

Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

ТРУДЫ БГТУ

Научный журнал

*Издается с июля 1993 года
Выходит один раз в месяц*

№ 4 (151) 2012 год

**ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
И БИОТЕХНОЛОГИЯ**

Минск 2012

Учредитель – учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Главный редактор журнала – Жарский Иван Михайлович, ректор, профессор, кандидат химических наук

Редакционная коллегия номера:

Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, доктор химических наук, профессор (главный редактор номера);

В. Н. Леонтьев, заведующий кафедрой биотехнологии и биоэкологии, кандидат химических наук, доцент (заместитель главного редактора номера);

Е. И. Щербина, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, доктор технических наук, профессор;

Т. В. Соловьева, профессор кафедры химической переработки древесины, доктор технических наук, профессор;

Н. В. Черная, заведующая кафедрой химической переработки древесины, доктор технических наук, профессор;

Ф. Н. Капуцкий, академик НАН Беларуси, заведующий лабораторией НИИ ФХП БГУ, доктор химических наук;

В. И. Поткин, член-корреспондент НАН Беларуси, заведующий отделом органической химии ГНУ «ИФОХ НАН Беларуси», доктор химических наук;

В. А. Тарасевич, заместитель главного ученого секретаря НАН Беларуси, доктор химических наук;

Л. П. Круль, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений БГУ, доктор химических наук, профессор;

В. М. Шкуматов, заведующий лабораторией НИИ ФХП БГУ, доктор биологических наук, профессор;

Г. В. Наумова, главный научный сотрудник ИПИПРиЭ НАН Беларуси, доктор технических наук;

В. Н. Решетников, академик НАН Беларуси, заведующий лабораторией ГНУ «ЦБС НАН Беларуси», доктор биологических наук;

В. В. Титок, директор ГНУ «ЦБС НАН Беларуси», доктор биологических наук;

Е. А. Флюрик, старший преподаватель, кандидат биологических наук (секретарь)

Адрес редакции: ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

Телефоны: главного редактора журнала – (+375 17) 226-14-32,

главного редактора номера – (+375 17) 327-57-38.

E-mail: root@bstu.unibel.by, <http://www.bstu.unibel.by>

Свидетельство о государственной регистрации средств массовой информации

№ 1329 от 23.04.2010, выданное Министерством информации Республики Беларусь.

*Журнал включен в «Перечень научных изданий Республики Беларусь
для опубликования результатов диссертационных исследований»*

Редактор О. П. Приходько

Компьютерная верстка: О. Ю. Шантарович, Е. В. Ильченко

Корректор О. П. Приходько

Подписано в печать 03.08.2012. Формат 60×84¹/₈.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 22,8. Уч.-изд. л. 24,4.

Тираж 110 экз. Заказ 299.

Издатель и полиграфическое исполнение: УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009. ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2012

ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 678.027

О. И. Карпович, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);

А. Н. Калинка, инженер (БГТУ);

А. В. Спиглазов, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);

Е. П. Мелюх, студент (БГТУ)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ДЛЯ ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ

Исследованы состав и свойства смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей. Установлена возможность переработки отходов в формованные изделия методом прессования с предварительной пластификацией. Определены физико-механические свойства материалов на основе смешанных полимерных отходов. Выработаны рекомендации по режимам переработки отходов, приемлемым по технологическим и технико-экономическим параметрам; по возможным вариантам получаемых изделий.

The structure and properties of polymer mixed waste accumulator batteries are investigated. Possibility of recycling storage waste into molded articles by molding with pre-plasticizing is estimated. Physicomechanical properties of materials of polymer mixed are defined. Recommendations for the regimes of the process and products are given.

Введение. Одним из перспективных экологических проектов, реализуемых в ОАО «Белцветмет», является переработка отработанных автомобильных аккумуляторных батарей. В конце 2009 г. для этой цели было введено в строй современное итальянское оборудование, на котором аккумуляторы разделяются не вручную, а механическим способом на составляющие фракции. На переработку принимают батареи вместе с электролитом, который собирается на всех стадиях производства. В 2010 г. было утилизировано около 5,6 тыс. т аккумуляторных батарей. На данный момент электролит накапливается, а свинец используется для изготовления новых аккумуляторных батарей. При переработке батарей образуются также смешанные полимерные отходы, которые пока не находят применения. Переработка таких отходов в изделия привлекательна по экологическим и экономическим соображениям, но сопряжена с рядом трудностей. В состав отходов входят термопластичные и терморезистивные полимеры, которые могут содержать серную кислоту и свинец, и поэтому представляют опасность для окружающей среды. Технология переработки отходов должна исключать негативное влияние на окружающую среду и на организм человека.

В связи с неоднородностью состава и высокой вязкостью расплава традиционные методы

литья под давлением и экструзии непригодны для их переработки. В числе немногих технологий, пригодных для переработки смешанных полимерных отходов в изделия, – прессование изделий из пластицированной композиции, или пласт-формование [1]. Процесс получения формованных изделий из предварительно пластицированной композиции включает подготовку исходного сырья (мойку, сушку, измельчение и при необходимости классификацию компонентов смеси), дозирование и уплотнение композиции, пластификацию в червячном экструдере, накопление дозы пластицированного материала, формирование из него заготовки, перемещение заготовки в пресс-форму и прессование изделия.

Цель работы – оценить условия переработки смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей и области применения формованных изделий.

Основная часть. Исследовали состав смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей (далее ПОАБ). Для этого из исходной смеси измельченных отходов отбирали навески массой 150 г. Идентифицировали компоненты навесок по плотности, температуре плавления, по поведению при воздействии открытого пламени [2, 3]. Содержание компонентов в смеси определяли путем их взвешивания на лабораторных весах с точностью до 0,1 г.

Определяли рН водных вытяжек ПОАБ и вторичного полипропилена (измельченные корпуса аккумуляторов (далее КАБ)). Навеску массой 2 г помещали в сосуд с дистиллированной водой (объемом 100 мл), выдерживали в течение 2 ч и измеряли рН.

По технологическим соображениям в ПОАБ добавляли КАБ в массовых соотношениях 70 : 30 и 50 : 50. Полученные смеси предварительно просушивали при температуре 80°C не менее 2 ч и пластицировали в шнековом экструдере ЧП32×25. Температуру по зонам задавали исходя из температуры переработки термопластичных компонентов смеси. Дозу пластицированного материала формировали в обогреваемом накопителе.

По времени накопления дозы материала определяли производительность процесса. По производительности и количеству затраченной электроэнергии рассчитывали удельную энергоёмкость процесса пластикации.

Пластицированную заготовку прессовали в охлаждаемой форме с размерами 250×250 мм при усилии 150–300 кН и получали плиты толщиной 4–6 мм. Температуру заготовки и формирующих поверхностей формы контролировали с помощью инфракрасного бесконтактного термометра «ВУМ». Из плит вырезали образцы для определения показателей технологических и физико-механических свойств.

Содержание серы и свинца в исходных образцах ПОАБ и формованных изделий определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Коэффициент консистенции, показатель степени в законе течения композиций определяли путем сжатия диска между плоскопараллельными плитами, нагретыми выше температуры плавления [1].

Коэффициент температуропроводности определяли по продолжительности достижения температуры (50 ± 0,5)°C в центре образца прямоугольного сечения, нагреваемого между плоскопараллельными плитами (температура плит (100 ± 1)°C). Плотность определяли согласно ГОСТ 15139–69.

Разрушающее напряжение при изгибе определяли по ГОСТ 4648–71, модуль упругости – по ГОСТ 9550–81. Образцы нагружали по трехточечной схеме. Расстояние между опорами 60 мм, скорость нагружения при определении модуля упругости (2 ± 0,5) мм/мин, разрушающего напряжения – (20 ± 2) мм/мин. Записывали диаграммы деформирования образцов. Модуль упругости определяли при деформациях

до 0,5%. Модуль упругости находили как среднее значение не менее трех, разрушающее напряжение – не менее пяти образцов.

Разрушающее напряжение при растяжении и модуль упругости определяли по ГОСТ 11262–80. Для определения разрушающего напряжения испытывали не менее пяти образцов, модуля упругости – не менее трех.

Прочность при срезе определяли в соответствии с ГОСТ 17302–71, ударную вязкость – по ГОСТ 4647–80.

Компоненты исходной смеси измельченных отходов и их массовое содержание указаны в табл. 1. Установлено, что в состав ПОАБ входят компоненты, которые не плавятся в процессе пластикации (до 70 мас. %), т. е. выступают в качестве наполнителя, и смесь термопластичных полимеров (до 30 мас. %).

Таблица 1

Компоненты смеси отходов и их массовое содержание

Компоненты смеси	Массовое содержание, %
Эбонит	17,4
Полипропилен	15,4
Свинец	8,2
Полиамид	7,5
Войлок	5,3
АБС-пластик	4,2
Полиэтилен	1,8
Прочие	39,2

Значительное содержание наполнителя приводит к увеличению вязкости расплава, затрудняет процесс формообразования, а также повышает энергозатраты на пластикацию и смешивание компонентов, или, в противном случае, приводит к значительной неоднородности материала в изделии [4]. Поэтому в ПОАБ необходимо дополнительно вводить термопластичный полимер для улучшения условий пластикации и формообразования. С этой целью в исходную смесь добавляли 30 и 50 мас. % вторичного полипропилена, извлекаемого при дроблении корпусов аккумуляторных батарей (КАБ).

Режимы переработки композиций приведены в табл. 2. Поскольку большую часть в смеси термопластичных полимеров составляет полипропилен, то температурные режимы пластикации задавали из диапазона, характерного для его переработки. Производительность процесса пластикации составила в среднем не менее 19 кг/ч. Однако для композиции ПОАБ + КАБ (70 : 30) наблюдали большой разброс по производительности (коэффициент вариации около 20%), что свидетельствует о значительной неоднородности состава и вязких свойств.

Таблица 2

Режимы переработки композиций на основе смешанных термопластичных отходов аккумуляторов методом пласт-формования

Параметр		Значение параметра для композиции	
		ПОАБ + КАБ (50 : 50)	ПОАБ + КАБ (70 : 30)
Температура по зонам экструдера, °С	I	200	200
	II	220	220
	III	240	240
Частота вращения шнека, об./мин		185	185
Температура накопителя, °С	IV–V	240	240
Удельная энергоёмкость, кВт·ч/кг		0,75/21%	0,81/21%
Производительность, кг/ч		20,7/6%	18,6/19%
Температура заготовки, °С		220	225
Температура пресс-формы, °С		20–35	20–35
Усилие прессования, кН		200	300
Время выдержки, мин		1,5	2,0
Температура изделия после съема, °С		55	60

Примечание. В числителе – среднее значение, в знаменателе – коэффициент вариации.

Кроме того, производительность процесса пластикации данной композиции в среднем на 10% меньше, чем для композиции ПОАБ + КАБ (50 : 50). Суммарная удельная энергоёмкость процессов пластикации и формообразования не превышает 1 кВт·ч/кг, что меньше соответствующего параметра для литья под давлением и экструзии. Удельная энергоёмкость процесса пластикации смеси ПОАБ + КАБ (50 : 50) в среднем на 0,1 кВт·ч/кг ниже, чем смеси ПОАБ + КАБ (70 : 30). При прессовании композиции ПОАБ + КАБ (70 : 30) требуется усилие прессования в среднем на 100–150 кН выше.

Показатели технологических и физико-механических свойств композиций представлены в табл. 3.

С увеличением температуры коэффициент консистенции снижается. Коэффициент консистенции композиции ПОАБ + КАБ (70 : 30) выше, чем композиции ПОАБ + КАБ (50 : 50). Обе композиции пригодны для переработки по методу пласт-формования. Однако для формообразования изделий из композиции ПОАБ + КАБ (70 : 30) потребуется большее усилие прессования, что и наблюдали в процессе эксперимента.

Модули упругости, разрушающие напряжения при растяжении и изгибе композиций, различаются незначительно, т. е. содержание КАБ практически не влияет на механические свойства композиций. Разброс показателей небольшой (коэффициент вариации не превышает 10%), что говорит об относительной однородности композиций после пластикации.

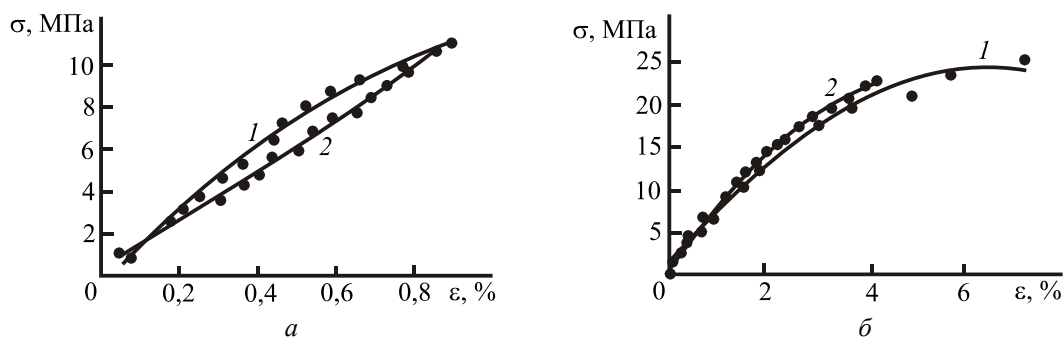
Показатели прочности при растяжении и изгибе, ударная вязкость существенно – в 1,5–2 раза – меньше, чем приводимые в нормативных документах на термопластичные компоненты исследуемых композиций. Очевидно, более

низкие значения прочности композиций по сравнению с прочностью ее термопластичных компонентов обусловлены недостаточно прочной связью между этими структурными элементами в материалах, получаемых из смеси компонентов. Этот вывод подтверждается и хрупким характером разрушения образцов, полученных из смешанных отходов, а также высокими значениями прочности при срезе. При растяжении образцы разрушаются без образования шейки. Диаграммы растяжения линейны почти до разрушения (см. рисунок, а).

Таблица 3

Показатели технологических и физико-механических свойств композиций

Показатель		ПОАБ + КАБ (50 : 50)	ПОАБ + КАБ (70 : 30)
Коэффициент консистенции, кПа·с ⁿ	200°С	21,5	24,6
	240°С	20,0	20,9
Параметр в законе течения	200°С	0,35	0,34
	240°С	0,56	0,29
Коэффициент температуропроводности, мм ² /с		0,12	0,13
Плотность, г/см ³		1,16	1,26
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа		25,2	21,7
Модуль упругости при изгибе, ГПа		1,3	1,7
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа		10,6	11,1
Модуль упругости при растяжении, ГПа		1,6	1,6
Прочность при срезе, МПа		20,6	17,7
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²		12,3	9,8



Диаграммы деформирования смесей ПОАБ + КАБ при растяжении (а) и изгибе (б):
1 – (50 : 50); 2 – (70 : 30)

При изгибе разрушение также происходит в зоне растяжения. Типичные диаграммы деформирования при изгибе показаны на рисунке, б.

