным свойством, успокаивающим, дезинфицирующим, отхаркивающим, вяжущим, кровоостанавливающим, противовоспалительным, желче-

гонным, мочегонным. Противомикробные свойства связаны с эфирным маслом, противовоспалительные – с дубильными веществами, флавоноидными соединениями и витамином Р [3].

Ревень (лат. *Rheum*) – один из ранних витаминных овощей, богатый полезными веществами. В нем содержатся витамины группы В, витамин С, каротин, микроэлементы, крахмал, смолы, дубильные вещества, флавоноиды, минеральные соли, белки, углеводы, витамины Н, Е, магний, фосфор, кальций, калий, фолиевая кислота, клетчатка. Черешки листьев содержат яблочную (2%), лимонную, янтарную, щавелевую и другие органические кислоты, пектиновые вещества (до 1,5%), танин. Значительное количество яблочной кислоты в черешках придает им вкус и аромат яблок. Имеет кислый, вяжущий вкус, сходный со вкусом щавеля. Из черешков листьев ревеня готовят супы, пюре, кисель, компот, джем, начинку для пирогов, варенье, повидло, желе, цукаты.

В траве душицы обыкновенной (лат. *Origanum vulgare*) обнаружено эфирное масло (до 1,2%), обладающее приятным ароматом, в состав которого входит тимол (до 50%), цимол, карвакрол и другие летучие и ароматические соединения. Кроме того, растение содержит жирное масло, флавоноиды, аскорбиновую кислоту (в цветках – 166 мг%, в листьях – 565 мг%, в стеблях – 58 мг%) и дубильные вещества (до 19%). Семена содержат большое количество жирного масла (до 28%) [1]. В душице содержатся микроэлементы: медь, цинк, кобальт, марганец, алюминий, молибден, хром, ванадий, никель, селен, стронций, свинец, бор; макроэлементы: кальций, калий, железо, магний; зола [4, 5].

Флавоноиды являются эффективными поглотителями свободных радикалов, выполняют роль сильных антиоксидантов и обеспечивают защиту от окисления и повреждения свободными радикалами. По величинам подвижности в растворителях (R_f), флюоресценции в УФ-свете, качественным реакциям, сравнением с образцами свидетелей идентифицированы флавоноиды, гидроксикоричные кислоты и кумарины (табл. 1). В табл. 2 представлены данные количественного анализа суммы флавоноидов в пересчете на рутин.

Таблица 1 – Хроматографическая характеристика фенольных соединений в исследуемых образцах

Вещество	Окраска пятен в УФ-свете	Значение R_f	Объект исследования
1	2	3	4
Флавоноиды			
Рутин	коричневая	0,68	Ревень, чабрец, Melissa, шалфей, душица

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Кверцетин	Желтая	0,78	Мелисса, ревень, шалфей, душица
Лютеолин	темно-желтая	0,85	Шалфей, душица, чабрец, мелисса
Апигенин	коричневая	0,89	Чабрец, душица, шалфей, мелисса
Кверцитрин	темно-желтая	0,72	Мелисса
Кемпферол	желто-зеленая	0,82	Шалфей, душица
Оксикоричные кислоты			
Кофейная	светло-голубая	0,80	Мелисса, чабрец, ревень, шалфей, душица
Хлорогеновая	голубая	0,62	Мелисса, чабрец, шалфей
Феруловая	фиолетово-голубая	0,88	Мелисса, шалфей
Кумарины			
Эскулетин	голубая	0,46	Мелисса, шалфей

Таблица 2 – Количественное содержание флавоноидов в исследуемых образцах в пересчете на рутин

Объект исследования	Сумма флавоноидов в пересчете на рутин, %	Оптическая плотность
Мелисса	0,55±0,03	0,455
Шалфей	1,24±0,05	0,443
Чабрец	1,56±0,02	0,540
Душица	0,81±0,02	0,283

В результате исследовательской работы было проведено количественное определение суммы флавоноидов в пересчете на рутин. Как следует из табл.2, растения богаты биофлавоноидами, особенно высокое содержание обнаружено в чабреце и шалфее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лавренов В.К. Энциклопедия пищевых лекарственных растений / В.К. Лавренов, Г.В. Лавренова. – М.: ООО «Издательство АСТ», 2001. – 480 с.
2. Гаммерман А.Ф. Лекарственные растения / А.Ф. Гаммерман, Г.Н. Кадаев. – М.: Высшая школа, 1990. – 544 с.
3. Березовская Н.Н. Витамин (Р) полифенолы / Н.Н. Березовская. – М.: Медицина, 1974. – 468 с.
4. Пустырский И. Н. Универсальная энциклопедия лекарственных растений / И.Н. Пустырский. – М.: Махаон, 2000. – 656 с, ил. – (Мир энциклопедий).
5. Лавренова Г.В. От всех болезней / Г.В. Лавренова. – Донецк: МП «Отечество», 1994. – 523 с.

УДК: 539.23+577.114+546.57

М. А. Белявская, мл. науч. сотр.,
Е. В. Хаинская, мл. науч. сотр.,
В. В. Николайчук, асп., науч. сотр.,
К. С. Гилевская, вед. науч. сотр., канд. хим. наук
(ИХНМ НАН Беларуси, г. Минск)

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ «УМНЫЕ» МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕКТИНА И ХИТОЗАНА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

В последнее время ультратонкие пленки на основе полисахаридов активно изучаются в связи с возможностью их использования в биомедицине, фармакологии, клеточной инженерии и других областях. Материалами для создания таких покрытий могут служить природные и синтетические полимеры, наночастицы и др. Среди природных полимеров наиболее перспективны такие полисахариды, как пектин и хитозан, а также их производные, например конъюгаты с фрагментами фенольных кислот [1].

Варьируя качественный и количественный состав таких покрытий, можно получить пленки с улучшенными функциональными свойствами: механическими, противомикробными, антибактериальными, противовоспалительными и т.д.

Цель работы: формирование ультратонких многослойных покрытий на основе производных пектина и хитозана с заданными свойствами (толщина, гидрофильность, устойчивость к стерилизации, антиоксидантная активность) пригодных для модификации полипропиленовых сетчатых имплантов.

В работе использовали хитозан (Chit30, 30кДа, степень деацетилирования 85%), нанокомпозит пектин с серебром (ClassicAg25) [2], конъюгат хитозан-галловая кислота (ChitGal, степень пришивки $30,9 \pm 1,5\%$).

Тонкие пленки получали методом послойного осаждения полиэлектролитов (Layer-by-Layer assembly, LbL) на стеклянных и кремниевых подложках, в качестве поликатиона использовали Chit30 и конъюгат ChitGal, в качестве полианиона – нанокомпозит ClassicAg25. Закономерности чередующейся адсорбции компонентов изучали *in situ* методом кварцевого микровзвешивания (QCM-D, Biolin Scientific).

Морфологию поверхности и шероховатость (Rms) полученных пленок до и после стерилизации этанолом исследовали методом атомно-силовой микроскопии (Nanoscope IIIA, Veeco). Антирадикальную

активность полученных материалов определяли спектрофотометрическим методом (СМ2203, Solar) с использованием катион-радикала АВТС⁺. Краевой угол смачивания (КУС, Θ) определяли методом лежащей капли.

Методом послойного осаждения получены мультислойные покрытия (Chit30/ClassicAg)₁₀ и (ChitGal/ClassicAg)₁₀. С увеличением числа бислоев масса покрытий возрастает линейно (рисунок 1а).

Анализ зависимости частоты колебаний резонатора от диссипации энергии (D) свидетельствует о формировании вязкоэластичных слоев (рисунок 1 б). Оцененное значение толщины мультислойного покрытия (Chit30/ClassicAg)₁₀ составляет 15,74±1,79 нм.

Введение в состав пленок модифицированного фрагментом галловой кислоты хитозана приводит к формированию покрытий с большей в 2 раза толщиной – 37,36± 6,93 нм. Сформированные покрытия имеют бездефектную поверхность и однородную гладкую морфологию поверхности: показатель шероховатости не превышает 3 нм (рисунок 2, таблица 1).

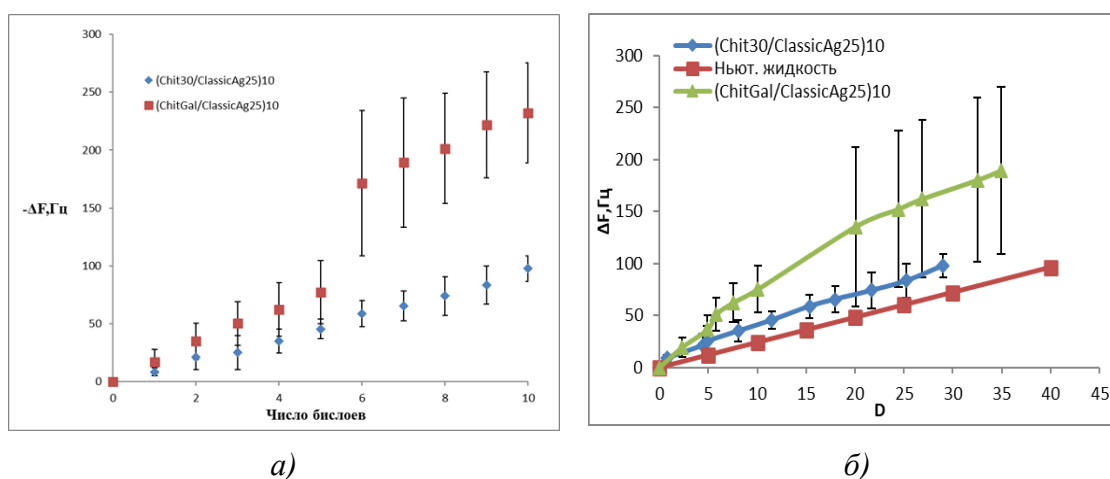


Рисунок 1 – Зависимость частоты колебаний (F) кварцевого резонатора от числа бислоев (а) и D (б) при формировании пленок

Покрyтия являются гидрофильными, краевой угол смачиваемости менее 60° (таблица 1).