При интенсивном смесительном воздействии и содержании КАБ не менее 30 мас. % термопластичный полимер капсулирует частицы, содержащие оксиды свинца и серную кислоту. Содержание серы и свинца в поверхностном слое образцов, полученных из ПОАБ, определенное методом СЭМ, находится в пределах 1 мас. %.

С учетом данных табл. 3 и поведения материалов из смешанных полимерных отходов при испытаниях, а также получаемого цвета заготовок после пластикации (серый) определены области возможного применения изделий из них. Это изделия темного цвета, преимущественно плоские, к жесткости и прочности, а также к качеству поверхности которых не предъявляются повышенные требования; изделия, эксплуатирующиеся при ограниченном воздействии климатических и атмосферных факторов, в частности в производственных, складских или подсобных помещениях, под землей; а также изделия неотчетливого назначения, эксплуатируемые в открытой среде, например для обустройства территорий. Примеры таких изделий: плитка тротуарная для полов производственных помещений и садовых дорожек, поддоны, формы для производства тротуарной плитки из бетона, горшочки для рассады, некрупные элементы благоустройства территорий, тара и др.

Заключение. 1. Смешанные полимерные отходы аккумуляторных батарей (ПОАБ) содержат высокую долю неплавких компонентов – около 70 мас. %. Условия пластикации и формообразования улучшаются, если в них дополнительно ввести отходы корпусов аккумуляторных батарей (КАБ) в количестве не менее 30 мас. %. По критериям производительности и удельной энергоёмкости предпочтительно ис-

пользование композиций с содержанием КАБ 50 мас. %.

2. Изучены и экспериментально выработаны рекомендации по режимам переработки отходов, приемлемым по технологическим и технико-экономическим параметрам.

3. При интенсивном смесительном воздействии в экструдере смеси с КАБ не менее 30 мас. % термопластичный полимер капсулирует частицы, содержащие оксиды свинца и серную кислоту, что почти исключает их вредное воздействие на окружающую среду.

4. На основании результатов механических испытаний можно сделать вывод, что исследованные композиции пригодны для изготовления изделий, не воспринимающих повышенные нагрузки и эксплуатирующиеся при ограниченном воздействии климатических и атмосферных факторов.

Литература

1. Ставров, В. П. Формообразование изделий из композиционных материалов / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2006. – 482 с.
2. Липик, В. Т. Рециклинг и утилизация полимерных отходов: монография / В. Т. Липик, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2008. – 290 с.
3. Штарке, Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / Л. Штарке. – Л.: Химия, 1987. – 176 с.
4. Ставров, В. П. Формование изделий из некондиционных отходов термопластов / В. П. Ставров, А. Н. Калинка, О. И. Карпович // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2010 г.: в 2 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2010. – Ч. 1. – С. 22–25.

Поступила 12.03.2012

УДК 678.6

Е. И. Кордикова, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**А. В. Спиглазов**, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);**И. Н. Дубовик**, студент (БГТУ); **А. С. Черенкевич**, студент (БГТУ)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ И ТЕРМОРЕАКТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Исследована возможность использования измельченных отходов стеклопластиков в качестве наполнителя и термореактивных смол в качестве связующего для изготовления изделий бытового и конструкционного назначения. Определены показатели механических свойств материалов с различным фракционным составом, изучено влияние механического воздействия на размеры частиц. Проведена опытная проверка возможности совмещения компонентов, исследовано качество материалов. Даны рекомендации по использованию существующих технологических решений при производстве изделий. Результаты могут быть использованы при разработке конструкции изделий, определении области и условий эффективного применения указанных материалов и выборе технологии их переработки.

Possibility of utilisation of a ground waste of fibreglasses in the capacity of filler and thermosetting resin in the capacity of connecting for manufacture of articles of domestic and structural function is examined. Parametres of strength properties of materials with a various fractional composition are defined, agency of mechanical affecting on sizes of corpuscles is studied. Experimental check of possibility of combination of components is carried out, quality of materials is examined. Recommendations about utilisation of existing technological solutions by production of articles are made. Results can be used by exploitation of a construction of articles, determination of area and conditions of effective application of the specified materials and sampling of production engineering of their rehash.

Введение. Возрастающие требования к экономической эффективности, энергоемкости и трудоемкости изделий массового производства, к утилизации материалов и изделий, выработавших ресурс, заставляют постоянно искать новые решения в области композиционных материалов (КМ) и технологии формообразования изделий из них [1].

При производстве стеклопластиковых изделий характерны технологические отходы, образующиеся при их механической обработке, а также отходы в виде отслуживших свой срок изделий. Сюда же можно отнести те изделия, которые вышли из строя, не подлежат дальнейшей эксплуатации и нуждаются в переработке.

Целью проведенных исследований является оценка возможности использования отходов измельченных стеклопластиков в качестве наполнителя в известных технологических процессах.

Исследование структуры отходов стеклопластика. В качестве исходного материала для исследований использовали обрезки от изделий, полученных контактным формованием на ОАО «Осиповичский завод автомобильных агрегатов» (рис. 1).

При производстве изделий контактным формованием используются различные типы стекловолоконистых наполнителей – ткани, холсты, ровинги. В качестве связующего компонента применяют термореактивные полимеры.

После операций дробления и измельчения [1, 2] материал представляет собой смесь во-

локнистой (преимущественно стекловолоконно) и дисперсной (смола) массы.

С точки зрения увеличения эксплуатационных показателей композиции, в том числе жесткости и прочности, интерес представляет волокнистая стеклянная масса с длиной волокон более 2 мм.

Для разделения волокнистой и дисперсной фракций произведена классификация исходной смеси волоконистых отходов на барабанном грохоте с размером ячейки 2 мм, вид измельченных отходов до и после классификация показан на рис. 2.



а



б

Рис. 1. Исходный материал:
а – обрезки; б – резаные куски



Рис. 2. Вид волокнистых отходов до и после классификации

Состав получаемых после классификации материалов более однороден. Зависимость степени разделения исходной смеси и ее составляющих от размера частиц представлена на рис. 3. В данном случае графики получены путем суммирования процентного содержания для каждой фракции. После классификации волокнистая фракция со средним размером волокон 8–12 мм достигает 55 мас. % от исходной смеси, при этом содержание стекловолокна в полученном материале составляет 75–80 мас. %. Остаток содержит преимущественно дисперсную составляющую измельченного связующего и распущенные мелкие волокна со средним значением размеров 0,5–1,0 мм и содержанием стекла менее 25 мас. %. Содержание полимерной составляющей определяли методом выжигания.

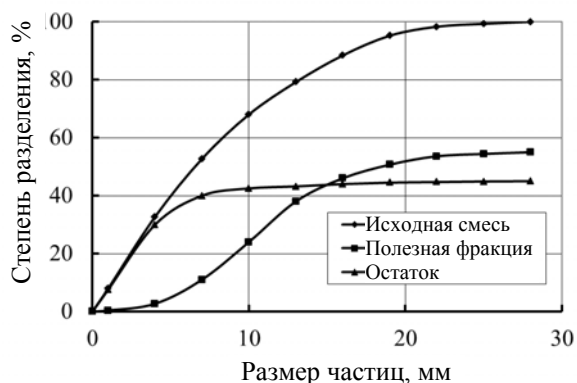


Рис. 3. Дисперсный состав исходной смеси и ее составляющих

При совмещении компонентов неизбежно силовое воздействие на частицы наполнителя, а следовательно, и изменения их размеров в процессе переработки.

Степень влияния механического воздействия на измельченный материал моделировали путем создания давления сжатия, а именно – деформировали навеску материала в закрытой

форме с диаметром 50 мм под действием сжимающих нагрузок с построением зависимости плотности от приложенного давления (рис. 4).

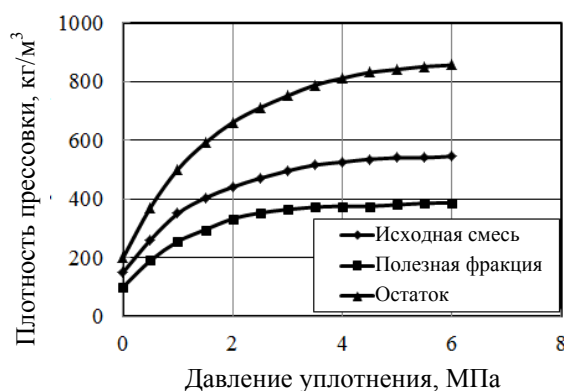


Рис. 4. Зависимость плотности прессовки от приложенного давления

Для стекловолокнистых отходов степень уплотнения зависит от содержания полимерной фракции и размеров волокон. С увеличением количества полимера и уменьшением размеров волокна, что характерно для отходов, получаемых отсевом, плотность упаковки частиц возрастает вследствие меньшей жесткости данного типа частиц.

Классифицированные отходы (волокнистая фракция) характеризуются более низким содержанием полимера (в 2–3 раза) и большей длиной волокна по отношению к исходной смеси и, следовательно, большей жесткостью внутренней структуры. Плотность упаковки такой структуры значительно ниже (рис. 4).

Параметры процесса уплотнения находили из уравнения регрессии в виде

$$\rho = \rho_{\max} - (\rho_{\max} - \rho_0) \cdot \exp(-p/B_{\Pi}),$$

где ρ – плотность при давлении p ; ρ_{\max} – предельная плотность, соответствующая экспериментальному максимальному давлению уплотнения; ρ_0 – исходная (насыпная) плотность;

B_p – параметр, характеризующий сопротивление уплотнению.

Показатели закона уплотнения занесены в табл. 1.

Таблица 1
**Параметры процесса уплотнения
стекловолоконистого наполнителя**

Материал	Параметры уравнения регрессии		
	B_p , МПа	ρ_0 , кг/м ³	ρ_{max} , кг/м ³
Исходная смесь	1,58	120	545
Полезная фракция	1,77	85	390
Остаток	1,59	185	860

Путем обработки представленного уравнения методом наименьших квадратов в полулогарифмических координатах, находили давление, необходимое для достижения требуемой плотности. Давление p_{max} , при котором плотность композиции достигает экспериментальных предельных значений, принимается в качестве минимального давления прессования.

В результате изучения структуры до и после механического воздействия установлена степень повреждения волокон из-за воздействия приложенных сжимающих усилий. В качестве численного критерия поврежденности целесообразно использовать соотношение значений средних размеров волокон до и после уплотнения – степень измельчения или разрушения. Наибольшая степень разрушения наблюдается при уплотнении волокнистой фракции – 2,5–3,5, где каркас состоит их хрупких волокон. Степень измельчения в исходной смеси и в остатке после классификации практически одинакова и составляет 2,0 и 1,6 соответственно. При этом уменьшение длины волокон сказывается на снижении физико-механических свойств получаемого материала и изделий на его основе.

Исходя из требований по обеспечению эффективной длины волокон в композиции (не менее 2 мм) для классификации волокнистых отходов использовали сито с размерами больше 3 мм.

Исследования свойств материала на основе отходов стеклопластиков и терморезистивного связующего. Для оценки степени влияния размеров частиц отходов стеклопластиков на физико-механические характеристики исследовали упругие и прочностные свойства для композиций различного состава.

Основной материал, применяемый для изготовления образцов для исследований – полиэфирное связующее. Состав связующего – смола холодного отверждения марки NORPOL M888, отвердитель «Бутанокс»; наполнитель (содержание 30–50 мас. %) – дробленые отходы стеклопластика.

Совмещение компонентов производили с помощью ручной загрузки всех компонентов исходного материала в необходимом количестве в смеситель. Последовательность загрузки компонентов: в смолу вводили 50% от всей массы наполнителя, тщательно перемешивали 3 мин, затем вводили еще 30% наполнителя, перемешивали 3 мин, вводили отвердитель и оставшееся количество наполнителя – перемешивали до образования однородной массы. Следили за тем, чтобы не было пузырей и нагрева композиции. Общая продолжительность смешивания не более 10 мин.

Заливку в форму осуществляли вручную таким образом, чтобы неотвержденная масса полностью заполняла рабочую полость формы, но не выступала за ее края. Изделие отверждали в течение суток при комнатной температуре (полное отверждение). Для повышения прочности и снятия внутренних напряжений проводили термообработку изделий при температуре 120°C в течение 1 ч.

Вязкость композиции определяли на вискозиметре Хепплера, при введении 50 мас. % наполнителя вязкость композиции изменяется в 3,5–10,0 раз по отношению к исходной смеси в зависимости от вида фракции. С увеличением содержания дисперсной полимерной массы увеличивается вязкость смеси, что можно объяснить развитой поверхностью частиц смолы и, как следствие, их высокой адсорбирующей способностью. Изменение времени желатинизации при введении наполнителя оказалось незначительным (примерно 10% в сторону уменьшения).

На данном этапе получены образцы материала с заданной степенью наполнения при определенном предварительном давлении сжатия. Основные свойства полученных материалов представлены в табл. 2. Внешний вид образцов материала с применением различного вида наполнителей приведен на рис. 5.

Таблица 2
**Физико-механические характеристики
композиции, полученной по методу прессования**

Показатели	Содержание наполнителя, мас. %			
	30	40	50	20 (аналог)
Плотность, г/см ³	1,25	1,27	1,29	1,4–2,4
Предел прочности:				
при растяжении, МПа	25	18	15	20–60
при изгибе, МПа	79	65	60	70–140
Модуль упругости:				
при растяжении, ГПа	2,8	3,1	3,2	–
при изгибе, ГПа	6,0	7,5	7,6	8–15
Пористость, %	6	11	20	–

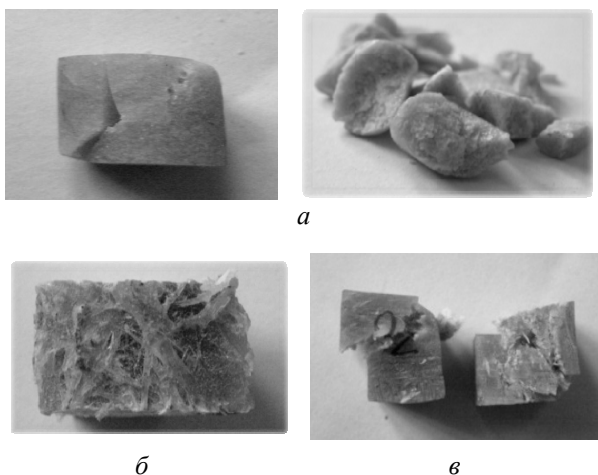


Рис. 5. Внешний вид образцов материала:
a – отход; *б* – полезная фракция;
в – исходная смесь

Результаты предварительных исследований показывают необходимость классификации отходов для получения композиций с высокими требованиями к прочности и жесткости. Однако в этом случае использованию подлежит не более 50% от всей массы отходов, что нецелесообразно по экономическим соображениям.

Наряду с невысокими эксплуатационными показателями в композиции остаток классификации существенно влияет на технологические характеристики материала в сторону их ухудшения, что в значительной мере сужает круг применяемых технологий.

Способы переработки. Из существующих технологических процессов для производства изделий из данного типа компонентов всех фракций можно выделить три основных (рис. 6).

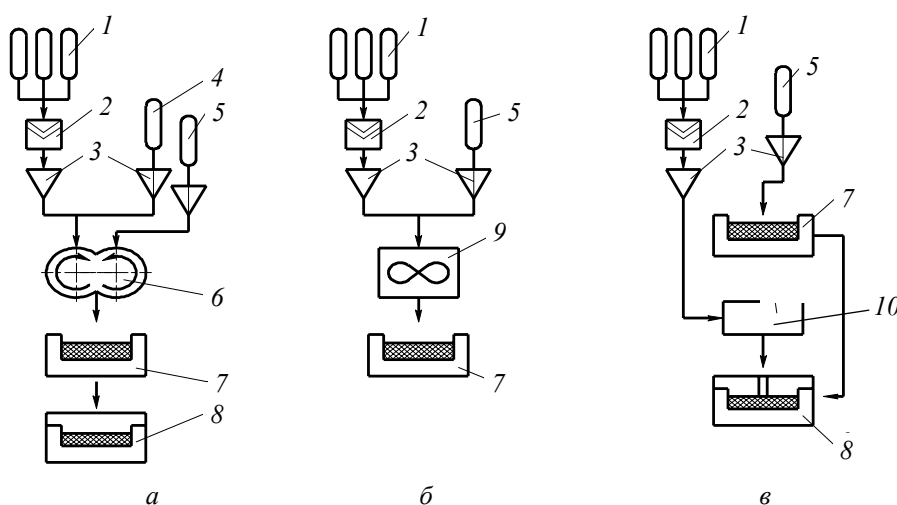


Рис. 6. Технологическая схема изготовления изделий:
a – прямое прессование; *б* – свободная заливка; *в* – инжекционное формование;
 1 – компоненты связующего; 2 – смеситель; 3 – дозатор; 4 – минеральный наполнитель (при необходимости); 5 – измельченные отходы; 6 – червячный смеситель;
 7 – формующая полость; 8 – прессование; 9 – лопастной смеситель; 10 – инжектор

Прямое прессование. Суть процесса заключается в прессовании предварительно подготовленной вязкой смеси или препрега, находящегося в текучей форме, в замкнутой оснастке (рис. 6, *a*).

В качестве связующего компонента может быть использован любой тип термореактивного полимера, в том числе содержащий загустители или доведенный до определенной степени желатинизации. В данном случае возможно предварительное производство полуфабрикатов (премиксов).

Исходя из требований к эксплуатационным показателям материала в изделиях возможно применение всех групп измельченных отходов. При этом необходимо учесть, что промежуточная стадия совмещения компонентов подразумевает интенсивное механическое воздействие на частицы наполнителя в смесителе, и, следовательно, приводит к существенному изменению длины волокнистой фракции и снижению физико-механических характеристик материала (табл. 2).

Ввиду низких показателей текучести усилие прессования определяется не по критерию заполнения формообразующей полости, а из требований качества материала и поверхности изделий. При выборе оптимальной величины усилия прессования можно использовать значение минимального давления исходя из максимально достижимой плотности материала в изделии (см. данные в табл. 1).

Материал в изделиях характеризуется высокой степенью однородности, минимальной пористостью. Поверхность изделия гладкая со всех сторон, высокая точность размеров.

Для реализации технологии необходимо наличие смесителя лопастного или шнекового типа, гидравлического пресса и пресс-формы.

Пропитка под давлением. В основе технологии лежит заполнение рабочей полости сомкнутой оснастки, заполненной уплотненным до определенной степени волокнистым материалом. Степень предварительного уплотнения волокнистой смеси определяет степень наполнения для КМ в изделии.

Из-за более плотной упаковки частиц в отсеке и малой механической связи между ними использование данной фракции для производства изделий этим методом затруднено, так как неизбежно вымывание наполнителя и его локализация в уплотненных структурах. Все это отрицательно влияет на эксплуатационные характеристики материала и ухудшает внешний вид изделий (табл. 3). Для волокнистой фракции отсутствие стадии предварительного смешения позволяет сохранить длину волокон.

Таблица 3

Физико-механические характеристики композиции, полученной по методу пропитки

Показатели	Стекломат			Измельченные отходы		
	30	40	50	30	40	50
Содержание наполнителя, мас. %	30	40	50	30	40	50
Плотность, г/см ³	1,35	1,43	1,55	1,26	1,31	1,35
Предел прочности: при растяжении, МПа	76,3	82,3	88,6	15,9	19,7	34,1
при изгибе, МПа	110	165	220	49,1	54,8	58,6
Модуль упругости при растяжении, ГПа	5,8	7,0	8,2	5,8	7,8	—
при изгибе, ГПа	4,2	5,4	6,6	4,2	4,6	5,6

Изделия, производимые данным способом, отличаются высоким качеством боковых поверхностей без дополнительной механической обработки, могут иметь развитую форму, содержать закладные элементы. Для реализации технологии необходимо наличие оснастки открытого или закрытого типа и системы подачи жидкого связующего под давлением.

Свободная заливка. Формование в данном случае отличается от метода прессования отсутствием дополнительного силового воздействия на смесь компонентов. Это позволяет избежать дальнейшего измельчения волокнистой фракции.

В качестве армирующего компонента может быть использован любой тип измельченных отходов. Однако управление показателями физико-механических свойств за счет варьирования длины волокон затруднено. В первую очередь это обусловлено отличиями в жестко-

сти структуры наполнителя, а следовательно, и достижимой плотностью материала в изделии. Так, например, насыпная и достижимая плотность при минимальном давлении прессования для КМ на основе волокнистой фракции в 2,5 раза ниже плотности КМ на основе отсева, что нивелирует отличия в эксплуатационных характеристиках в изделиях.

Получаемый материал обладает достаточными прочностными свойствами и шероховатой поверхностью. По данному методу возможно получение только одной качественной поверхности без дополнительной механической обработки и то при условии предварительного нанесения на формообразующую поверхность оснастки декоративного слоя. Анализируя области применения исследованных композиций, можно остановиться на объемных изделиях из «искусственного камня» или им подобным.

Для реализации технологии необходимо наличие смесителя лопастного или шнекового типа и оснастки открытого типа простой конструкции.

Заключение. Материалы, получаемые из измельченных отходов стеклопластиков, на основе термореактивных смол удовлетворяют требованиям к конструкционным материалам. Итоговые данные о свойствах представлены в табл. 4.

Таблица 4

Основные свойства материалов на основе отходов стеклопластиков и полиэфирного связующего

Показатель	Волокнистая фракция			Исходная смесь	Остаток
	Степень наполнения, мас. %				
	30	40	50	30	30
$E_{из}$, ГПа	2,62	3,40	4,30	2,46	2,39
$\sigma_{из}$, МПа	39,5	50,7	71,4	30,9	21,3
E_p , ГПа	3,05	3,27	3,43	2,57	1,66
σ_c , МПа	44,0	—	—	40,0	36,0

Исследованы методы производства изделий, проверена возможность использования существующих технологических процессов. Исследования носят поисковый характер

Литература

1. Двустадийная технология совмещения волокнистых отходов стеклопластика и смешанных отходов термопластов для формования изделий / В. П. Ставров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 99–103.

2. Калиновская, В. Г. Основные направления использования отходов стеклопластиков / В. Г. Калиновская. – М.: Химия, 1982. – 130 с.

Поступила 13.03.2012

УДК 543.429.23:615.038

Ю. Г. Чернецкая, начальник лаборатории (РУП «Белмедпрепараты»);
С. А. Ламоткин, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Т. В. Трухачева, заместитель генерального директора (РУП «Белмедпрепараты»)

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ В ПРОГНОЗИРОВАНИИ СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРОГЕЛЕВЫХ МАТРИЦ МЕТОДОМ «СТРЕССОВОГО» ТЕСТИРОВАНИЯ

В статье представлены результаты исследования стабильности гидрогелевых матриц с использованием метода ЯМР-спектроскопии. Исследовано влияние ионизирующего излучения на вспомогательные и действующие вещества гидрогелевых полимерных матриц. Доказано, что при воздействии ускоренных электронов поглощенной дозой 25–35 кГр происходит формирование трехмерной полимерной структуры матрицы. Установлено, что входящие в состав гидрогелей активные субстанции мирамистин и гентамицин сохраняют стабильность при поглощенных дозах облучения в диапазоне от 5 до 35 кГр.

The article summarises results of a stability testing performed for hydrogel matrixes by means of nuclear magnetic resonance-spectroscopy. Effects of the ionizing radiation on auxiliary substances and active ingredients of hydrogel polymeric matrixes were studied. It was proved that under the influence of accelerated electrons on absorbed doses 25–35 kGy the formation of a three-dimensional polymeric structure of the matrix occurs. It was shown, that active ingredients of hydrogels miramistin and gentamycin are stable under irradiation with ionizing radiation at doses of 5–35 kGy.

Введение. Гидрогелевые матрицы представляют собой радиационно-сшитые биологически совместимые полимеры медицинского назначения (поливинилпирролидон (ПВП), полиэтиленоксид (ПЭО) и агар) и используются в качестве средств для местной терапии ран и ожогов. Радиационная обработка обеспечивает формирование трехмерной полимерной структуры и стерильность готовой лекарственной формы. Для придания противомикробных свойств в состав ранозаживляющих средств в форме гидрогелевых пластин включены антибиотик гентамицин и антисептик мирамистин [1, 2]. Гидрогелевые матрицы обладают эластичностью, механической прочностью, воздухопроницаемостью, сорбционными свойствами по отношению к раневому экссудату, препятствуют вторичному инфицированию, нормализуют обменные и стимулируют репаративные процессы в ране. Применяют гидрогелевые пластины для лечения свежих травматических, гранулирующих (инфицированных и неинфицированных) ран, пролежней, трофических язв, рожистого воспаления, термических ожогов 2–3а и 3б–4 степени в фазе регенерации [3, 4].

Цель настоящей работы – исследование стабильности гидрогелевых матриц и входящих в их состав лекарственных веществ при воздействии ионизирующего излучения.

Основная часть. С использованием ЯМР-спектроскопии проводился анализ структуры исходных соединений, входящих в состав гидрогелевых полимерных матриц, а также продуктов их распада.

Запись спектров ЯМР проводили на спектрометре AVANCE-500 с рабочей частотой 500 МГц для ядер ^1H и 125 МГц для ядер ^{13}C . Анализировали растворы соединений в D_2O с добавлением CD_3COCD_3 в качестве внутреннего стандарта. Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу примесей ацетона ($\text{CHD}_2\text{COCD}_3$, $\delta = 2,05$ м. д. в спектре ^1H) и метильной группы CD_3 стандарта $\delta = 30,2$ м. д. Запись спектров проводили с учетом релаксации протонов всех соединений. Были записаны и проанализированы спектры ЯМР ^1H и ^{13}C поливинилпирролдона, полиэтиленоксида, агара, мирамистина, гентамицина, а также гидрогелевых матриц, содержащих мирамистин и гентамицин. Активные субстанции и растворы полимеров подвергали воздействию ионизирующего излучения на ускорителе электронов УЭЛВ-10-10 ГНУ «ОИЭиЯИ-Сосны» НАН Беларуси в диапазоне поглощенной дозы от 5 до 35 кГр.

Воздействие ионизирующего излучения на полимеры происходит опосредованно, через продукты радиолиза воды ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow e^-_{\text{aq}}, \text{H}\cdot, \text{OH}, \text{H}_2, \text{O}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+_{\text{aq}}, \text{OH}^-_{\text{aq}}$), т. е. радиолитические превращения растворенных веществ в водных растворах осуществляются по механизму косвенного действия ионизирующего излучения [4]. Гидроксильные радикалы ($\cdot\text{OH}$) отрывают атомы водорода от структурных единиц ПВП и ПЭО с образованием макрорадикалов. Макро-радикалы, вступая в реакции рекомбинации, образуют новые внутри- и межмолекулярные ковалентные связи (сшивки), в результате образуется гидрогелевая матрица, представляю-

щая собой трехмерную полимерную сетку. Агар не сшивается с ПВП и ПЭО, а играет роль наполнителя. Полученные гидрогели не растворяются в воде, не плавятся при нагревании, приобретают эластичность и механическую прочность.

В ^1H ЯМР спектре гидрогеля можно идентифицировать сигналы ПЭО в области 3,56–3,58 м. д. Наибольшее количество сигналов в спектре принадлежит основному компоненту – ПВП. Это подтверждается сравнением спектра исходного ПВП с его расчетной моделью и спектром гидрогелевой матрицы. В спектре гидрогеля для ПВП наиболее характеристичными являются сигналы в области 1,45–2,32 и 3,18–3,67 м. д.

При рассмотрении ^1H ЯМР спектров гидрогеля, облученного дозами 25 и 35 кГр (рис. 1), видно, что практически полностью исчезают сигналы ПВП (остаточное количество составляет 3 и 1,5% соответственно). На наш взгляд, это связано с процессом образования трехмерной полимерной структуры гидрогелевой матрицы. Были записаны спектры лекарственных веществ с целью идентификации структуры и изучения стабильности.

Антисептик мирамистин представляет собой соль четвертичного аммониевого соединения – миристамидопропилдиметилбензиламмония хлорид моногидрат.

Полученные данные химических сдвигов соответствуют приведенной формуле (рис. 2) ^1H δ , м. д.: 1 – 2,9; 2 – 1,95; 3 – 3,11; 2' – 1,95; 3' – 1,29; 4' – 13' – 1,05 – 1,25; 14' – 0,82; 2'' – 6'' – 7,38; 3'' – 5'' – 7,27; 4'' – 7,22; 2'' – 4,35 и 8'' – 9'' – 2,89. Экспериментально полученные спектры хорошо согласуются с расчетными.

Анализ субстанции мирамистина после радиационной обработки показал, что в ^1H ЯМР спектре его водного раствора появляются дополнительные, незначительной интенсивности сигналы различной мультиплетности δ , м. д.: 1,43; 1,75; 2,17; 2,39; 2,59; 2,76; 5,21; 7,01; 7,09; 7,26; 7,81 – которые принадлежат продуктам распада, образующимся при облучении. Сравнивая интегральные интенсивности исходного соединения и образовавшихся продуктов можно утверждать, что общая степень деструкции составляет 0,3–0,5%.

Гентамицин – водорастворимый антибиотик группы аминогликозидов. Основными компонентами гентамицинового комплекса являются гентамицины группы С – гентамицины C_1 , C_{1a} , C_2 , C_{2a} , C_{2b} .

В ЯМР-спектре гентамицина сульфата присутствует значительное количество сигналов, являющихся суперпозицией сигналов различной интенсивности. В связи с этим отнесение отдельных сигналов к той или иной структуре является весьма сложной задачей. Кроме того, как показали дальнейшие исследования, радиационная обработка субстанции гентамицина сульфата практически не затрагивает скелет изомеров (появляются очень слабые сигналы в области 3,61–3,67 м. д.).

Следует отметить, что в спектрах облученной субстанции наряду с сигналом воды совместно с гидроксильными и аминными группами гентамицина и серной кислоты, обменивающимися протонами ($\delta = 4,64$ м. д.), появляются широкие сигналы кислотного характера ($\delta = 7,00$ и $8,00$ м. д.), что по-видимому, связано с разрушением соли и появлением свободной серной кислоты, не обменивающейся протонами с водой.