Стерилизация обработкой 70%-ным этиловым спиртом приводит к незначительным изменениям морфологии покрытий (рисунок 2 б, г) и увеличению значений КУС на 17,7% и 15,4% для образцов (Chit30/ClassicAg)₁₀ и (ChitGal/ClassicAg)₁₀ соответственно (табл.).

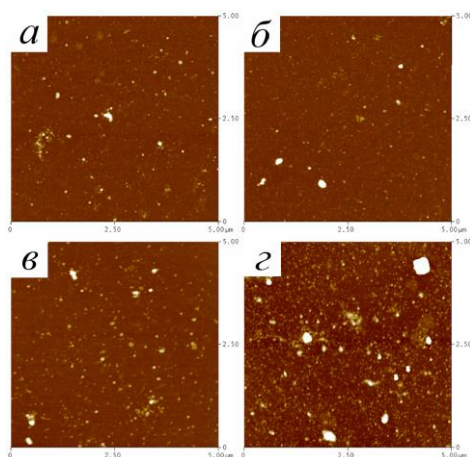


Рисунок 2 – АСМ-изображения (Chit30/ClassicAg)₁₀ и (ChitGal/ClassicAg)₁₀ до и после стерилизации: а - (Chit30/ClassicAg)₁₀ до, б - (Chit30/ClassicAg)₁₀ после, в - (ChitGal/ClassicAg)₁₀ до, г - (ChitGal/ClassicAg)₁₀ после. Перепад по z - 50 нм.

Таблица – Значения шероховатости и КУС образцов

Образец	До стерилизации		После стерилизации	
	Rms, нм	Θ, °	Rms, нм	Θ, °
(Chit30/ClassicAg) ₁₀	2,0±0,8	35,9 ±4,0	1,2±0,3	53,6 ± 1,9
(ChitGal/ClassicAg) ₁₀	2,5±0,5	45,7 ±6,6	3,5±1,1	61,1 ± 3,3

Пленки на основе конъюгата ChitGal обладают более выраженной антиоксидантной активностью – время выхода на полуингибирующую концентрацию (IC₅₀) составило 1440 и 160 минут для (Chit30/ClassicAg)₁₀ и (ChitGal/ClassicAg)₁₀ соответственно (рис. 3).

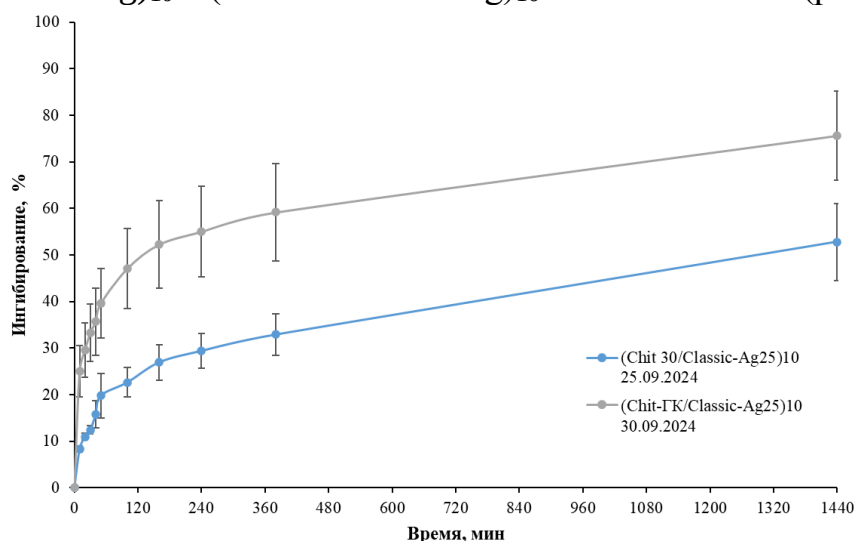


Рисунок 3 – Зависимость ингибирования радикала (%) от времени

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Конвергенция-2025» (задание 3.03.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пленочные полимерные покрытия на основе хитозана / Р.Д. Каримова, М.С. Гурина, Р.Ю. Лаздин, В.В. Чернова, Е.И. Кулиш, Г.Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 11. – С. 132–135.
2. Hileuskaya K. et al. ‘Green’ approach for obtaining stable pectin-capped silver nanoparticles: Physico-chemical characterization and antibacterial activity // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – V. 585. – С. 124141.

УДК: 543.8

А. И. Фокина, канд. биол. наук, доц.,
А. Р. Киреева, магистрант, В. В. Шишкина, студ., С. А. Харина, студ.
(ВятГУ, г. Киров, Россия)

ИЗУЧЕНИЕ СТЕПЕНИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ ИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ КАРАНДАШЕЙ

Карандаш лекарственный – твердая лекарственная форма в виде карандаша цилиндрической или конической формы с закругленным концом, предназначенная для наружного применения с целью оказания местного действия и состоящая либо только из действующих веществ (одного или нескольких), либо представленная подходящей основой, в которой равномерно распределены действующие вещества [1]. Достоинствами являются компактность, гигиеничность, экономичность и удобство в применении. Поэтому актуальность разработки рецептуры и изучения свойств показана в публикациях многих авторов [2–5]. Для применения на поверхности кожи описаны рецептуры карандашей, включающих в состав активные компоненты синтетического происхождения (ацикловир, анилокаин, нитрат серебра и т. д.), входящие в состав уже существующих лекарственных форм и природных (эвкалимин и т. д.). Важной характеристикой лекарственных карандашей является биодоступность активных компонентов [2]. О биодоступности можно ориентировочно судить по степени высвобождения, так как это первый этап процесса, в ходе которого лекарственное средство высвобождает активный ингредиент [6].

С давних времен смола ели зарекомендовала себя как великолепное средство при заживлении ран различной этиологии [7]. Анализ методом ГХ-МС показал, что в состав используемой в нашей работе смолы входит более 50 соединений, в том числе соединения – антиоксиданты: пинены, абиетиновая кислота [8, 9]. Антиоксидантные свойства, сопряженные со специфическими лечебными свойствами, могут

характеризовать потенциал фармацевтических субстанций. Использование антиоксидантов наряду с агентами специфического действия нашло свое применение в комплексной терапии. Например, антиоксиданты предотвращают окисление групп активных компонентов препарата и/или снижают уровень окислительного стресса в организме, сопутствующего многим заболеваниям [10].

Изготавливали карандаши методом выливания. Компоненты расплавляли на водяной бане при постоянном перемешивании до получения однородной массы и заливали в подготовленные формы до полного застывания. Для изготовления карандашей использовали следующие компоненты: пчелиный воск, вазелин ветеринарный, масло подсолнечное рафинированное, смола ели обыкновенной. Массы компонентов карандашей указаны в табл. 1.

Таблица 1 – Состав карандашей

Массовая доля смолы в композиции, %	Воск, г	Вазелин, г	Масло, г	Смола, г
Без смолы	9,0	13,0	10,0	Не добавлено
1,0	8,7	13,0	10,0	0,3
2,5	8,2	13,0	10,0	0,8
5,0	7,4	13,0	10,0	1,6

Определяли количество антиоксидантов в 70% спиртовом экстракте из изготовленных композиций. Экстрагирование проводили при 37 °С в течение 45 минут из тонкого равномерно нанесенного на фильтровальную бумагу слоя композиции.

Антиоксиданты определяли методом инверсионной вольтамперометрии по модифицированной нами методике на приборе марки «Экотест-ВА» с дисковым вращающимся электродом. В качестве окислителя в ячейку вводили пероксид водорода. В ячейке концентрация окислителя составляла 0,017 мг/мл. Определение основано на изменении тока электровосстановления пероксида водорода до воды на ртутно-пленочном электроде после введения антиоксидантов в фоновый раствор фосфатного буфера (рН = 6,8). В качестве стандарта использовали абиетиную кислоту. Методика валидирована по характеристикам линейность и правильность согласно ОФС Валидация аналитических методик [11].

Результаты представлены в табл. 2, в формате «среднее значение ± стандартное отклонение».