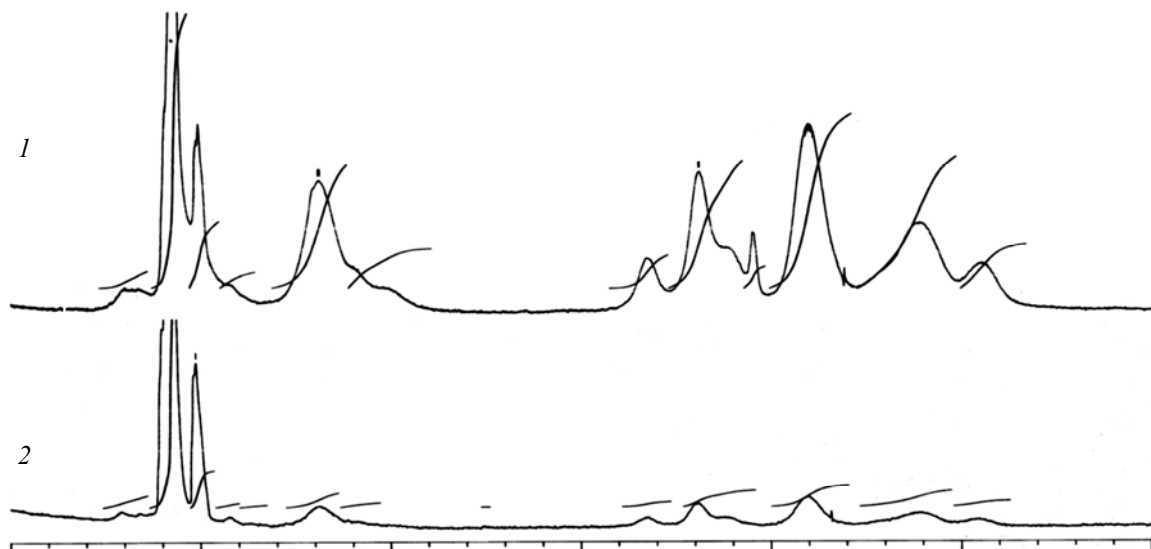
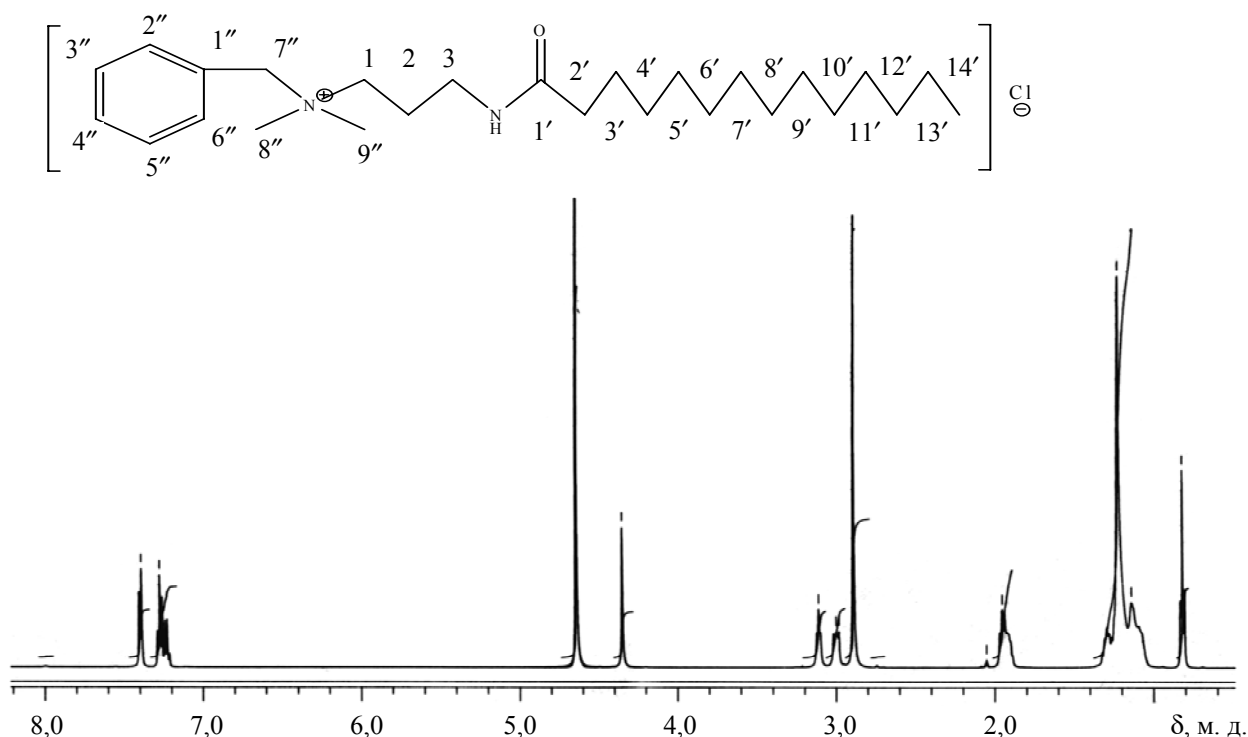


Рис. 1. Спектры ^1H ЯМР гидрогелей:
1 – до облучения; 2 – после облучения дозой 25 кГр

Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР мирамистина после облучения

Сравнение интегральных интенсивностей в исходном спектре и спектре после облучения позволяет утверждать, что общая степень деструкции составляет около 1%.

Исследовано влияние ионизирующего излучения на мирамистин и гентамицин в составе гидрогелевых полимерных матриц. Установлено, что при воздействии ускоренных электронов на гидрогели поглощенной дозой 5–35 кГр мирамистин и гентамицин сохраняют структуру и степень их деструкции не превышает степени деструкции субстанций, облученных в сухом виде (менее 1%).

Заключение. В результате проведенных исследований с использованием ЯМР-спектроскопии полностью подтверждена структура компонентов гидрогелевой матрицы и активных субстанций. Изучено влияние ионизирующего излучения поглощенными дозами в диапазоне от 5 до 35 кГр на стабильность гидрогелей, мирамистина и гентамицина. Сравнение спектров гидрогелей до и после облучения позволило оценить степень сшивки полимеров (около 98%) при облучении дозой 25–35 кГр. Установлено, что при облучении мирамистина и гентамицина различными дозами происходит их незначительная деструкция, как правило, менее 1%.

Записаны ^1H и ^{13}C спектры ЯМР гидрогелевых матриц, содержащих мирамистин и гентамицин, и проведено отнесение резонансных

сигналов. Доказано сохранение структуры исследованных фармацевтических субстанций в составе гидрогелевых полимерных матриц после воздействия ионизирующего излучения поглощенной дозой от 5 до 35 кГр.

Литература

1. Противомикробное и ранозаживляющее средство на основе гидрогелевой полимерной матрицы: пат. 11060 Респ. Беларусь, МПК (2006) А 61L 15/16 / П. Т. Петров [и др.]; заявитель и патентообладатель РУП «Белмедпрепараты»; заявл. 21.10.05; опубл. 30.06.07 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – № 4 (63). – С. 62.
2. Бенько, А. Н. Новые технологии лечения травматических дефектов мягких тканей конечностей с использованием лекарственных форм на основе гидрогеля: автореф. дис. канд. мед. наук: 14.00.22 / А. Н. Бенько; Респ. науч.-практ. центр травматологии и ортопедии. – Минск, 2008. – 27 с.
3. Карман, А. Д. Обоснование комплексного метода лечения рожистого воспаления: автореф. дис. ... канд. мед. наук: 14.00.27 / А. Д. Карман; Бел. гос. мед. ун-т. – Минск, 2008. – 20 с.
4. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкости / А. К. Пикаев. – М.: Наука, 1986. – 440 с.

Поступила 16.03.2012

УДК 547.29.39:547.261:544.431.4:533.9.082.74+543.429.23

- О. А. Гайдукевич**, научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);
Е. Д. Скаковский, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Л. Ю. Тычинская, кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);
Т. Д. Зверева, старший научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);
Е. А. Дикусар, научный сотрудник (ИФОХ НАН Беларуси);
С. А. Ламоткин, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДИАЦИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ И СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Проведено изучение термоллиза пероксидов бензоила и ацетилбензоила в метаноле-d₄ под действием температуры и СВЧ-излучения. Показано, что химическую поляризацию ядер можно наблюдать даже при проведении реакций в спектрометрах с высокими магнитными полями (~12,5 Тл). При этом спиновая корреляция сохраняется в геминальных радикальных парах с участием лабильных ацилоксильных радикалов. Вне зависимости от способа инициирования разложения пероксида образуется одинаковое количество продуктов. Гомолиз протекает по цепному механизму. Вклад индуцированного разложения уменьшается в ходе реакции. Молекулы растворенного кислорода эффективно обрывают цепь, уменьшая скорость реакции разложения пероксида. В случае пероксида ацетилбензоила выход продуктов зависит от механизма инициирования: при СВЧ-излучении молекулы растворителя более активны, а растворенный кислород менее активен, чем при термоллизе.

Thermolysis of benzoyl and acetylbenzoyl peroxides in methanol-d₄ under temperature and microwave radiation treatment was studied. It was shown that chemical induced dynamic nuclei polarization can be observed even when reaction is carried out in spectrometers with high magnetic fields. In this case spin correlation in geminate radical pairs with labile aceloxy radicals persists. Equal quantity of products is obtained independent of the way of peroxide decomposition initiation. Homolysis proceeds according to chain mechanism. Contribution of induced decomposition decreases while reaction proceeding. Molecules of dissolved oxygen terminate the chain effectively, decreasing the rate of the reaction of peroxide decomposition. In the case of acetylbenzoyl yield of products depends of initiation mechanism: under microwave radiation treatment molecules of solvent are more active, but dissolved oxygen is less active than under thermolysis condition.

Введение. Диацильные пероксиды (ДП) широко используются в производстве полимеров, кроме того, они незаменимые реагенты в органическом синтезе. Молекулы пероксидов имеют разнообразное строение и высокую реакционную способность, вследствие чего широко используются при исследовании многих проблем фундаментальной химии в качестве моделей.

Термическое разложение ДП достаточно подробно изложено в монографии [1]. В большинстве случаев для определения деталей механизмов разложения ДП использовались растворители, которые не участвуют в химических реакциях. Однако такие растворители, как спирты, активно вмешиваются в процессы разложения. Кроме того, они эффективно поглощают СВЧ-излучение. Реакции пероксидов в спиртах, а также влияние растворенного кислорода на термическое разложение изучено недостаточно полно.

В работе [2] мы исследовали термическое разложение пероксида бензоила (ПБ) в метаноле-d₄. Было установлено, что разложение протекает по цепному механизму, а химически активный кислород ингибирует процесс термоллиза.

СВЧ-излучение используется в химической практике сравнительно недавно. Нами не обнаружены публикации по изучению разложения ДП под действием СВЧ-излучения. Известно, что преимущество действия СВЧ-излучения на реакционные смеси по сравнению с другими видами нагревания – сокращение времени реакции [3].

Цель настоящей работы – сравнительный анализ разложения ДП в метаноле-d₄ под действием температуры и СВЧ-излучения. Для установления деталей термоллиза мы анализировали также эффекты химической поляризации ядер (ХПЯ).

Основная часть. В качестве объектов исследования были выбраны ПБ и пероксид ацетилбензоила (ПАБ), так как они доступны, широко используются в реакциях полимеризации и в процессе гомолиза дают фенольные радикалы, обладающие повышенной устойчивостью к кислороду, и активные ацилоксильные радикалы (в случае ПАБ)[4].

Метанол-d₄ – простейший спирт, образующий наименьшее количество продуктов реакций и тем самым облегчающий анализ.

Для анализа продуктов реакций был использован метод ^1H ЯМР-спектроскопии. Исследовали 0,01 М растворы ПБ и ПАБ в метаноле- d_4 , запаянные в кварцевые ампулы-«вкладыши» (трубки с внешним диаметром 4 мм), которые через определенные промежутки времени проведения реакции помещали в стандартные 5 мм ампулы ЯМР для записи спектров. Часть образцов деаэрировали путем неоднократного замораживания жидким азотом и размораживания при пониженном давлении, а часть – насыщали кислородом, замораживали и запаивали. Термолиз проводили в масляном термостате при 343 К и сушильном шкафу при 498 К. СВЧ-излучению образцы подвергали в бытовой микроволновой печи Электроника СП-10 мощностью 600 Вт и рабочей частотой 2450 МГц. Спектры записывали на спектрометре AVANCE-500 (Германия) с рабочей частотой 500 МГц в «количественном» режиме. Химические сдвиги измеряли относительно сигналов CHD_2OD (примесь растворителя, $\delta = 3,30$ м. д.).

Для изучения эффектов ХПЯ в предварительно нагретый датчик спектрометра (353 К) помещали вкладыши с растворами пероксидов. Далее проводили стабилизацию по дейтерию и подстройку однородности магнитного поля. Запись спектров (16 накоплений) начинали осуществлять после трех минут выдерживания образца в нагретом датчике и повторяли несколько раз в процессе разложения.

Для пероксидов получены следующие химические сдвиги протонов. ПБ, δ , м. д.: орто –

8,07; пара – 7,74; мета – 7,59, а ПАБ: орто – 8,01; пара – 7,71; мета – 7,55, CH_3 – 2,25.

В процессе разложения образуется ряд соединений, которые были идентифицированы δ , м. д.: бензойная кислота-D ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OD}$, БК-D, орто – 8,01; пара – 7,58; мета – 7,47); бензол-D ($\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$, Б-D, 7,32); фенилбензоат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$, ФБ, орто – 8,17; пара – 7,69; мета – 7,55; орто' – 7,21; пара' – 7,29; мета' – 7,44); метилбензоат ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, МБ, орто – 7,97; пара – 7,55; мета – 7,42; CH_3 – 3,85); фенол-D ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OD}$, Ф-D, орто – 6,75; пара – 6,78; мета – 7,14); метилацетат-D₃ ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCD}_3$, МА, CH_3 – 2,02); уксусная кислота-D ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OD}$, УК-D, CH_3 – 1,98); метан-D (CH_3D , М-D, 0,18); этан (CH_3CH_3 , Э, 0,84); этанол-D, 1D_2 ($\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OD}$, Э-D, 1,15); метанол-D (CH_3OD , М-OD, 3,39); гидропероксид метила-D (CH_3OOD , М-OOD, 3,77).

При нагревании растворов ПБ в датчике спектрометра нам не удалось обнаружить эффекты ХПЯ, что связано с большим временем жизни бензоилокисильного радикала ($\sim 10^{-8}$ с [5]), приводящим к малому выходу «клеточного» продукта ФБ и одновременной потере спиновой корреляции в геминальной фенил-бензоилокисильной радикальной паре (РП).