Таблица 2 – Содержание антиоксидантов в композициях

Массовая доля смолы в композиции, %	Антиоксиданты, мг/г карандаша
Без смолы	108 ± 16
1,0	162 ± 12
2,5	177 ± 18
5,0	341 ± 14

Содержание антиоксидантов увеличивается по мере увеличения массовой доли смолы в карандашах, и находится в диапазоне от 108 до 341 мг/г карандаша. Наличие антиоксидантов в карандашах будет способствовать более быстрому заживлению ран тканей человека, что делает карандаши перспективными в использовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. ОФС.1.4.1.0028. Карандаши лекарственные.
2. Алешникова К. Ю., Джавахян М. А. Технологические аспекты разработки карандашей лекарственных с эвкалимином // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2019. № 3. С. 37–41.
3. Разработка состава комбинированных карандашей лекарственных для лечения стоматологических заболеваний / И. В. Алексеева, Т. Е. Рюмина, В. В. Новикова и др. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2022. № 11(3). С. 130–135.
4. Веретенникова М. А. Показатели оценки качества в разработке карандашей [Электронный ресурс] / М. А. Веретенникова // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1. Режим доступа: <http://www.scienceeducation.ru/pdf/2015/1-2/225.pdf>
5. Алешникова К. Ю., Дул В. Н., Джавахян М. А., Семкина О. А. Разработка и стандартизация карандашей лекарственных с эвкалимином // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2020. № 9(4). С. 99–106.
6. Замараева А. И., Попова М. И., Кобелева Т. А., Сичко А. И. Исследования кинетики диффузии орнидазола и соталола из новых мягких лекарственных форм, приготовленных на аквагеле титана // Актуальные исследования. 2021. № 51(78). С. 56–61.
7. Effects of Norway spruce (*Picea abies*) resin on cell wall and cell membrane of *Staphylococcus aureus* / A. Sipponen, R. Peltola, J.J. Jokinen et al. // Ultrastruct Pathol. 2009;33(3):128-35. doi: 10.1080/01913120902889138. PMID: 19479653.
8. Antioxidant activities of ethanolic extracts obtained from α -pinene-containing plants and their use in cosmetic emulsions / J. Grzeszczak, A. Wróblewska, A. Klimowicz et al. // Antioxidants (Basel).

2024. 4;13(7):811. doi: 10.3390/antiox13070811. PMID: 39061880; PMCID: PMC11274233.

9. Antioxidant activity of a catechol derived from abietic acid / G.C. Justino, C.F. Correia, L. Mira et al. // J Agric Food Chem. 2006 Jan 25;54(2):342-8. doi: 10.1021/jf052062k. PMID: 16417289.

10. Шинко Т. Г., Терентьева С. В., Ивановская Е. А. Обзор методов фармацевтического анализа серосодержащих антиоксидантов // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. 2021. №5. С. 15–21.

11. ОФС.1.1.0012. Валидация аналитических методик.

УДК 543.24

О. В. Чернова, канд. хим. наук, доц.,
Д. В. Юферов, студ., А. А. Щинова, студ.
(ФГБОУ ВО «ВятГУ», г. Киров, Российская Федерация)

АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ЧЕРНИКИ И БРУСНИКИ НА СОДЕРЖАНИЕ ВИТАМИНА С

Витамин С (аскорбиновая кислота, $C_6H_8O_6$) – водорастворимое органическое соединение, необходимое для поддержания нормальной жизнедеятельности организма человека. Аскорбиновая кислота выполняет важные функции: участвует в регулировании окислительно-восстановительных процессов; повышает устойчивость организма к инфекциям; защищает организм от действия свободных радикалов. Дефицит этого витамина может привести к различным заболеваниям, таким как цинга, ослабление иммунной системы, а также повысить риск развития сердечно-сосудистых заболеваний [1, 2].

Суточная потребность в витамине С, согласно медицинским показаниям, составляет примерно 60–100 мг в день. Организм человека не может синтезировать и накапливать данный витамин, поэтому он должен регулярно поступать с пищей.

В настоящее время наблюдается интерес к пищевым добавкам растительного происхождения. Дикорастущие растения имеют высокую приспособленность к условиям окружающей среды и обладают устойчивостью ко многим заболеваниям. На фармацевтическом рынке востребованными растениями являются черника и брусника, которые произрастают на территории нашей области. В связи с этим актуальным является углубленное исследование растительного сырья черники и брусники. Черника (*Vaccinium corymbosum*) и брусника (*Vaccinium vitis-idaea*) представляют собой перспективные источники

витамина С (аскорбиновой кислоты), обладая значительными питательными и функциональными свойствами.

Исследования показывают, что черника содержит приблизительно 10 мг витамина С на 100 граммов продукта, брусника, в свою очередь, содержит около 15 мг витамина С на 100 граммов [3].

Замороженные ягоды сохраняют питательные свойства на протяжении длительного времени, что делает их доступными для потребления вне сезона сбора [4].

Цель работы – исследование растительного сырья черники и брусники на содержание витамина С.

В качестве объектов исследования служили плоды и побеги черники обыкновенной (*Vaccinium myrtillus*), а также плоды и листья брусники обыкновенной (*Vaccinium vitis-idaea*), произрастающих на территории Кировской области. Перед опытом растительное сырьё предварительно измельчали и готовили экстракт.

Для количественного определения аскорбиновой кислоты в растительном сырье использовали титриметрический (реакция Тильманса) и йодометрический методы.

Анализ проводили с использованием рекомендаций [5, 6]. В реакции Тильманса, используемый 2,6-дихлорфенолиндофенол выступает в качестве окислителя и индикатора, по которому определяли окончание титрования. Раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола при восстановлении переходит в лейкоформу (бесцветное соединение).

Определение витамина С йодометрическим методом основан на взаимодействии аскорбиновой кислоты с йодом. Раствор йода способен окислять аскорбиновую кислоту с образованием бесцветной дегидроаскорбиновой кислоты.

На основании средней величины титрования, полученной из трёх определений, вычислили количество витамина С. Полученные результаты представлены в таблице.

Содержание витамина С в исследуемых образцах

Исследуемые образцы	Витамин С, мг %	
	Метод Тильманса	Метод йодометрии
Плоды черники	0,2250±0,0001	0,2200±0,0001
Побеги черники	0,1250±0,0001	0,1230±0,0001
Плоды брусники	0,035±0,0001	0,0400±0,0001
Листья брусники	0,0150±0,0001	0,0200±0,0001

В результате проведенных исследований на содержание витамина С стоит отметить, что в плодах ягод наблюдается большее процент-

ное содержание аскорбиновой кислоты по сравнению побегами и листьями. Это можно объяснить тем, что витамин С является мощным антиоксидантом. При этом стоит отметить, что значения, полученные с помощью метода Тильманса и метода йодометрии, хорошо согласуются между собой. Плоды, как репродуктивные органы растений, особенно уязвимы от повреждений ультрафиолетового излучения, окислительного стресса и патогенов, поэтому содержание витамина С в плодах обеспечивает защиту от этих факторов, повышая жизнеспособность семян и способствуя успешному распространению потомства.

Обеспечение населения продуктами, богатыми биологически-активными веществами, является одной из основных задач фармакологии. Данное исследование имеет практическое значение с точки зрения дальнейшей возможности использования сырья при разработке новых фармацевтических препаратов на основе черники и брусники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Турабидинова Г. А. Значение витаминов в педиатрии // Экономика и социум. – 2023. – № 2. – С. 1124-1127.
2. Иванов С. А., Петров М. В. Анализ витамина С в ягодах черники и брусники методом йодометрического титрования // Пищевая промышленность. – 2018. – № 2. – С. 45–48.
3. Сидорова Л. А. Содержание витамина С в плодах черники и брусники в зависимости от места произрастания // Научные труды АлтГУ. – 2018. – № 1 (112). – С. 85–89.
4. Петрова И. И., Смирнов А. В. Влияние технологической обработки на содержание витамина С в ягодах черники и брусники // Пищевая технология. – 2019. – № 3. – С. 32–35.
5. Продукты молочные для детского питания. Методы измерений массовой доли витамина С (аскорбиновой кислоты) : ГОСТ 30627.2-98; введ. 01.05.2000. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 8 с.
6. Фокина А. И., Адамович Т. А. Инструментальные методы анализа (лабораторный практикум) : учебно-методическое пособие к лаб. работам. – Киров: ВятГУ, 2023. – 84 с.

СИНТЕЗ 2-АНТРАЦЕН КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Реформы Узбекистана в области топливно-энергетического сектора (политика глубокой модернизации производственных мощностей, а также технического и технологического переоснащения) направлены на увеличение производства экспортно-ориентированной готовой продукции на основе глубокой переработки углеводородного сырья и повышение её конкурентоспособности [1].

Одним из таких предприятий является ООО «Uz-Kor Gas Chemical», расположенное в Кунградском районе Республики Каракалпакстан. На этом предприятии одним из побочных продуктов переработки природного газа является «Тар-продукт». Общая годовая производственная мощность комплекса составляет 387 тысяч тонн полиэтилена и 83 тысячи тонн полипропилена. Кроме того, в процессе образуется более 102 тысяч тонн пиролизного дистиллята, 8 тысяч тонн пиролизного масла и 10 тысяч тонн тяжелой пиролизной смолы – «Тар-продукта» [2].

Сырьё, используемое для пиролиза в промышленных масштабах, обычно характеризуется разнообразием. Из научно-технической литературы известно, что в процессе пиролиза в качестве основного сырья используются: этан, пропан, бутаны, содержащиеся в связанных и перерабатываемых газах [3], природные и попутные газы, а также газовые фракции, образующиеся при переработке нефти.

«Тар-продукт» представляет собой тёмно-коричневую, стекловидную, слегка хрупкую твёрдую массу с плотностью $\rho = 1,83 \text{ г/см}^3$, которая плавится при температуре 60–70 °С под нормальным атмосферным давлением и начинает кипеть при 270–280 °С. «Тар-продукт» хорошо растворяется в таких растворителях, как бензол, толуол, хлороформ, хлорид углерода (IV), ДМСО и ДМФ. Основным состав «Тар-продукта» включает би-, три- и полициклические ароматические углеводороды (60–85%), смолы и асфальтены (10–15%). В настоящее время, благодаря высокому содержанию ароматических углеводородов, «Тар-продукт» широко используется в качестве сырья для производства сажи и технического углерода [4].

Свойства растворения «Тар-продукта» в различных растворителях были изучены и представлены в следующей табл.

Таблица – Свойства растворения «Тар-продукта» в различных растворителях

№	Растворителях	Степень растворимости. 25±1 °С
1	Диметилформамид	72,4
2	Хлороформ	63,7
3	Ацетон	65
4	Метанол	67,6
5	Этилацетат	66,6
6	Бензол	58,3

С целью выявления, что «Тар-продукт» содержит антрацен, фенантрен и их гомологи, которые являются основой многих биологически активных веществ, на специально изготовленном устройстве была выделена фракция при температуре 180–360 °С. Выделенная фракция имеет чёрно-бурый, тёмно-сигарный цвет, без неприятного запаха, с температурой кипения 180–200 °С, плотностью $\rho = 1,13$ г/мл и при комнатной температуре остаётся в жидком состоянии без изменений.

Для определения фракционного состава «Тар-продукта» сначала было отобрано 700 мл фракции, выделенной методом перегонки при температуре 180–360 °С. Эта фракция с добавлением 3–4 г кипяточных гранул была помещена в колбу объёмом 1000 мл и установлена в перегонный аппарат (рис. 2). Температура повышалась с интервалом 10–15 °С в минуту, и перегонка началась при 180 °С. Из основной фракции были выделены фракции при 335–345 °С и 345–360 °С, которые затем подверглись анализу. Анализ показал, что первая фракция состоит примерно из 55–60% фенантрена, 38–43% антрацена и 1–2% флуорена. В составе второй фракции были в основном обнаружены гомологи антрацена и фенантрена.

Для выделения гомологов антрацена и фенантрена из «Тар-продукта» была переработана фракция при 345–360 °С. Сначала для выделения 2-метилантрацена было установлено, что этиловый спирт является хорошим растворителем, и переработка осуществлялась с использованием технического этилового спирта. Исходное сырьё нагревали с промышленным этанолом, затем после растворения посредством нагрева смесь оставляли охлаждаться до 50 °С и фильтровали. Далее фильтрат охлаждали до комнатной температуры и снова фильтровали. Отфильтрованную массу обрабатывали 10%-ным раствором серной кислоты до достижения pH 2–3, затем добавляли 10%-ный раствор гидроксида натрия до достижения pH 7–8 и фильтровали. Полученные кристаллы перекристаллизовывали из пиридина или этанола, продолжая процесс до получения кристаллов 2-метилантрацена с температурой плавления 200,5–203 °С. Для очистки 2-

метилантрацена его перегоняли из спирта, а полученный образец подвергался анализу ИК-спектра (рис. 1).

При анализе полученного ИК-спектра было установлено, что в области 3050 см^{-1} присутствуют валентные колебания связи С-Н в ароматическом кольце, в области $2918\text{--}2862\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания, свидетельствующие о наличии группы СН₃ в молекуле, а в области $1620\text{--}1533\text{--}1494\text{--}1447\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания, указывающие на наличие ароматического кольца.

Для синтеза антраценовой карбоновой кислоты в трёхгорловую колбу помещают 0,02 мол (3,84 г) 2-метилантрацена и растворяют в 50 г бензола. В 250 мл дистиллированной воды растворяют 0,04 мол (6,32 г) калиперманганата и добавляют этот раствор в колбу с раствором. Раствор нагревают до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и поддерживают при этой температуре в течение 4 часов, пока раствор не обесцветится.

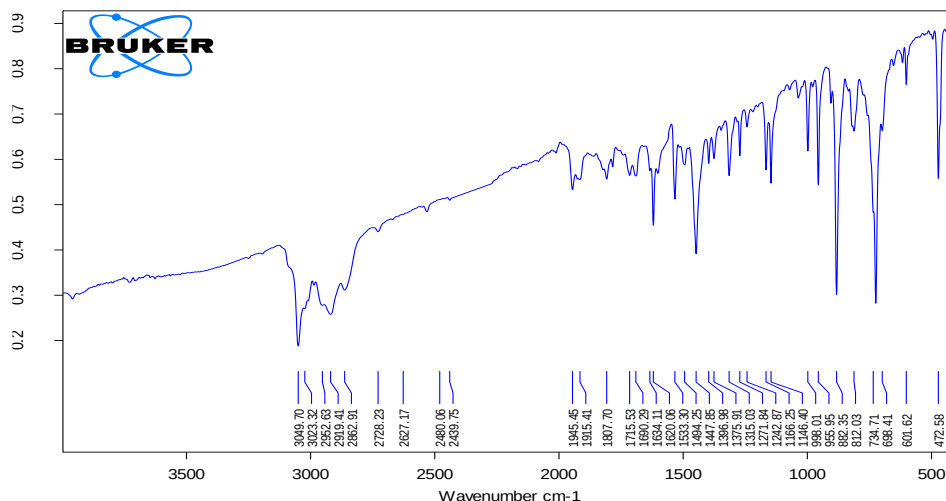


Рисунок 1 – ИК-спектр 2-метилантрацена

После обесцвечивания процесса реакция прекращается, раствор охлаждается до комнатной температуры, затем добавляется концентрированная соляная кислота до нейтрализации, и раствор тщательно перемешивается. Полученный раствор фильтруется через воронку Бюхнера, белые кристаллы дважды промываются горячей водой и охлаждаются, затем фильтруются снова. После этого кристаллы сушат при температуре $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ под низким давлением. Полученные белые кристаллы сушат на воздухе в течение 2-3 часов. Получено 3,2 г белых кристаллов 2-антраценкарбоновой кислоты. Выход реакции составил 72%. Полученные кристаллы анализируются с помощью ИК-спектра (рис. 2).

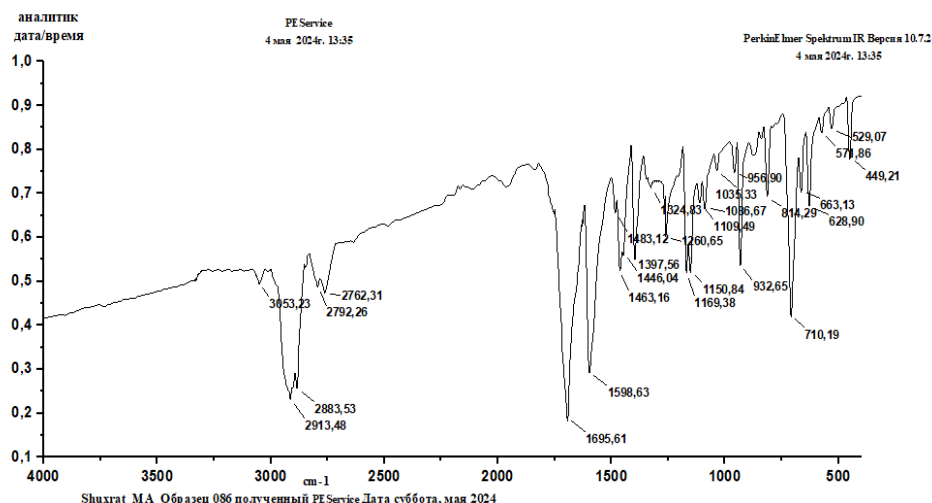


Рисунок 2 – ИК-спектр 2-антраценкарбоновой кислоты

При изучении температуры плавления полученных кристаллов было установлено, что температура плавления составляет 287–289 °С, плотность $d_{20} = 1,14 \text{ г/см}^3$. При анализе ИК-спектра в интервале 2762,31–2913,48 см^{-1} были выявлены валентные колебания ОН-группы, в 3053,23 см^{-1} – валентные колебания связи С–Н в ароматическом кольце, в 1696,61 см^{-1} – интенсивные поглощения, связанные с углеродильной группой С=О, а в интервале 1595,61–1463,15 см^{-1} – валентные колебания, указывающие на присутствие ароматического кольца.

В заключение можно сказать, что вторичный продукт, образующийся в процессе пиролиза углеводородов на предприятии ООО «Uz-Kor Gas Chemical» – тар-продукт – был переработан и исследован с использованием различных современных аналитических методов. Было установлено, что тар-продукт представляет собой смесь, содержащую ценные компоненты, такие как антрацен, фенантрен и их гомологи. Также было изучено, что переработанный тар-продукт может быть использован для синтеза товаров, которые могут быть как импортированы в нашу страну, так и ориентированы на экспорт.

ЛИТЕРАТУРА

1. G‘Aybullayev, S. A. (2024). Uglevodorodlar Pirolizi Jarayonining Kinetikasi. Journal Of Multidisciplinary Bulletin, 7(1), 137-142.
2. Oficialniy sayt SP ООО "Uz-Kor Gas Chemical" <http://www.uzkor.com/index.php/ru/deyatelnost> 2018 g.
3. Oygul Halimova., Orifjon Qodirov., Farida Badriddinova, O‘zbekiston Milliy //Universiteti Xabarлари, 2022, [3/2/1] Issn 2181-7324.

4. Nuraliyev Sh., Jo'Raboev F., O'zbekiston milliy //universiteti xabarlarlari, 2023, [3/2/1] ISSN 2181-7324.

5. Кодиров О. Ш., Мирзакулов Х. Ч., Бердиев Х. У., & Шарипова В. В. // Исследование химического состава пироконденсата пиролизного производства. Universum: технические науки, (9 (54)), 59-64.