Напротив, термолиз ПАБ (рис. 1) приводит к появлению эффектов ХПЯ. Положительно поляризованы протоны Б-D, Э-D, а отрицательно – метильные протоны МБ, Э, М-D. Поляризация ароматических протонов, кроме Б-D, отсутствует.

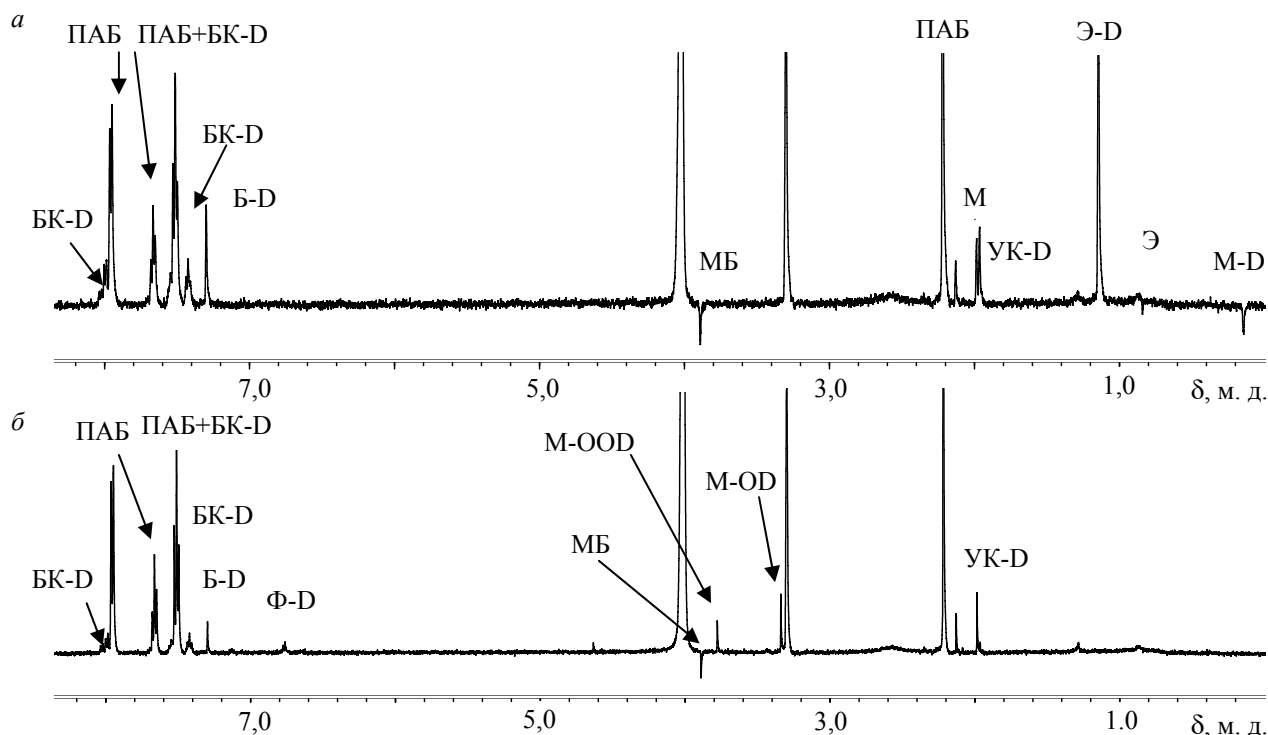


Рис. 1. ЯМР-спектры ПАБ в метаноле- d_4 , записанные при 353 К:
а – деаэрированный; б – насыщенный кислородом раствор

Таким образом, поляризация «клеточного» продукта МБ создается в синглетной бензоилоксил-метильной РП по механизму S-T₀-смешивания. Следовательно, несмотря на большое значение напряженности магнитного поля (11,7 Т), спиновая корреляция в указанной РП сохраняется, что характерно для ХПЯ, наблюдаемой при работе на спектрометрах с железными магнитами. Э-D, Э, М-D являются продуктами «выхода» из геминальной РП и поляризация протонов метильной группы в этих веществах должна быть положительной. Однако для Э и М-D она отрицательна, что говорит о том, что в этом случае поляризация метильных протонов имеет больший коэффициент усиления в некоррелированной метилоксиметильной-d₃ РП.

Эмиссия Э свидетельствует о достаточно большом времени жизни метильных радикалов и, по-видимому, о существовании ассоциатов с участием молекул ПАБ, способствующих образованию продукта их рекомбинации. В противном случае ХПЯ Э из-за спин-решеточной релаксации в метильных радикалах успела бы исчезнуть.

Итак, при термоллизе ПАБ из-за малого времени жизни ацетилоксильных радикалов (10⁻¹⁰–10⁻⁹ с [6]) даже в высоких магнитных полях наблюдается ХПЯ на протонах продуктов.

На рис. 2 показаны спектры ЯМР продуктов разложения деаэрированных растворов ПБ под действием: *a* – температуры (2 ч при

343 К), *б* – СВЧ-излучения (3 мин). Степень разложения ПБ в обоих случаях ~40%. Видно, что данные спектры практически не отличаются друг от друга. Аналогичный результат наблюдается и в случае образцов ПБ, насыщенных кислородом, однако разложение происходит медленнее (за 2 ч разложилось только ~8%). Такая зависимость связана с тем, что разложение ПБ протекает с большой долей цепных процессов, которые растворенный кислород обрывает.

Таким образом, различные способы иницирования разложения пероксида, образующего достаточно долгоживущие радикалы, при условии поглощения и передачи энергии растворителем от внешнего источника к пероксиду дает практически одинаковые выходы продуктов гомолиза.

Рис. 3 демонстрирует спектры ЯМР продуктов разложения деаэрированных растворов ПАБ под действием: *a* – температуры (2 ч при 343 К); *б* – СВЧ-излучения (2 мин). Степень разложения в обоих случаях ~60%. Из рисунков видно, что образуется один и тот же набор продуктов. Однако количественное содержание их в растворах различно. Особенно это проявляется для веществ, образовавшихся из ацетилоксильного фрагмента пероксида. Так, в образцах, подвергшихся СВЧ-излучению, содержится больше МБ, Б-D, МА, Э-D и Э, а количество БК-D и УК-D уменьшается. Кроме того, увеличивается выход полимера (δ, м. д.): СН₂ – 1,30, СН₃ – 0,88.

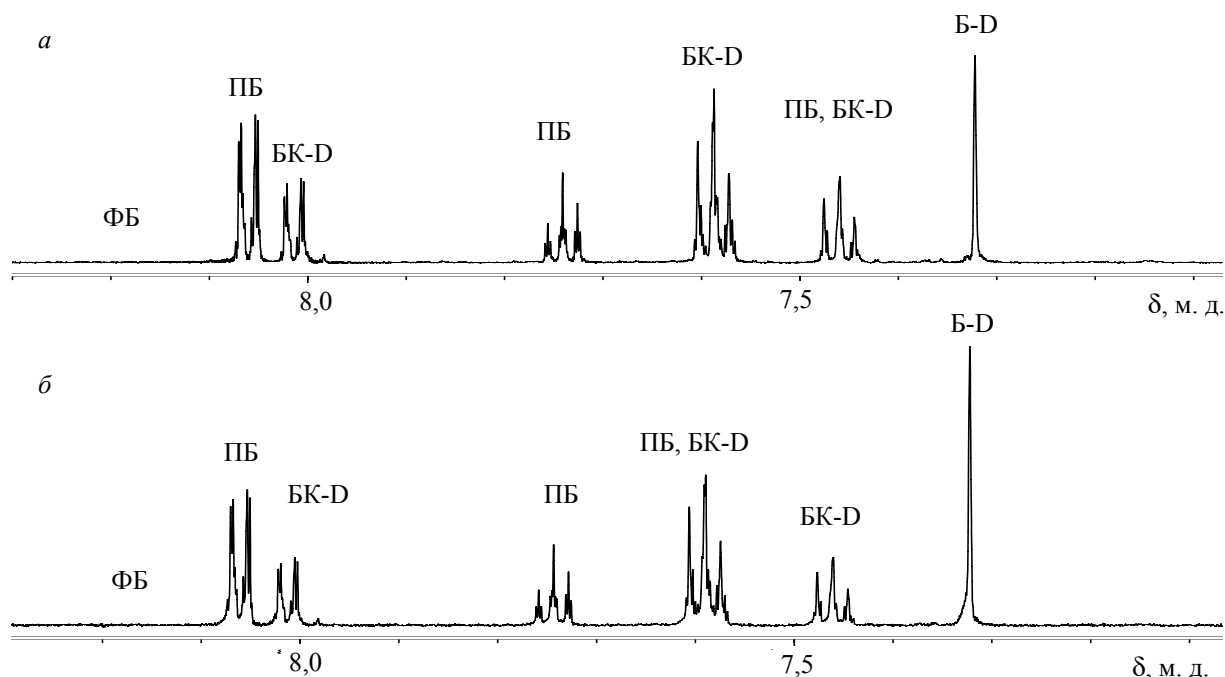


Рис. 2. ЯМР-спектры продуктов разложения деаэрированных растворов ПБ под действием: *a* – температуры (343 К); *б* – СВЧ-излучения

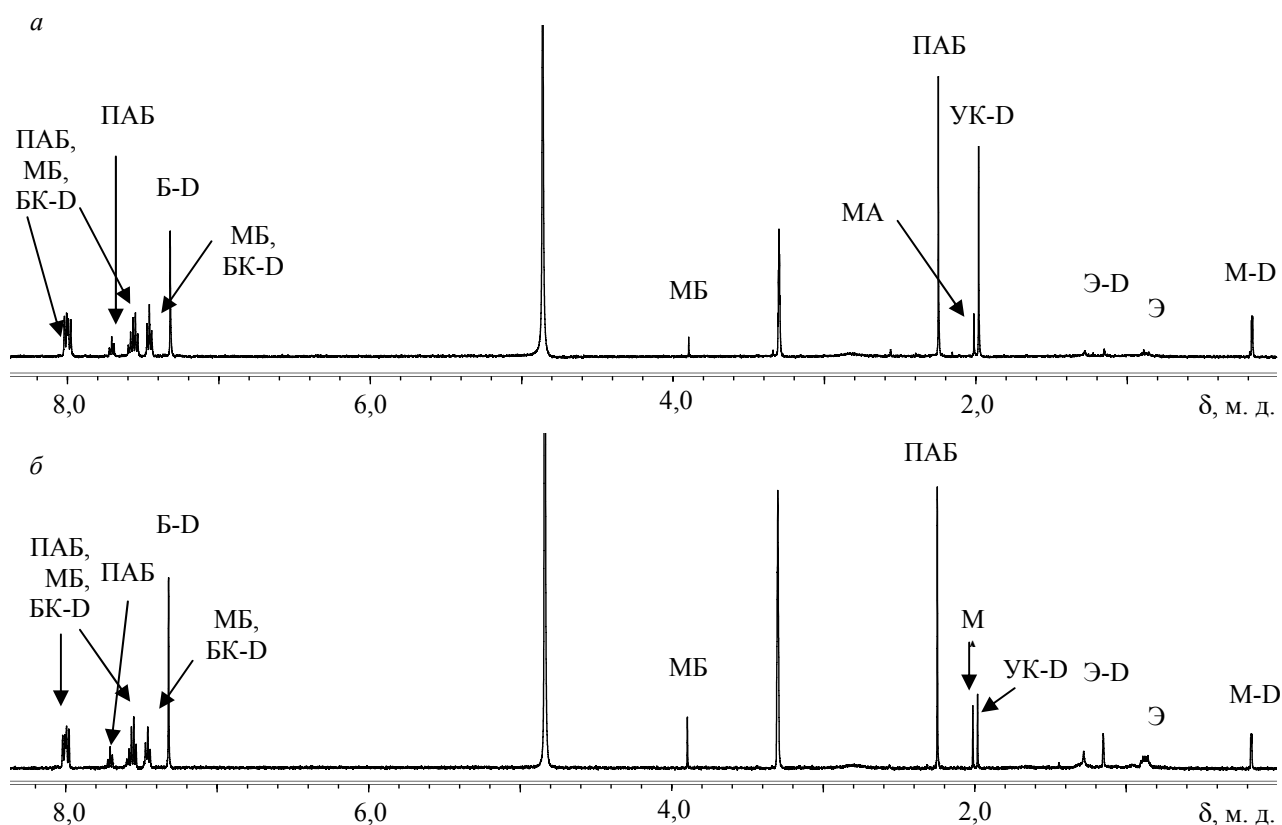


Рис. 3. ЯМР-спектры продуктов разложения деаэрированных растворов ПАБ под действием: *а* – температуры (343 К); *б* – СВЧ-излучения

Поскольку при облучении СВЧ в объеме образца создается достаточно большая температура, мы дополнительно провели термоллиз при 498 К в течение 5 мин, что, на наш взгляд, подобно температурному режиму при СВЧ-излучении. В этом эксперименте выходы продуктов термоллиза сравнимы с выходом продуктов, образовавшихся при СВЧ. Однако и в данном случае выход МА значительно меньше выхода УК-D, что указывает на более активное участие молекул спирта в процессе разложения под действием СВЧ-излучения.

На рис. 4 представлены ЯМР-спектры продуктов разложения насыщенных кислородом растворов ПАБ под действием: *а* – температуры (17 ч при 343 К); *б* – СВЧ-излучения (2 мин). Степень разложения пероксида ~75%. При сравнении рис. 3 и 4 видно, что кислород сильно замедляет термоллиз ПАБ, а при СВЧ-излучении это влияние менее заметно. Кроме того, в растворах, подвергшихся термоллизу, выход МБ, БК-D, МА, М-OD, М-OOD и Ф-D больше, чем выход соответствующих соединений, образовавшихся под действием СВЧ-излучения. Напротив, выход Б-D, УК-D, М-D, Э и Э-D меньше.

Таким образом, при термоллизе ПАБ в этом температурном режиме (343 К) кислород эффективно взаимодействует с радикалами, давая соответствующие продукты, и мешает им от-

рывать атом дейтерия от растворителя. Одновременно, как и в случае ПБ, кислород препятствует индуцированному разложению ПАБ и, соответственно, уменьшает скорость эффективного разложения.

СВЧ-излучение, увеличивая энергию молекул, разрушает слабые комплексы молекул пероксида с кислородом, стимулируя таким образом цепные процессы. Такое же действие оказывает и простое повышение температуры. Однако, как указывалось выше, при протекании реакции под действием СВЧ-излучения возрастает роль активных молекул растворителя.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что в спектрометрах с сильными магнитными полями спиновая корреляция в геминальных радикальных парах сохраняется, что позволяет наблюдать ХПЯ при термоллизе растворов пероксидов, распадающихся с образованием лабильных ацилоксильных радикалов. Разложение пероксида бензоила, дающего долгоживущие бензоилоксильные радикалы, протекает аналогично тому, как при действии температуры и СВЧ-излучения. Разложение пероксида ацетилбензоила, дающего более короткоживущие ацилоксильные радикалы, осуществляется под действием СВЧ-излучения с большим вкладом активных молекул растворителя, чем при термоллизе.