6. Nuraliyev Sh.B., Nurmonov S.E. Synthesis Of Anthracene-2-Carboxylic Acid From Industrial Waste Secondary Tar-Product. Turin Polytechnic university in Tashkent «Advanced Science and Technology» Scientific conference (April 22-23, 2024).

УДК: 664.4:577.151.3

Д. Т. Мирзарахметова, д-р техн. наук, зав. кафедрой

М. М. Алимухамедова, магистрант

(Ташкентский Международный университет КИМЁ, Узбекистан)

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЛАСТИНОЧНОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ *DUNALIELLA* *SALINA* ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИНОКУЛЯТА

Для быстрого накопления биомассы микроводорослей применяются пленочные биореакторы, обеспечивающие насыщение питательными веществами, CO₂ и светом. Однако отсутствие пластин для увеличения поверхности и нерациональное распределение газовой смеси в этих устройствах замедляют рост микроводорослей и повышают энергозатраты.

В связи с этим разработана технология интенсивного выращивания микроводорослей.

Цель исследования – разработка биотехнологии для получения инокулята.

Объекты и методы исследований. В работе в качестве объекта использовали аральский штамм *Dunaliella salina* AR-1, предоставленные Институтом микробиологии АН РУз.

В работе применены классические методы культивирования микроводорослей: подсчет клеток под микроскопом и на пластинах для оценки плотности роста, определение биологической чистоты микробиологическими методами, измерение биомассы масс-спектрометрией и концентрации путем оптической плотности. Результаты обработаны дисперсионным и корреляционным анализами в Microsoft Excel 2010 при $P \leq 0,05$.

Изучены условия культивирования микроводорослей *Dunaliella*

salina в стеклянных емкостях с различным количеством пластиковых пластинок (от 0 до 25). Оценивались динамика роста, титр микроводорослей, минерализация среды, температура, концентрация CO₂, уровень освещенности и pH среды. (табл. 1, 2, 3, 4, 5).

Данные, представленные в табл. 1 показывают, что рост *Dunaliella salina* зависит от минерализации, освещенности, температуры и CO₂. Максимальный титр ($135 \times 10,000$ клеток/мл) достигается на 8-е сутки, после чего снижение минерализации и CO₂ замедляет рост. Колебания освещенности влияют на фотосинтез и развитие клеток.

Таблица 1 – Динамика изменения параметров роста микроводорослей *Dunaliella salina* в контрольной банке без пластиковых пластинок

Сут-ки	Титр, $\times 10000$, млн/мл	Минерализация, $\times 1000$, ppm/m ³	CO ₂ , $\times 100$, ppm/m ³	Освещение, $\times 10$, лкс	Температура, °C
3	37	84	19,3	24	24,6
4	100	80	18	16	25,6
5	70	76	11,79	6	23,7
6	88	77	12,64	3	22,1
7	111	73	8,18	15,9	23,7
8	135	71	7,79	12,8	23
10	110	69	10,75	31,2	20,4

Данные, представленные в табл. 2 показывают, что титр микроводорослей *Dunaliella salina* достиг пика на 7-е сутки ($150 \times 10,000$ млн/мл), после чего снизился из-за ограниченности ресурсов и изменения условий среды. Снижение минерализации и концентрации CO₂ связано с их активным потреблением, а колебания освещенности и температуры влияли на динамику роста.

Таблица 2 – Динамика изменения параметров роста микроводорослей *Dunaliella salina* в контрольной банке из 10 шт пластиковых пластинок

Сут-ки	Титр, $\times 10000$, млн/мл	Минерализация, $\times 1000$, ppm/m ³	CO ₂ , $\times 100$, ppm/m ³	Освещение, $\times 10$, лкс	Температура, °C
3	38	89	18,66	35	24,3
4	83	86	14,59	10,8	23,3
5	60	89	12	3,3	22,5
6	78	86	14,47	4	21,4
7	150	84	10,97	23	22,9
8	130	84	11,88	11,4	22,3
10	80	84	10,71	39	19,2

Данные, представленные в табл. 3 показывают, что активный рост *Dunaliella salina* наблюдался с 3-го по 7-й день благодаря доста-

точному уровню CO₂ , освещенности и температуре.

Таблица 3 – Динамика изменения параметров роста микроводорослей *Dunaliella salina* в контрольной банке из 15 шт пластиковых пластинок

Сут-ки	Титр, ×10000, млн/мл	Минерализация, ×1000, ppm/m3	CO ₂ , ×100, ppm/m3	Освещение, ×10, лкс	Температура, °C
3	90	88	21,85	21	24,4
4	113	89	11,61	13,4	22,7
5	88	88	14,01	0,51	22,1
6	115	85	14,11	0,27	21
7	133	79	0,89	20,2	22,8
8	118	78	0,908	11,1	21,6
10	100	77	0,939	41,7	19,1

Снижение титра после 7-го дня связано с уменьшением CO₂ и изменением освещения, при этом минерализация оставалась стабильной. Для дальнейшего роста требовалось восстановление уровня CO₂ .

Таблица 4 – Динамика изменения параметров роста микроводорослей *Dunaliella salina* в контрольной банке из 20 шт пластиковых пластинок

Сут-ки	Титр, ×10000, млн/мл	Минерализация, ×1000, ppm/m3	CO ₂ , ×100, ppm/m3	Освещение, ×10, лкс	Температура, °C
3	75	98	20,8	21	24,1
4	80	85	11,61	19,5	23,2
5	88	85	13,94	0,48	21,1
6	125	82	13,68	0,35	20,8
7	108	82	10,57	14	22,4
8	138	80	11,03	0,87	21,5
10	88	78	10,68	36,2	19,1

Данные табл. 4 показывают, что активный рост *Dunaliella salina* наблюдался с 3-го по 8-й день благодаря достаточному уровню CO₂ , освещению и температуре. Снижение титра после 8-го дня связано с недостатком CO₂ , снижением температуры и накоплением ингибиторов. Минерализация оставалась достаточной, а колебания освещённости временно замедляли фотосинтез. Для дальнейшего роста требовалась стабилизация условий и восстановление CO₂ .

Из данных табл. 5 видно, что активный рост микроводорослей *Dunaliella salina* наблюдался с 3-го по 8-й день благодаря оптимальным условиям (CO₂ , минералы, освещённость), а угнетение роста началось с 8-го дня из-за истощения ресурсов и снижения температуры.

Таблица 5 – Динамика изменения параметров роста микроводорослей *Dunaliella salina* в контрольной банке из 25 шт пластиковых пластинок

Сут-ки	Титр, ×10000, млн/мл	Минерализация, ×1000, ppm/m3	CO ₂ , ×100, ppm/m3	Освещение, ×10, лкс	Температура, °C
3	35	87	19,1	28	24,3
4	95	87	11,53	14,7	23,2
5	98	86	13,98	0,44	21
6	105	83	13,27	0,3	20
7	125	81	0,957	19	22,3
8	138	82	10,79	0,83	21,1
10	45	80	10,07	23,9	19,1

Рост микроводорослей *Dunaliella salina* зависит от оптимальных условий, включая уровень CO₂, минерализацию, освещенность и температуру. Активный рост наблюдается с 3-го по 8-й день, после чего замедляется из-за истощения ресурсов и изменений в условиях среды. Колебания освещенности и снижение CO₂ также влияют на динамику роста, а для продолжения роста требуется стабилизация этих факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Шевцов, А.В. Дранников, А.В. Пономарев, Е.А. Шабунина, Д.В. Коптев. Способ управления процессом культивирования фотоавтотрофных микроорганизмов//Патент РФ №2622081. –2017.
2. Е.А. Шабунина. Научное обоснование режимов массообмена при автотрофном биосинтезе Дуналиеллы и ее применение в технологии мучных кондитерских изделий. Автореферат диссертация на соискание ученой степени канд.технич.наук. г.Воронеж. – 2018 г.
3. Лелеков А.С. Количественные закономерности роста микроводорослей в культуре и параметры управления процессом фотобиосинтеза: диссертация на соискание учёной степени доктора биологических наук / Севастополь, 2023.

У. Йулчиева (НамГУ, г. Наманган, Узбекистан);
Н. Абдуллажанова, д-р хим. наук, ст. науч. сотр.
(ИБОХ. АН РУз, г. Ташкент, Узбекистан);
Ш. В. Абдуллаев, д-р хим. наук, проф.
(НамГУ, г. Наманган, Узбекистан)

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ *Broussonetia papyrifera*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕЙ В УЗБЕКИСТАНЕ

Бруссенетия бумажная (лат. *Broussonetia papyrifera*) произрастает в Китае, Японии, Тайване, Корее, Камбодже, Лаосе, Таиланде, Вьетнаме, Малайзия, Пакистане, Аргентине, Уганде. Натурализована в Узбекистане. К почве нетребовательна, засухоустойчива, Кора молодых побегов и луб используется для приготовления высококачественных сортов бумаги. Широко используют сырьё для изготовления зонтов, плащей. Получают желтый краситель, кору корней и листья применяют как лекарственное средство. Семена содержат 18,5% белков и 30,1% жиров. Листья содержат ферменты β - и α -амилазу. В млечном соке найдены ферменты (химаза, липаза, протеаза) и церотовая кислота. Отвар и настой молодых побегов применяется как тонизирующее, улучшающее зрение средство, при лихорадках, головокружениях, отеках, болезнях почек, астении, помутнении роговицы, воспалении век. Отвар коры стволов применяют как вяжущее, при дизентерии и внутренних кровотечениях, отвар корней – как лактогенное средство. Плоды растения в свежем и вареном виде используют как мочегонное, общеукрепляющее, стимулирующее, тонизирующее, желудочное, усиливающее сексуальную энергию средство [1, 2].