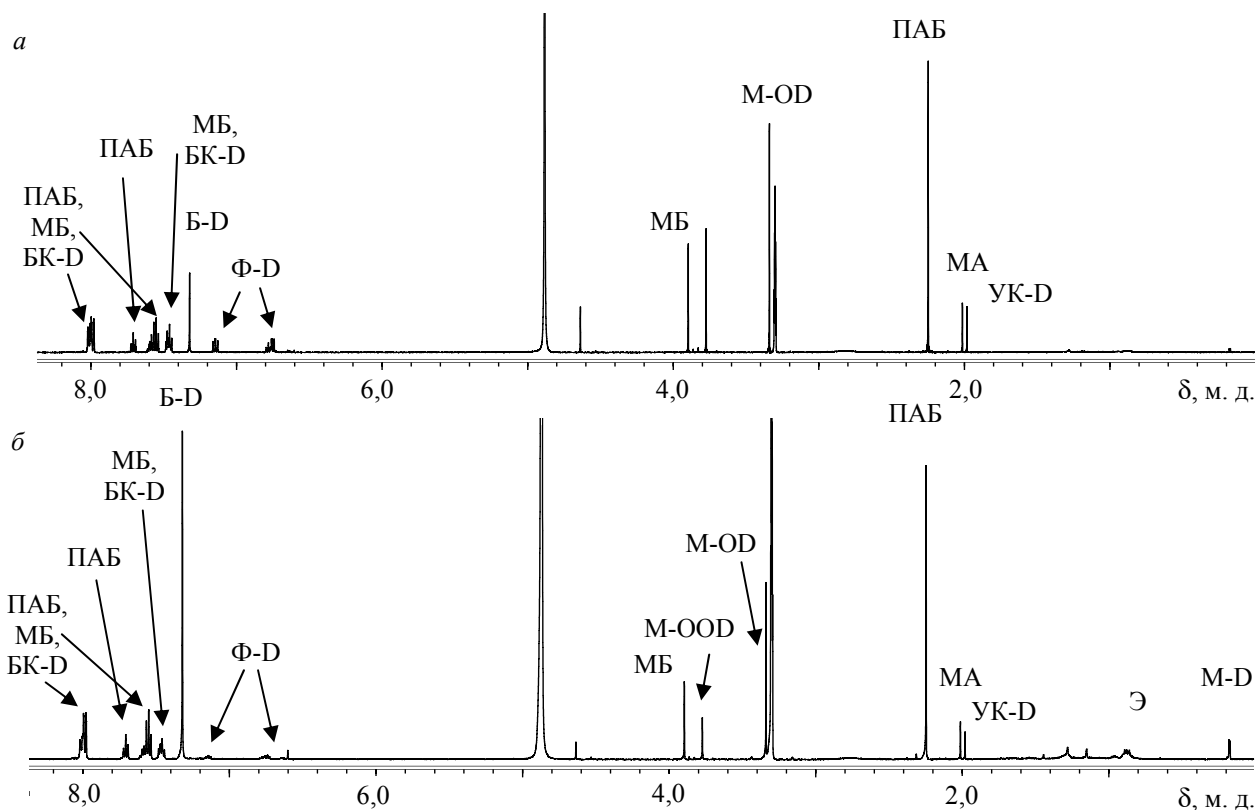


Рис. 4. ЯМР-спектры продуктов разложения насыщенных кислородом растворов ПАБ под действием:
 а – температуры (343 К); б – СВЧ-излучения

Растворенный кислород во всех случаях обрывает цепные процессы (наиболее эффективно при низких температурах).

Литература

1. Антоновский, В. Л. Физическая химия органических пероксидов: монография / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан. – М.: Академкнига, 2003. – 391 с.
2. Влияние кислорода на разложение метанольных растворов пероксида бензоила / О. А. Гайдукевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 21–25.
3. Бердонос, С. С. Микроволновое излучение в химической практике / С. С. Бердонос, О. Г. Бердоносова, И. В. Знаменская // Химическая технология. – 2000. – № 3. – С. 2–8.
4. Russel, G. A. The reactivity of phenyl radicals toward molecular oxygen / G. A. Russel, R. F. Bridger // J. Amer. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85, № 23. – P. 37 765–37 766.
5. Den Hollander, I. A. Radical pair substitution in chemically induced dynamic nuclear polarization. Cooperative effect / I. A. Den Hollander // J. Phys. Chem. – 1975. – Vol. 10, № 2. – P. 167–184.
6. Скаковский, Е. Д. Время жизни ацилоксирадикалов, образовавшихся при разложении пероксида ацетилпропионила / Е. Д. Скаковский, С. А. Ламоткин, Л. Ю. Тычинская // Журн. прикл. спектр. – 1997. – Т. 64, № 3. – С. 306–311.

Поступила 16.03.2012

УДК 544.77:661.185

Г. Г. Эмелло, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Ж. В. Бондаренко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Е. В. Грукалова, студент (БГТУ); **Л. Д. Фирсова**, студент (БГТУ)

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕХНИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ПАВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Изучены поверхностно-активные и коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ Genapol LRO, Texapon K12G, TWEEN 20, TWEEN 80 и Cremophor A25 с применением различных методов анализа. Определена поверхностная активность, количественные характеристики процессов адсорбции, мицеллообразования и солубилизации, рассчитаны гидрофильно-липофильные балансы. Показано, что применение исследованных препаратов в составе различных косметических средств связано непосредственно с их поверхностно-активными и коллоидно-химическими свойствами, которые определяют их функцию в составе косметики (стабилизатор, эмульгатор, солубилизатор и др.).

The surface-active and colloid-chemical properties of surfactant technical specimens Genapol LRO, Texapon K12G, TWEEN 20, TWEEN 80 and Cremophor A25 using various methods of analysis have been studied. The surface activity, adsorption, micelle formation and solubilization quantitative characteristics have been determined; hydrophilic-lipophilic balance has been calculated. It has been shown that the using of investigated specimens in cosmetic compositions is connected to their surface-active and colloid-chemical properties determining their function in cosmetics (stabilizer, emulsifier, solubilizer and others).

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь интенсивно развивается производство и растет потребление косметических средств, что связано с присущим человеку стремлением к красоте и здоровью, а также с ростом доходов населения. Косметические продукты представляют собой различные дисперсные системы, в которых важными компонентами являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они обуславливают такие потребительские свойства косметических средств, как моющая и пенообразующая способность, консистенция, стабильность при хранении и др. [1]. В косметической промышленности ПАВ применяют в виде технических препаратов, представляющих собой смеси индивидуальных веществ. Основную их долю составляют препараты на основе анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ.

Целью работы являлось изучение поверхностных и коллоидно-химических свойств технических препаратов ПАВ и их водных растворов

для обеспечения научно-обоснованного их использования при разработке композиционных составов различной косметической продукции. Поверхностно-активные свойства индивидуальных ПАВ и их водных растворов исследованы довольно хорошо [2]. Используемые препараты ПАВ изучены недостаточно и имеют свои особенности, которые связаны со спецификой адсорбции различных по природе молекул и ионов ПАВ [3].

Материалы и методы. В работе использованы следующие технические препараты ПАВ: Genapol LRO – смесь диэтоксилаурилсульфата и диэтоксимиристилсульфата натрия; Texapon K12G – лаурилсульфат натрия; TWEEN 20 – полиоксиэтилен(20) сорбитанмонолаурат; TWEEN 80 – полиоксиэтилен(20) сорбитанмоноолеат; Cremophor A25 – смесь оксиэтилированных цетилового и стеарилового спиртов (средняя степень оксиэтилирования 25). Основные показатели препаратов ПАВ представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные показатели препаратов ПАВ

Наименование показателя	Значение показателя для препарата ПАВ				
	Genapol LRO	Texapon K12G	TWEEN 20	TWEEN 80	Cremophor A25
Концентрация ПАВ, %	69,5	97,9	98,5	98,2	99,5
Внешний вид	Вязкая жидкость с перламутровым оттенком	Гранулы светло-кремового цвета	Вязкая маслянистая жидкость светло-желтого цвета	Вязкая маслянистая жидкость светло-желтого цвета	Мелкие хлопья белого цвета
Молярная масса ПАВ, г/моль	384*	288	1226*	1308*	1356*

* Усредненные значения

Исследование свойств препаратов ПАВ и их водных растворов проводили различными методами: стагагмометрическим, рефрактометрическим, турбидиметрическим, вискозиметрическим, фотоколориметрическим и калориметрическим.

Основная часть. Поверхностные свойства препаратов изучены стагагмометрическим методом [4]. Определено поверхностное натяжение водных растворов препаратов в области концентраций 0,02–50,00 г/л (температура $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$). Изотермы поверхностного натяжения растворов препаратов представлены на рис. 1.

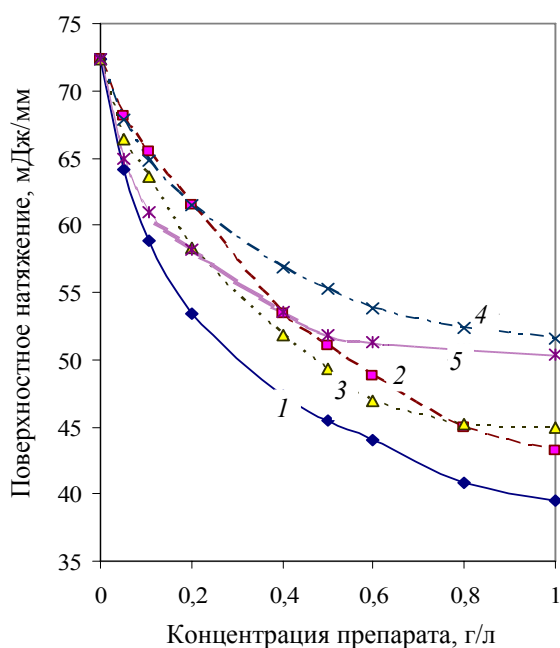


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации препаратов ПАВ в водном растворе:
1 – Genapol LRO; 2 – Техарон К12Г;
3 – TWEEN 20; 4 – TWEEN 80;
5 – Cremophor A25

Из изотерм поверхностного натяжения рассчитаны поверхностная активность препаратов (g), предельная адсорбция на границе раздела «водный раствор препарата – воздух» (a_∞),

площадь, занимаемая одной молекулой ПАВ в поверхностном слое раствора (S_0), константы уравнения Шишковского (A и B) [5]. Значения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) для всех исследованных препаратов рассчитаны по методу Девиса [6]. Результаты представлены в табл. 2.

Установлено, что препарат Cremophor A25 обладает самой высокой активностью на границе раздела «водный раствор препарата – воздух». Молекулы данного препарата ПАВ имеют длинный углеводородный радикал (C_{16-18}) и значительную полярную часть (25 этокси групп). Тем не менее превалирует влияние липофильной части молекул, что способствует их более интенсивному вытеснению из полярной среды. Об этом свидетельствует минимальное из всех исследованных ПАВ численное значение константы B уравнения Шишковского. При насыщении поверхностного слоя поверхностное натяжение остается значительным ($\sigma = 50,2$ мДж/м²). Оно зависит от площади сечения молекулы поверхностно-активного вещества и соответствует минимальной предельной адсорбции. При этом площадь, занимаемая молекулой ПАВ в насыщенном поверхностном слое, является максимальной из всех исследованных препаратов, что связано с большим количеством этокси групп и их ориентацией в поверхностном слое.

Сравнение поверхностно-активных свойств препаратов группы TWEEN показало, что они близки. Молекулы этих ПАВ имеют одинаковую полярную часть, а неполярные части молекул отличаются количеством атомов углерода (C_{11} для TWEEN 20 и C_{17} для TWEEN 80), кроме того, неполярная часть TWEEN 80 содержит двойную связь. В соответствии с представлениями Лэнгмюра о строении поверхностного слоя на границе раздела «раствор – газ», в случае предельной адсорбции неполярные углеводородные радикалы практически вертикально обращены в воздушную фазу. Поэтому логично, что полученные нами численные значения величин a_∞ и S_0 близки.

Таблица 2

Поверхностные характеристики препаратов ПАВ

Наименование препарата и значение ГЛБ	Значение показателей					
	A , л/моль	$B \cdot 10^3$, Дж/м ²	g , Дж·м/моль	σ , мДж/м ²	$a_\infty \cdot 10^6$, моль/м ²	S_0 , (Å) ²
Genapol LRO (ГЛБ = 13,8)	7540	11,67	0,088	30,5	4,8	35
Техарон К12Г (ГЛБ = 40,0)	2413	13,26	0,032	32,1	5,4	31
TWEEN 20 (ГЛБ = 16,7)	1608	9,70	0,156	39,7	4,0	42
TWEEN 80 (ГЛБ = 15,0)	1524	9,25	0,141	45,2	3,8	44
Cremophor A25 (ГЛБ = 9,1)	3594	6,90	0,248	50,2	2,8	59

Поверхностная активность оксиэтилированного препарата Genapol LRO в 2,5 раза выше, чем у неоксиэтилированного препарата Техарон K12G. Это свидетельствует о том, что основной вклад в поверхностные свойства вносит неполярная часть молекул ПАВ, входящих в состав препарата Genapol LRO, которая длиннее на две группы $-\text{CH}_2-$, чем неполярная часть молекул ПАВ, входящих в состав препарата Техарон K12G. Степень оксиэтилирования молекул ПАВ (равная 2) практически не влияет на поверхностную активность.

Мицеллообразующую способность ПАВ, входящих в состав исследованных препаратов, оценивали по критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в водных растворах [7] и теплоте мицеллообразования [8]. Результаты определения ККМ технических препаратов различными методами представлены в табл. 3.

Установлено, что наибольшая способность к мицеллообразованию у препарата TWEEN 20, а наименьшая – у препарата Genapol LRO.

Следует отметить, что значения ККМ, определенные различными методами, отличаются. Более низкие значения получены с использованием вискозиметрического метода. Вероятно, это связано с тем, что агрегаты, состоящие из двух, трех и более молекул ПАВ (еще не мицеллы) передвигаются медленнее в процессе течения систем, чем единичные молекулы, что приводит к увеличению вязкости.

Наибольшее значение ККМ для всех препаратов ПАВ получено рефрактометрическим методом. Особенностью данного метода является то, что изменение коэффициента рефракции при мицеллообразовании незначительно. Так как размер мицелл существенно меньше длины волны света, при прохождении луча через раствор показатель преломления усредняется, поэтому мицеллы проявляют себя в исследуемой системе при большей концентрации.

Расчет тепловых эффектов мицеллообразования производили из непосредственных калориметрических измерений теплот разбавления коллоидных растворов препаратов ПАВ, которое осуществляли на лабораторной калориметрической установке [8].

Процесс образования мицелл является эндотермическим. Рассчитанные значения теплот мицеллообразования составили приблизительно 10 кДж/моль. Это небольшой тепловой эффект, но полученный результат хорошо согласуется с литературными данными для неионогенных ПАВ, близких к исследуемым препаратам по природе [9]. Малые значения тепловых эффектов при мицеллообразовании в [9] объясняются тем, что молекулы воды образуют вокруг углеводородных цепей неионогенных ПАВ упорядоченные структуры (полимолекулярные комплексы), поэтому процессу образования мицелл предшествует процесс разрушения этих комплексов.

В состав косметических продуктов часто входят красители, придающие им привлекательный внешний вид. Не все из них являются водорастворимыми, но они способны к солюбилизации в мицеллярных системах. Известно [7], что солюбилизирующим действием обладают ПАВ, у которых значение ГЛБ находится в интервале 15–18. Поэтому нами была изучена солюбилизация красителя судан III (4-(2-гидрокси-нафтил-1-азо)-азобензол) в водных растворах препаратов TWEEN 20 и TWEEN 80.

Для исследований готовили водные растворы ПАВ с концентрацией в интервале 0,005–25,000 г/л при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$. В каждый раствор добавляли навеску красителя с постоянной массой (5,0–10,0 г). Чтобы обеспечить контакт частиц солюбилизата с мицеллами препарата ПАВ, проводили периодическое встряхивание систем на механическом встряхивателе. Для изучения процесса солюбилизации красителя использовали фотоколориметрический метод [7].

На рис. 2 представлены зависимости оптической плотности систем «вода – краситель – препарат ПАВ» от содержания ПАВ и времени встряхивания.

Из полученных данных следует, что состояние химического равновесия (равновесие между содержанием красителя в истинном растворе, в мицеллах и твердой фазе, при котором значение оптической плотности является практически постоянным) в изученных системах достигается через 12 ч при концентрациях в интервале 0,005–5,000 г/л и через 16 ч при концентрациях 5,000–25,000 г/л (для обоих препаратов группы TWEEN).

Таблица 3

Значение ККМ препаратов ПАВ

Метод определения	Значение ККМ для препаратов ПАВ, моль/л				
	Genapol LRO	Техарон K12G	TWEEN 20	TWEEN 80	Cremophor A25
Рефрактометрический	$2,10 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
Турбидиметрический	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Вискозиметрический	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	–	–	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Кондуктометрический	$1,95 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	–	–	–
Сталагмометрический	$1,90 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$

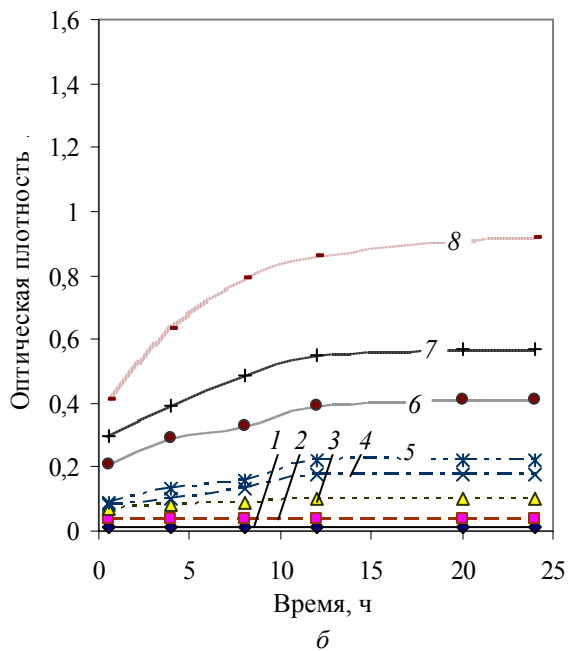
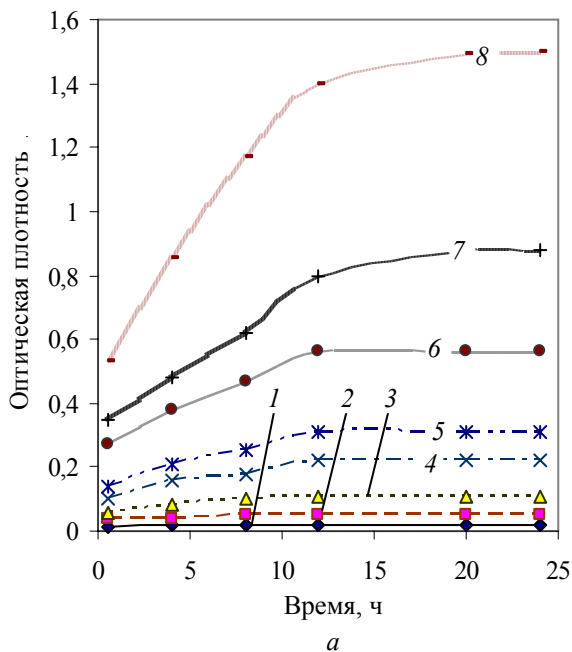


Рис. 2. Зависимости оптической плотности систем «вода – краситель – препарат ПАВ» от содержания ПАВ и времени встряхивания. Препараты ПАВ: а – TWEEN 80; б – TWEEN 20.

Содержание ПАВ, г/л:

1 – 0,005; 2 – 0,01; 3 – 0,1;

4 – 0,5; 5 – 1,0; 6 – 5,0; 7 – 10,0; 8 – 25,0

Для количественной оценки солюбилизирующего действия препаратов ПАВ к красителю судан III был построен калибровочный график зависимости оптической плотности истинных растворов красителя в бензоле от их концентрации. С использованием этого графика по известным значениям оптической плотности исследуемых систем определяли солюбилизи-

рующую способность, показывающую массу красителя, растворенного в единице объема системы.

На гистограмме (рис. 3) представлены зависимости солюбилизирующей способности от концентрации водных растворов ($\ln c$, г/л) препаратов ПАВ.

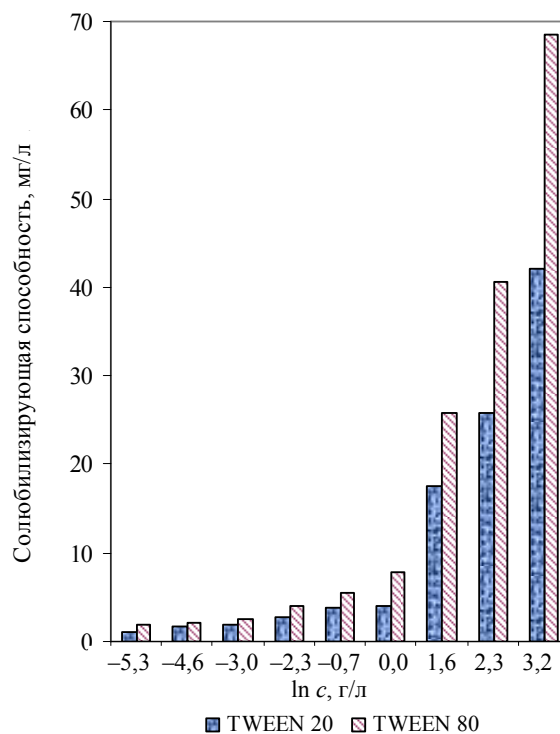


Рис. 3. Солюбилизирующая способность ПАВ в зависимости от их концентрации

Определено, что в истинных растворах препаратов ПАВ происходит незначительное растворение красителя, в то время как в воде он не растворяется. В растворах с концентрациями, превышающими ККМ, растворимость красителя резко возрастает, что связано с процессом солюбилизации. Солюбилизирующая способность препарата TWEEN 80 выше (приблизительно в 1,5–1,7 раза в зависимости от концентраций), чем препарата TWEEN 20. Объяснить полученные данные можно следующим образом.

Известно, что процесс солюбилизации зависит от многих факторов, в том числе от размеров и количества мицелл. Турбидиметрическим методом (метод Рэлея) были определены средние диаметры мицелл в коллоидных растворах НПАВ группы TWEEN с концентрациями 5,0–25,0 г/л. Установлено, что мицеллы, образованные молекулами полиоксиэтилен(20) сорбитанмонолаурата, имеют размеры 2,5–6,8 нм, а мицеллы, состоящие из молекул полиоксиэтилен(20) сорбитанмонолеата, – 3,4–7,5 нм. Это закономерно, так как последний имеет боль-

шую длину цепи неполярного углеводородного радикала.

Согласно теории мицеллообразования [9] форма мицелл зависит от концентрации растворов ПАВ. При концентрациях, близких к ККМ, мицеллы имеют сферическую форму, и только при концентрациях, в десятки-сотни раз превышающих ККМ, – более сложную структуру. Следовательно, в изученной области форма мицелл ПАВ должна быть близка к сферической. Большой размер (при одинаковой концентрации раствора) имеют мицеллы препарата TWEEN 80, чем и объясняется его большая солюбилизующая способность, т. е. способность удерживать молекулы неполярного красителя внутри углеводородного ядра мицелл.

Полученные данные использованы для оценки пенообразующей и эмульгирующей способности исследованных технических препаратов ПАВ [10, 11].

Заключение. Таким образом, изучены поверхностные и коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ и их водных растворов, которые позволили установить критерии, оценивающие их функциональное действие в составе косметических средств.

Установлено, что в эмульсионных системах (кремы, косметическое молочко и др.) предпочтительнее использовать препарат Stenophog A25, который обеспечивает эмульгирование масляной фазы и является хорошим стабилизатором на границе раздела двух жидкостей. Это связано с его высокой поверхностной активностью и низким значением ГЛБ.

Препараты Genapol LRO и Texaron K12G более перспективны в качестве пенообразователей и являются хорошими стабилизаторами пен. Поскольку поверхностно-активные свойства ПАВ, входящих в состав данных препаратов, проявляются на границе раздела «водный раствор препарата – воздух», то их целесообразно использовать в составе гигиенических моющих средств.

Хорошими пенообразующими свойствами и способностью стабилизировать пены обладают также препараты TWEEN 20 и TWEEN 80. Кроме того, препараты группы TWEEN показали высокую солюбилизующую способность по отношению к водонерастворимому органическому красителю судан III и могут быть ис-

пользованы в составе окрашенных косметических средств.

Литература

1. Плетнев, Ю. М. Косметико-гигиенические моющие средства / Ю. М. Плетнев. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
2. Поверхностно-активные вещества: справочник / А. А. Абрамзон [и др.]; под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
3. Соловьева, Т. С. Изотермы поверхностного натяжения растворов смесей ионогенных и неионогенных поверхностно-активных веществ / Т. С. Соловьева, Л. В. Еремина, Р. М. Панич // Коллоид. ж-л. – Т. XXX, № 4. – 1968. – С. 587–591.
4. Айвазов, Б. В. Практикум по коллоидной химии поверхностных явлений и адсорбции: учеб. пособие для институтов / Б. В. Айвазов. – М.: Высшая школа, 1973. – 203 с.
5. Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студентов химико-технологических специальностей / А. А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005. – 106 с.
6. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: учеб. пособие для вузов / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
7. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) / под ред. Р. Э. Неймана. – М.: Высшая школа, 1971. – 176 с.
8. Дулицкая, Р. А. Практикум по физической и коллоидной химии: учеб. пособие для нехимических вузов / Р. А. Дулицкая, Р. И. Фельдман. – М.: Высшая школа, 1978. – 296 с.
9. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Физико-химические свойства / К. Шинода [и др.]. – М.: Мир, 1966. – 317 с.
10. О поверхностно-активных и эмульгирующих свойствах солей четвертичных аммониевых оснований / А. А. Абрамзон [и др.] // Коллоид. ж-л. – Т. XXXIV, № 2. – 1972. – С. 155–159.
11. Никитина, С. А. Эмульгирующее действие оксипропилированных жирных спиртов (синтанолов) / С. А. Никитина, Г. А. Симакова // Коллоид. ж-л. – Т. XXXI, № 5. – 1969. – С. 730–734.

Поступила 16.03.2012

УДК 543.3:544.35

С. С. Ветохин, кандидат физико-математических наук,
доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);

И. В. Подорожня, магистр технических наук, аспирант (БГТУ);

И. В. Ненартович, главный специалист управления метрологии (Госстандарт)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ ВОДЫ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Методом точки росы на охлаждаемом зеркале выполнен анализ активности воды в молочных продуктах. Исследованы образцы молока питьевого пастеризованного, ультрапастеризованного, стерилизованного и топленого, кефира, биокефира, ряженки, простокваши, продукта «Здоровье» и биоогурта серийной продукции наиболее крупных белорусских производителей. Измерения проводились с использованием анализатора Roremeter RM-10. Дан анализ применяемых в данном приборе для измерения активности воды в жидких средах инертных наполнителей, в том числе порошков целлита. Установлено заметное влияние на активность воды закваски, используемой для получения кисломолочных продуктов. Показано незначительное влияние на активность воды стабилизаторов на основе картофельного, кукурузного и тапиокового крахмалов.

The analysis of water activity in some dairy products with the method of dew point on the cooled mirror was fulfilled. The samples of pasteurized milk, ultra-high-pasteurized milk, sterilized milk, baked milk, kefir, biokefir, fermented baked milk, sour milk, product "Health" and bioyoghurt from well-known Belarusian producers were investigated. An analyzer Roremeter RM-10 was used. The analyses of inert fillers like cellit powder, which are used when liquid samples, is given. The significant influence of used bulk starter cultures on water activity is determined. In versa nonsignificant influence on water activity of stabilizers like potato, corn and tapioca starches is shown.

Введение. Термин «активность воды» (англ. *water activity* – A_w) был введен в 1952 г. О. Скоттом для учета соотношения свободной и связанной влаги в пищевом продукте.

Данный термин характеризует состояние воды в сложной матрице, ее причастность к химическим и биологическим изменениям (таким как гидролитические химические реакции и рост микроорганизмов). Это один из критериев, по которым можно судить об устойчивости пищевого продукта при хранении, поскольку скорость развития микроорганизмов существенно зависит от степени ассоциации воды с неводным компонентом.

Основная часть. Активность воды определяется как отношение парциального давления водяного пара над поверхностью продукта к давлению насыщенного водяного пара при той же температуре [1, 2].

Численно активность воды в том или ином пищевом продукте равна относительной влажности среды, находящейся в этом продукте в равновесном состоянии. С физико-химической точки зрения активность воды характеризует способность воды к улетучиванию из раствора относительно способности к улетучиванию чистой воды при одной и той же температуре [3].

В этой связи активность воды можно определить как отношение

$$A_w = \frac{f}{f_0} = \frac{P}{P_0}, \quad (1)$$

где f – фугитивность водяного пара над продуктом; f_0 – фугитивность водяного пара над чистой

водой; P – парциальное давление водяного пара над продуктом; P_0 – парциальное давление насыщенного пара над чистой водой [1–3].

По уровню активности воды выделяют продукты с высокой влажностью ($A_w = 1,0–0,9$), продукты с промежуточной влажностью ($A_w = 0,9–0,6$) и продукты с низкой влажностью ($A_w = 0,6–0,0$) [2]. Данный показатель нормируется в США, России, Беларуси и Украине. В странах Евросоюза определение параметра «активность воды» является обязательным при экспертизе ряда продуктов наряду с показателями «влажность» и «концентрация водородных ионов» [4]. В области технологии молочных продуктов параметр «активность воды» рассматривается как основной фактор при производстве молочных консервов [4, 5, 6].