Листья, стебли, цветы Бруссенетия бумажная были собраны в период цветения дерева, высушены в тени, в проветриваемом помещении. Измельчали и анализировали на содержание макро и микроэлементов [3]. 0,1000 г образца количественно переносят в тefлоновые автоклавы. К нему добавляли 3 мл очищенной концентрированной азотной кислоты и 2 мл очищенной перекиси водорода. Автоклавы закрывают и устанавливают микроволновый печь Berghof (Speed Wave Xpert). Используют команду на разложение на основе готовой программы в интерфейсе устройства. Указывают количество автоклавов, при этом температуру и давление внутри них автоматически контролируются устройством. Информация о процессе контролируется жидкокристаллическим дисплеем. Метод проводили при влажном разложении в течение 35-45 минут в условиях минимальной (50 °C) и максимальной температуры Т (230 °C), максимальной давления (40

бар) внутри автоклавов. Автоклавы охлаждают до комнатной температуры, находящуюся в них жидкость количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 или 100 мл (до метки). При этом автоклавы промывают 2-3 раза, а затем доливают до трубки бидистиллированную воду. Раствор тщательно перемешивают, переливают в пробирку автосамплера и помещают на автосамплер в определенной последовательности. В программе вводится положение каждой пробирки, изъятая масса и коэффициент разбавления. Минерализованный раствор количественно анализируют с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Avio-200 (ICP-OES) в сравнении со стандартным образцом, содержащим количество макро- и микроэлементов, солей тяжелых металлов, и редкие металлы. Аналитические результаты автоматически рассчитывают значения прецизионности и стандартного отклонения (RSD) путем пересчета результатов на основе массы образца и значений разбавления в конце процесса.

В таблице приводятся результаты содержание макро- и микроэлементов в листьях, стеблях, цветках растения Бруссенетия бумажная.

Таблица – Содержание макро и микроэлементов, мкг/г

Элементы	Листья	Стебли	Цветы
1	2	3	4
Li	0,015	0,010	0,012
Al	4,858	1,556	1,448
Mo	0,036	0,029	0
Te	0	0	0
Se	0,087	0,114	0,181
Sb	0	0	0
Sn	0	0	0
Sr	7,928	2,623	1,516
K*	314,080	98,705	143,034
Ba	0,361	0,254	0,040
Cr	0	0	0
Mn	0,423	0,234	0,254
B	1,057	0,374	0,219
Ca*	31,99	14,56	32,327
As	0	0	0
Fe	5,276	1,695	1,725
Na*	2,337	2,259	2,086
Pb	0	0	0
Cd	0	0	0
V	0,038	0,032	0,031
Zn	0,274	0,122	0,221
Cu	0,093	0,081	0,063

Продолжение таблицы

1	2	3	4
Ag	0	0	0
Hg	0	0	0
Co	0	0	0
Ni	0,065	0,069	0,078
P	25,320	30,054	36,451
Si	1,856	2,139	5,499
S	30,915	25,196	13,472
Mg*	85,751	13,472	17,414

Обнаружены 4 макроэлементов - магний, калий, натрий, кальций, и 15 микроэлементов.

Порядок уменьшения количество элементов в листьях:

K>Mg>Ca>S>P>Sr>Fe>Al>Na>Si>B>Mn>Ba>Zn>Cu>Se>Ni>V>Mo>Li.

Порядок уменьшения количество элементов в стеблях:

K>P>S>Ca>Mg>Sr>Na>Si>Fe>Al>B>Ba>Mn>Zn>Se>Cu>Ni>V>Mo>Pb>Li.

Порядок уменьшения количество элементов в цветках:

K>P>Ca>Mg>S>Si>Na>Fe>Sr>Al>Mn>B>Zn>Se>Ni>Cu>Ba>V>Li.

По результатам проведённых исследований можно сделать вывод, что растение Бруссенетия бумажная является ценным источником биогенных макро-, микро- и ультрамикроэлементов, в связи не превышением ПДК содержания токсичных элементов, принятых для чая и напитков. Значительны количества многих важнейших элементов, обнаруженные при анализе данного лекарственного растительного сырья, подчеркивают их терапевтическую значимость и позволяет расширить возможности медицинского использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Seelenfreund D., Clarke A.C., Oyanadel N., Pina R., Lobos S., Matisso-Smith E.A., Seelenfreund A. Paper mulberry (*Broussonetia papyrifera*) as a commensal model for human mobility in Oceania: anthropological, botanical and genetic considerations. // New Zealand Journal of Botany. 2010. Vol 48, P. 231–247.
2. Kabata-Pendias A., Pendias Kh. Microelements in soils and plants. М.: 1989. 439 p.
3. Yulchiyeva U., Abdulladjanova N., Rahimov R., Sarabekov A. Diospyros kaki Sharq xurmosi barglarining kimyoviy tarkibi. // O'zbekiston Milliy Universiteti Xabarлари. 2023. 3/1/1. С. 435–438.

Е. В. Хаинская, мл. науч. сотр.;
К. С. Гилевская, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.;
Л. А. Гурщенкова, стажер мл. науч. сотр.
(ИХНМ НАН Беларуси, г. Минск)

КОНЬЮГАТЫ ПОЛИСАХАРИД-ГАЛЛОВАЯ КИСЛОТА : СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

Введение. Галловая кислота является биологически активным веществом, обладающим антиоксидантными свойствами. Применение природных антиоксидантов имеет большое значение для снижения нежелательных свободнорадикальных окислений [1]. Однако такие соединения лабильны к факторам окружающей среды, в связи с чем возникает необходимость в их защите. Хитозан и пектин являются природными полисахаридами и обладают уникальными свойствами: биоразлагаемость, возобновляемость, полифункциональность, химическая реактивность, биосовместимость, способность образовывать пленки [2], антимикробные свойства, низкая токсичность [3], а также хелатообразующая и абсорбирующая способности. Однако во многих случаях применение полисахаридов ограничено, в том числе из-за их низкой растворимости [4]. Конъюгирование галловой кислоты с полисахаридами позволяет улучшить функциональные свойства полимера (увеличение антиоксидантного потенциала) и, в свою очередь, повысить термо- и фотостабильность молекулы антиоксиданта в составе конъюгата [1].

Цель данной работы – синтез конъюгатов полисахаридов с галловой кислотой и изучение их физико-химических свойств и антиоксидантной активности.

Материалы и методы. В работе использовали низкомолекулярный хитозан (Хит, $M_w \sim 30$ кДа, СД > 90 %), амидированный пектин (Амид, $M_w \Sigma 120$ кДа, СЭ = 32 %, СА = 18 %), галловую кислоту (ГК). Конъюгаты полисахаридов (Пс) с галловой кислотой (ПсГК) синтезировали карбодиимидным методом с использованием 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид гидрохлорида (EDC) в присутствии активатора карбоксильных групп кислоты N-гидроксисукцинимид (NHS).

Количество ГК в конъюгате рассчитывали из уравнения калибровочного графика $D = 0,0482C - 0,0401$, где D – величина поглощения, C – концентрация ГК (мкг/мл). Степень пришивки (СП, %), эффективность пришивки (ЭП, %) и количество пришитой ГК на 1 мг

полисахарида (μ , мкгГК/мгПс) или 1 мг конъюгата (μ , мкгГК/мгПсГК) рассчитывали по формулам (1–4), соответственно:

$$СП = \frac{n_{ГК}}{n_{Пс}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $n_{ГК}$ – количество ГК в конъюгате (моль) и $n_{Пс}$ – количество полисахарида (моль);

$$ЭП = \frac{m_{приш}}{m_{исх}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $m_{приш}$ – масса ГК в конъюгате (мг) и $m_{исх}$ – масса исходной ГК, пошедшей на синтез (мг);

$$\mu = \frac{m_{приш}}{m_{Пс}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

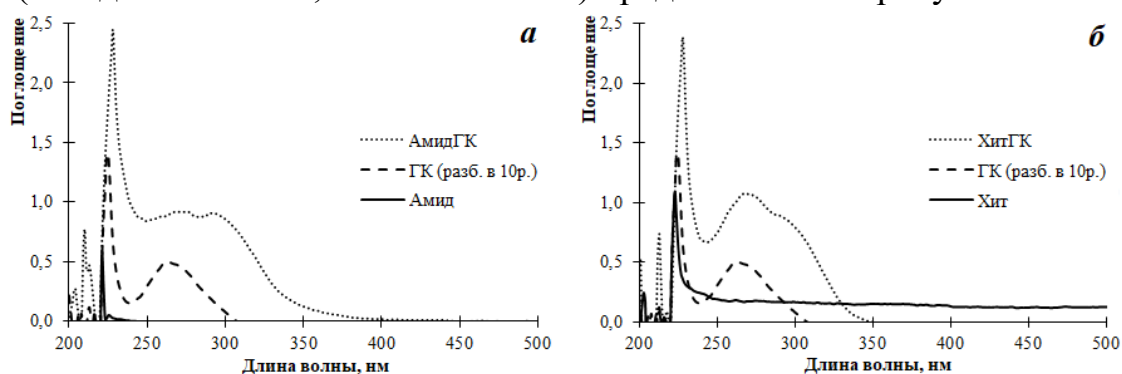
где $m_{Пс}$ – масса исходного полисахарида, пошедшего на синтез (мг);

$$\mu = \frac{m_{приш}}{m_{ПсГК}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $m_{ПсГК}$ – масса синтезированного конъюгата (мг).

Полученные конъюгаты охарактеризовывали методами УФ/видимой, ИК-, ЯМР-спектроскопии, термогравиметрического анализа, электрофоретической подвижности и динамического светорассеяния (DLS-анализ). Антиоксидантную активность оценивали спектрофотометрически с использованием радикалов ABTS и DPPH. Методом Фолина-Чокальтеу оценивали восстанавливающую способность конъюгатов.

Результаты и обсуждение. Спектры поглощения исходных компонентов и конъюгатов пектина и хитозана с галловой кислотой (АмидГК и ХитГК, соответственно) представлены на рисунке 1.



a – АмидГК, *б* – ХитГК. Полимерные образцы нормированы по концентрации 0,1 мг/мл, концентрация галловой кислоты – 0,01 мг/мл

Рисунок 1 – Спектры поглощения исходных компонентов и конъюгатов

Рассчитанные значения *СП*, *ЭП* и μ представлены в таблице 1, данные DLS-анализа – в таблице 2.

Таблица 1 – Характеристики синтезированных конъюгатов

Конъюгат	<i>СП</i> , %	<i>ЭП</i> , %	μ , мкгГК/мгПс	μ , мкгГК/мгПсГК
АмидГК	20,61±2,91	37,05±5,22	194,47±27,40	161,04±19,24
ХитГК	30,89±1,46	30,39±1,43	284,79±17,24	221,52±10,45

Таблица 2 – Данные DLS-анализа

Вещество	ζ -потенциал, мВ	Z-Ave, нм	Number, нм	PdI
АмидГК	-33,8±1,3	1265±72	793±2	0,302±0,025
Амид	-44,4±1,3	1208±71	1009±88	0,198±0,025
ГК	0,4±0,1	1560±330	675±13	0,495±0,066
ХитГК	45,0±0,8	524±10	276±27	0,615±0,082
Хит	39,5±2,0	356±5	65±2	0,429±0,025

Методом обесцвечивания катион-радикала ABTS оценивали антиоксидантный потенциал конъюгатов и исходных веществ (рисунок 2). Показано, что введение катехолового фрагмента в полимерную матрицу полисахаридов позволяет улучшить их антиоксидантную активность на два порядка (концентрации полунингибирования радикалов IC₅₀ составили 100,437±0,636 мкг/мл для АмидГК и 54,048±0,888 мкг/мл для ХитГК). По сравнению с нативной галловой кислотой, антирадикальная активность конъюгата АмидГК меньше в 3 раза, конъюгата ХитГК – меньше в 1,6 раза.

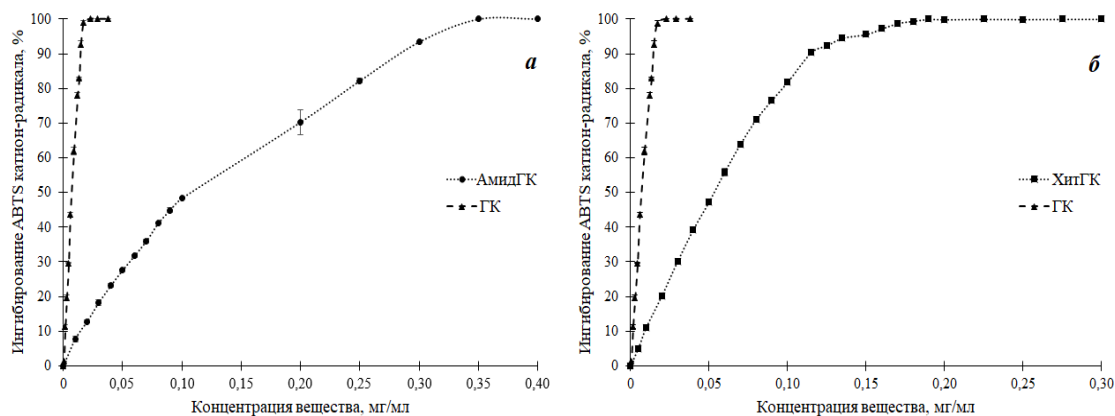


Рисунок 2 – Зависимость ингибирования ABTS катион-радикала от концентрации вещества: а – АмидГК, б – ХитГК

Выводы. Карбодиимидным способом получены конъюгаты амидированного пектина и хитозана с галловой кислотой с высокой степенью замещения групп (до 35 %) и улучшенными антиоксидантными свойствами. По сравнению с исходными полисахаридами, восстанавливающая способность конъюгатов значительно выше

(в 60 раз для АмидГК и в 27 раз для ХитГК); ее значение составило $149,13 \pm 1,12$ и $266,99 \pm 16,7$ мкг-экв ГК/мг образца, соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ
(договор №Х24КИТГ-002).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Pasanphan W., Buettner G., Chirachanchai S. Chitosan gallate as a novel potential polysaccharide antioxidant: an EPR study // Carbohydrate Research. – 2010. – Vol. 345. – P. 132–140.
2. Functionalization of chitosan by laccase-catalyzed oxidation of ferulic acid and ethyl ferulate under heterogeneous reaction conditions / A. Aljawish [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2011. – Vol. 87. – P. 537–544.
3. Laccase-mediated functionalization of chitosan with 4-hexyloxyphenol enhances antioxidant and hydrophobic properties of copolymer / Na Liu [et al.] // Journal of Biotechnology. – 2018. – Vol. 269. – P. 8–15.
4. Enzymatic modification of polysaccharides: Mechanisms, properties, and potential applications: A review / N. Karaki [et al.] // Enzyme and Microbial Technology. – 2016. – Vol. 90. – P. 1–18.

УДК 544.7

А. А. Шимчук, студ.;
С. С. Ветохин, канд. физ.-мат. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

УСТАНОВЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ВЛИЯНИЯ НА АКТИВНОСТЬ ВОДЫ СОДЕРЖАЩИХСЯ В РАСТВОРАХ ПАВ

Поверхностно-активные вещества широко применяются в моющих средствах, горно-обогатительных процессах, пищевой и косметической промышленности. В этой связи контроль качества продукции, содержащей ПАВ, приобретает непреходящую актуальность.

Активность воды – это мера доступности воды для химических реакций и биологических процессов. Она определяется как отношение парциального давления водяного пара над раствором к парциальному давлению водяного пара над чистой водой при той же температуре [1].

Было проведено исследование по определению зависимости активности воды от содержания ПАВ, результаты приведены в виде графика на рисунке 1.

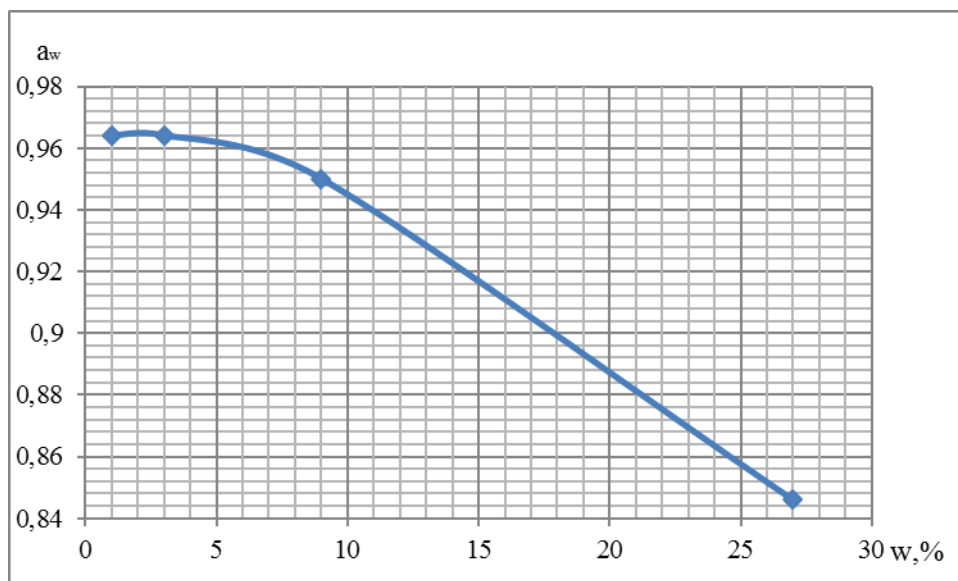


Рисунок 1 – Зависимость активности воды от содержания ПАВ

Таким образом, при добавлении поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водные растворы активность воды может изменяться в зависимости от их концентрации. Представленный график показывает, что при повышении содержания додецилсульфата натрия в водном растворе активность воды падает.

Когда поверхностно-активные вещества добавляются в раствор, они самостоятельно собираются в структуры, называемые мицеллами, как только достигается определенная концентрация, известная как критическая концентрация мицелл. Мицелла образуется, когда гидрофобные хвосты молекул поверхностно-активного вещества собираются вместе внутрь, укрываясь от воды, а гидрофильные головы смотрят наружу, взаимодействуя с окружающими молекулами воды [2].

Таким образом, с увеличением содержания ПАВ до определенной концентрации активность воды уменьшается, что может быть связано с образованием мицелл и уменьшением доступной воды для взаимодействия с другими веществами.

ЛИТЕРАТУРА

1 Руководство [Электронный ресурс] руководство активности воды. – Минск, 2023. – Режим доступа: <https://labdepot.ru>. – Дата доступа: 15.03.2024.

2 Чем загустить шампунь [Электронный ресурс] мицеллообразование. – Минск, 2023. – Режим доступа: <https://miraflores-ed.ru/articles/view/chem-zagustit-vash-shampun>. – Дата доступа: 15.01.2025.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА

Полиуретан является эффективным материалом для антикоррозионной защиты металлических поверхностей [1, 2]. Тонкопленочные полиуретановые покрытия характеризуются атмосферо-, абразиво- и термостойкостью, а также высокой адгезией к углеродистой стали [1, 2]. В настоящее время осуществляется поиск эффективных подходов для создания композиционных материалов, состоящих из полимерных гибких матриц-носителей с микро- и нанодобавками проводящих полимеров, допированных наночастицами металлов и их оксидов, что позволяет получать композитные материалы на основе полиуретана с значительно улучшенными эксплуатационными свойствами [1-3]. В качестве противокоррозионных компонентов полиуретановых покрытий, актуально использование электропроводящих полимеров, в частности полианилина (ПАНИ) [3]. Противокоррозионное действие, которого обусловлено наличием высокого положительного электродного потенциала, что, в комплексе с его каталитической редокс-активностью, определяет возможность анодной пассивации стали [3]. К достоинствам ПАНИ относится доступность исходных веществ для синтеза, а также возможность его использования для модификации наночастиц оксида цинка [1, 3]. Оксид цинка может значительно улучшить функциональные свойства полиуретановой матрицы с ПАНИ благодаря увеличению электропроводности проводящего полимера [1, 3].

Целью настоящего исследования является получение композиционных покрытий из полиуретана, наночастиц оксида цинка и ПАНИ, а также исследование их смачиваемости и трибологических свойств.

Покрытия из полиуретана (ПУ) толщиной 30 ± 3 мкм формировали на стальных пластинах прямоугольной формы площадью 24 см^2 (марка стали 35) из гидроксилсодержащего полиакрилата и алифатического полиизоционата (Nippon Polyurethane Industry, Япония) методом центрифугирования. Наночастицы ZnO синтезировали из ацетата цинка и гидроксида калия (соотношение реагентов 1:4). Нанокompозиты ZnO-ПАНИ получали методом химической окислительной полимеризации in-situ при 0°C в течение 4 часов. Оксид цинка смешивали с анилином и добавляли персульфат аммония. Покрытия ПУ с ZnO-

ПАНИ формировали аналогично слоям ПУ, предварительно диспергируя наноккомпозит ZnO-ПАНИ в полиизоционате. Толщина полученных покрытий ПУ с ZnO-ПАНИ также составляла 30 ± 3 мкм.

Триботехнические испытания образцов в паре трения сталь 95Х18 (сфера) – сталь 35 (плоскость) осуществляли на микротрибометре возвратно-поступательного типа. Условия тестирования: приложенная нагрузка: 1 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3 мм, длина хода индентора в одном направлении 3 мм, в цикле (в прямом и обратном направлениях) – 6 мм, его линейная скорость 4 мм/с. Граничные условия проведения эксперимента повреждение стальных поверхностей при коэффициентах трения $0,46 - 0,6$.

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM6000 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением электронов 15 кВ после напыления Au на образцы для предотвращения их зарядки электронным лучом. Для анализа элементного состава покрытий использовали спектрометр EX-230**BU.

Краевой угол смачивания (КУС) водой образцов измеряли методом «неподвижной» капли. Изображения капли дистиллированной воды объемом 3 мкл на поверхности покрытий получали с помощью микрокамеры DigiMicroscope и определяли КУС с использованием программного обеспечения «ImageJ», содержащим плагин определения КУС по профилю.

Покрытия ПУ с ZnO-ПАНИ содержат в своей структуре агломераты частиц оксида цинка (Рисунок 1). По этой причине значения КУС стальной поверхности с таким покрытием уменьшается с $86,7^\circ \pm 1,3^\circ$ до $76,3^\circ \pm 1,4^\circ$.

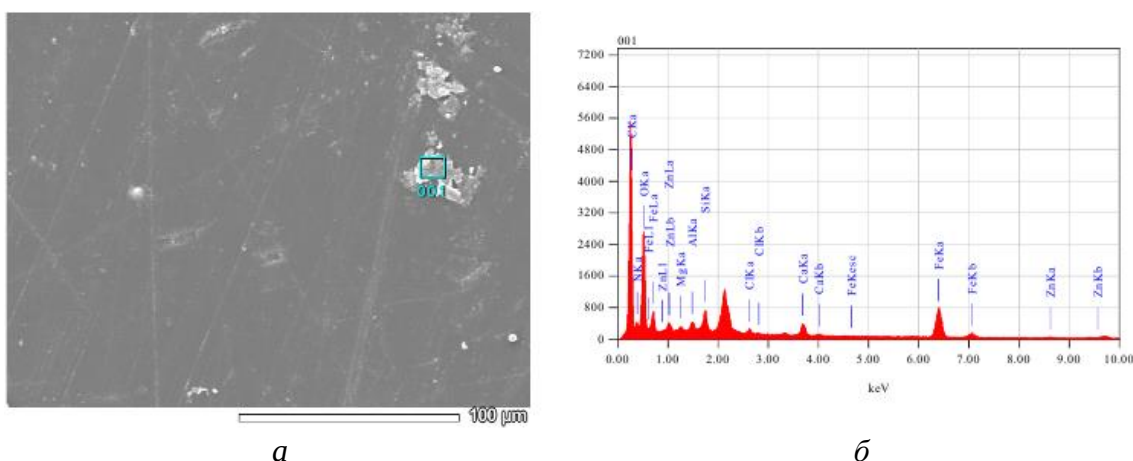


Рисунок 1 – СЭМ изображение (а) и элементный анализ (б) покрытий ПУ с ZnO-ПАНИ, сформированных на поверхности стали 35 методом центрифугирования

В условиях трибоиспытаний повреждение стальной подложки происходит после 9 циклов скольжения (Рисунок 2, кривая 1). При тестировании образцов сталь/ПУ и сталь/ПУ с ZnO-ПАНИ увеличение коэффициента трения (k_f) до значений больше 0,46 отмечается после 25 и 10 циклов скольжения соответственно (рисунок 2).

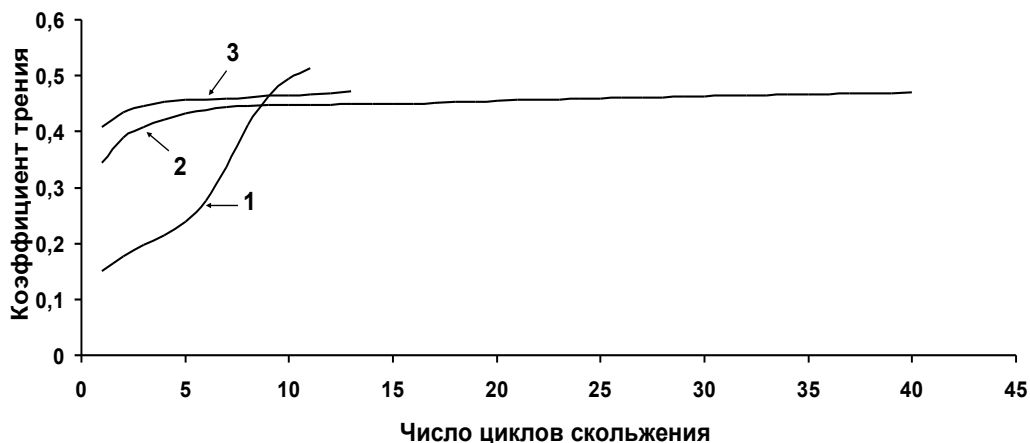


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения:
1 – стальная поверхность, 2 – сталь/ПУ, 3 – сталь/ПУ с ZnO-ПАНИ

Закключение. Установлено, что покрытие ПУ с наноккомпозитом ZnO-ПАНИ уменьшает значение КУС стальной поверхности с $86,7^{\circ} \pm 1,3^{\circ}$ до $76,3^{\circ} \pm 1,4^{\circ}$ и увеличивает коэффициент трения стали с 0,15 до 0,40. Данные покрытия могут быть использованы для защиты от коррозии металлических конструкций различного функционального назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, договор №X24BA-003

ЛИТЕРАТУРА

1. H.M.C.C. Somarathna, S.N. Raman, D. Mohotti, A.A. Mutalib, K.H. Badri The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review //Construction and Building Materials – 2018. Vol. 190 – P. 995–1014S.
2. Z Xu, H Yu, T Fang, M Zhang, J Liu, X Tan Preparation and anti-corrosion performance of nano Polyaniline/Polyurethane interpenetrating network composite coating// Polymer International. – 2023 <https://doi.org/10.1002/pi.6577>
3. S Jakhmola, S Das, K Dutta Emerging research trends in the field of polyurethane and its nanocomposites: Chemistry, Synthesis, Characterization, Application in coatings and Future perspectives // J Coat Technol Res – 2023. <https://doi.org/10.1007/s11998-023-00841-z>.

Научное издание

ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**Материалы докладов 89-й научно-технической
конференции профессорско-преподавательского
состава, научных сотрудников и аспирантов
(с международным участием)**

Электронный ресурс

В авторской редакции

Компьютерная верстка:

*Н.А. Герман, А.В. Лешкевич, Е.В. Дубоделова,
С.В. Бушева, Е.О. Черник*

Усл. печ. л. 30,52. Уч.-изд. л. 31,50.

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий

№ 1/227 от 20.03.2014

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.