Однако данных по активности воды питьевого молока и кисломолочных продуктов в отечественной и зарубежной литературе недостаточно. Поэтому целью данной работы было определение параметра «активность воды» в них, а также влияния на данный параметр стабилизаторов на основе различных крахмалов.

Картофельный крахмал получают из клубней растения картофеля *Solanum tuberosum L.* Размеры зерен колеблются от 15 до 100 мкм. Для производства наиболее ценны крупные зерна: они легче подвергаются обработке и дают крахмал более высокого качества.

В пищевой промышленности картофельный крахмал используют при выработке фруктово-ягодных киселей, для загущения супов, соусов, подливок, в производстве некоторых видов

колбасных изделий, сосисок и сарделек, для стабилизации некоторых видов кондитерских кремов, изготовления клеящих веществ, выработке искусственного саго.

Кукурузный (маисовый) крахмал получают из зерен растения кукурузы *Zea mays L.* Зерна крахмала имеют неправильную форму и значительный разброс по размерам, который принимают в среднем равным 15 мкм по наибольшей оси. Обычно в товарном сухом крахмале очень мало мелких зерен (размером около 5 мкм); размер крупных зерен достигает 25–26 мкм.

Маисовый крахмал применяют в производстве соусов, начинок для пирогов, пудингов. Его используют как добавку при выпечке булочных и кондитерских изделий, консервном производстве [7, 8].

Тапиоковый крахмал получают из клубней растений *Manihot utilissima L.* и *Manihot palmate L.* Зерна его мягче и рыхлее по структуре, чем у кукурузного крахмала, а их размер колеблется от 5 до 35 мкм (в среднем – 20 мкм).

Тапиоковый крахмал имеет мягкий вкус и обеспечивает прозрачность клейстеров, типичную для клубневых крахмалов. В пищевой промышленности его используют в виде частично клейстеризованных комков или химически модифицированных продуктов. В первом случае – во фруктовых начинках, а также для загущения кремовых и фруктовых пудингов. Во втором случае тапиоковый крахмал, модифицированный химическими методами, находят применение при изготовлении продуктов детского питания, крахмальных смесей для салатных приправ и для изменения свойств муки, используемой в производстве мороженого [7].

Поскольку крахмал интенсивно связывает влагу, предполагалось его сильное влияние на активность воды в молочных продуктах. Интерес исследования этой добавки представлял также потому, что крахмал может использоваться в качестве фальсифицирующей добавки.

В настоящее время имеется лишь ограниченное число производителей приборов для измерения активности воды в пищевых продуктах и иных материалах. По сравнению с классическими методами определения связанной влаги их отличает высокое быстродействие, легкость в использовании, приемлемая для практических применений точность.

Одним из наиболее распространенных в Беларуси анализаторов активности воды является прибор Roremeter RM-10, принцип действия которого основан на измерения точки росы на охлаждаемом зеркале. Данный прибор можно отнести к экспресс-анализаторам, которые выполняют измерения со скоростью до 10 проб/ч, а за счет высокой степени автоматизации делают

процесс легким, что не требует высококвалифицированного персонала.

Экспресс-метод определения активности воды с помощью прибора Roremeter RM-10 не позволяет проводить измерения непосредственно в жидких образцах, которые необходимо помещать в инертную матрицу, представляющую собой хорошо поглощающую воду среду. Изготовитель рекомендует в качестве такой среды пористый порошок целлита.

На данный момент известны следующие виды целлита:

1) Целлит-КХМС (63% Co, 27% Cr, 5% Mo), используемый как для бюгельных, так и для металлокерамических протезов;

2) Целлит-Н (НХМЦ) (62% Ni, 24% Cr, 10% Mo), применяемый в стоматологической металлокерамике;

3) Целлит-К (69% Co, 23% Cr, 5% Mo), применяемый в стоматологической металлокерамике;

4) Целлит-Б (65% Co, 28% Cr, 5% Mo), предназначенный для отливки бюгельных зубных протезов.

Кобальт не окисляется на воздухе и в воде; устойчив к действию органических кислот и обладает достаточно хорошей пластичностью, что придает сплаву твердость, улучшая, таким образом, механические качества сплава. Хром вводится в сплав для придания ему твердости и повышения антикоррозийной стойкости за счет образования пассивирующей пленки на поверхности сплава. Никель повышает пластичность, вязкость, ковкость, улучшая тем самым технологические свойства сплава; уменьшает усадку. Молибден имеет большое значение для повышения прочности сплава за счет придания ему мелкозернистости. В химический состав сплава целлита также входят С, Si, V и Nb [9].

Производство данного сплава является энергоемким процессом, что обуславливает его высокую стоимость. В этой связи нами предприняты усилия по его замене на более дешевые и доступные материалы. Ранее нами уже была показана [10, 11] возможность применения для исследования высоковлажных продуктов различных тканевых и бумажных наполнителей. В частности, весьма удобной матрицей оказалась измельченная фильтровальная бумага, которая применялась нами и в настоящей работе.

Объектом исследования были выбраны питьевое молоко разного способа термической обработки и кисломолочные продукты без сахара и фруктовых наполнителей, которые сами способны связывать воду, что приводит к искажению результатов измерений. Образцы готовой продукции наиболее крупных белорус-

ских производителей закупались в различной потребительской таре в розничной торговой сети г. Минска.

Результаты проведенных исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1
Средние значения показателя «активность воды»
молочных продуктов

Продукт	A_w
Пастеризованное молоко	$0,994 \pm 0,008$
Ультрапастеризованное молоко	$0,986 \pm 0,008$
Стерилизованное молоко	$0,973 \pm 0,011$
Топленое молоко	$0,988 \pm 0,002$
Ряженка	$0,981 \pm 0,009$
Простокваша	$0,996 \pm 0,014$
Биокефир	$0,988 \pm 0,012$
Кефир	$0,987 \pm 0,010$
Продукт бифидокисломолочный «Здоровье»	$0,999 \pm 0,001$
Йогурт с бифидобактериями	$0,987 \pm 0,016$

Проведенные исследования показали, что активность воды в пастеризованном молоке имеет примерно такой же уровень, как и в сыром (от 0,990 до 0,995). С увеличением температуры тепловой обработки активность воды несколько падает, что, возможно, связано с незначительным уменьшением количества свободной влаги из-за испарения.

Было также установлено, что в целом активность воды кисломолочных продуктов ниже, чем в питьевом молоке. Исключение составили простокваша и продукт бифидокисломолочный «Здоровье», для которых значение активности воды близки к показателям сырого молока, что подтверждается и другими исследованиями [12].

Очевидно, гетероферментативной микрофлорой в результате смешанного брожения (молочнокислого и спиртового) продуцируется больше побочных продуктов, в результате чего изменяется соотношение свободной и связанной влаги. Так, при смешанном брожении образуется до 50% молочной кислоты, а остальные продукты брожения представлены преимущественно этиловым спиртом, углекислым газом и летучими кислотами. В простокваше, производимой с использованием закваски на чистых культурах лактококков и термофильных молочнокислых стрептококков, и в продукте «Здоровье», для получения которого применяют чистые культуры термофильного стрептококка, ацидофильной палочки и бифидобактерий, в результате молочнокислого брожения из молочного сахара образуется до 90% молочной кислоты и лишь 10% побочных продуктов (летучие кислоты, диацетил, ацетоин и др.) [5].

Большее содержание молочной кислоты должно было привести к снижению значений параметра активности воды, однако повышенное содержание в йогурте сухих веществ, а также применение различных стабилизаторов (крахмал, желатин, гуаровая камедь) в значительной мере нивелирует этот эффект [6, 12, 13]. Ряженка и топленое молоко, технология получения которых предполагает длительную термообработку, также демонстрируют повышенную способность к связыванию воды, вероятно, за счет термоденатурированных белков.

Изучение влияния на значение активности воды стабилизаторов выполнялось нами на примере крахмалов, из которых приготавливались молочные растворы (клейстеры) различной концентрации.

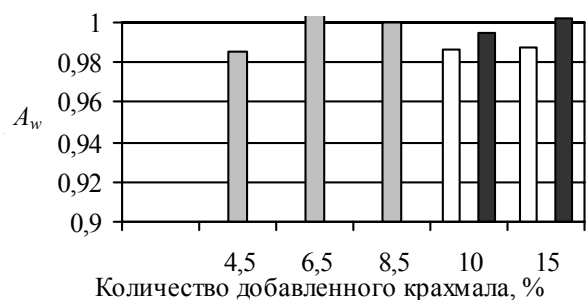
Исходное значение активности воды для различных видов крахмала представлены в табл. 2. При этом их влажность соответствовала состоянию товарных продуктов.

Таблица 2
Значения показателя «активность воды»
разных видов крахмала

Вид крахмала	A_w
Кукурузный крахмал	$0,456 \pm 0,007$
Тапиоковый крахмал	$0,425 \pm 0,004$
Картофельный крахмал	$0,578 \pm 0,006$

Для более вязких растворов тапиокового крахмала изучались его клейстеры с концентрациями 4,5, 6,5 и 8,5%. Кукурузный и картофельный крахмалы гелеобразные структуры образовывали при более высоких концентрациях, поэтому в исследовании использовались 10- и 15%-ные растворы.

Зависимость активности воды молока пастеризованного (3,2% жирности) от концентрации крахмала представлены на рисунке.



□ Картофельный крахмал ■ Тапиоковый крахмал
■ Кукурузный крахмал

Активность воды молока пастеризованного
с добавкой крахмала

Из приведенных на рисунке данных видно, что, несмотря на интенсивное связывание воды, крахмалы даже в высоких концентрациях существенного влияния на «активность воды» не оказывают.

Крахмалы являются высокомолекулярными соединениями и находятся в молоке не в истинном растворе, а в коллоидном состоянии. При этом ожидаемое снижение активности воды должно быть обусловлено адсорбцией влаги крахмалами с образованием гелевых структур [12, 14] типа клейстеров. Однако гелеобразование в средах с высоким исходным содержанием влаги, как показали наши исследования, не оказывает существенного влияния на интенсивность испарения воды с поверхности образца, что связано с низкой энергией связи воды в такой структуре.

Очевидно, в этих условиях происхождение крахмала не может оказать заметного влияния на активность воды в продукте.

Заключение. В результате проведенных в данной работе исследований обнаружено, что активность воды термически обработанного питьевого молока практически не отличается от активности воды в сыром цельном молоке. При этом с увеличением температуры тепловой обработки активность воды несколько уменьшается вследствие испарения влаги из продукта. В этой связи можно предположить, что термообработка молочных продуктов не оказывает влияния на их устойчивость к микроорганизмам, лишь уменьшая их концентрацию и изменяя состав флоры.

Гетероферментативная микрофлора закваски при смешанном брожении понижает активность воды в молочных продуктах из-за появления большего количества побочных продуктов брожения. В меньшей степени влияния на «активность воды» оказывает молочнокислое брожение под действием гооферментативной молочнокислой микрофлоры.

Повышенное содержание сухих веществ в йогуртах оказывает большее влияние на значение активности воды, чем их стабилизационная система.

Стабилизаторы структуры на основе крахмалов различного происхождения не оказывают заметного влияния на активность воды в молочных продуктах при концентрациях вплоть до 15%.

Литература

1. Рогов, И. А. Химия пищи / И. А. Рогов, Л. В. Антипова, Н. И. Дунченко. – М.: КолосС, 2007. – С. 717–729.

2. Пищевая химия / А. П. Нечаев [и др.]; под общ. ред. А. П. Нечаева. – 4-е изд., испр. и доп. – СПб.: ГИОРД, 2007. – С. 480–491.

3. Чекулаева, Л. В. Технология продуктов консервирования молока и молочного сырья / Л. В. Чекулаева, К. К. Полянский, Л. В. Голубева. – М.: ДеЛи принт, 2002. – С. 6–14.

4. Цуканов, М. Ф. Технологические аспекты показателя «активность воды» и его роль в обеспечении качества продукции общественного питания / М. Ф. Цуканов, А. Б. Черноморец // Техничко-технологические проблемы сервиса. – 2010. – № 1. – С. 58–63.

5. Твердохлеб, Г. В. Химия и физика молока и молочных продуктов / Г. В. Твердохлеб, Р. И. Раманаскас. – М.: ДеЛи принт, 2006. – С. 229–265.

6. Тихомирова, Н. А. Зависимость показателя активности воды молочных продуктов от их состава / Н. А. Тихомирова, С. И. Рогов, М. М. Чураков // Вестник Международной академии холода. – 2005. – Вып. 4. – С. 36–38.

7. Ловкис, З. В. Технология крахмала и крахмалопродуктов / З. В. Ловкис, В. В. Литвяк, Н. Н. Петюшев. – Минск: Асобны, 2007. – С. 40–46.

8. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н. Н. Трегубов [и др.]; под ред. Н. Н. Трегубова. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – С. 16–302.

9. Ортопедическая стоматология. Протезирование съемными пластиночными и бюгельными протезами: учеб. пособие / под ред. С. А. Наумовича. – Минск: БГМУ, 2009. – С. 112–198.

10. Изучение влияния условий измерений на величину активности воды / С. С. Ветохин [и др.] // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 248–251.

11. Изучение активности воды в жирных молочных продуктах (заключ.): отчет о НИР / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. С. С. Ветохин. – Минск, 2010. – 69 с. – № ГР 20091078.

12. Влияние пищевых добавок на показатель активности воды кисломолочных продуктов, ферментированных с участием пропионовокислых бактерий / И. А. Рогов [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2007. – № 11. – С. 42–47.

13. Продукты молочные. Йогурты. Общие технические условия: СТБ 1552-2005 (ГОСТ Р 51331-99). – Введ. 01.01.06. – Минск: Госстандарт, 2005. – 50 с.

14. Активность воды в водных гелях пищевых гидроколлоидов / А. И. Жаринов [и др.] // Мясная индустрия. – 2009. – № 12. – С. 27–29.

Поступила 19.03.2012

УДК 547.576:678.049.8

В. Л. Флейшер, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
М. В. Андрихова, аспирант (БГТУ)

ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ВАНИЛИНА И ВЕРАТРОВОГО АЛЬДЕГИДА

Отработана методика получения душистых веществ на основе ванилина и вератрового альдегида альдольно-кетоновой конденсацией с алифатическими или ароматическими кетонами (ацетон, метилэтилкетон, гептанон-2, β -ионон, ацетофенон, *n*-метилацетофенон, *n*-ацетиланизол). Отличительной особенностью данной методики является использование метанола в качестве растворителя и замена гидроксида калия на гидроксид натрия. Для выделения продуктов конденсации из метанольного раствора целесообразным является использование вместо уксусной кислоты 5%-ного раствора соляной кислоты, что позволяет получить более чистый продукт и повышает его выход до 80–90%. При помощи ИК-спектроскопии доказано наличие функциональных групп в полученных веществах.

Methods of reception of fragrance substances are defined on the basis of vanillin and veratraldehyde by aldol-crotonic condensation with aliphatic and aromatic ketones (acetone, methylethylketone, heptanone-2, β -ionone, acetophenone, *p*-methylacetophenone, *p*-acetyl-anisole). Distinctive feature of the given technique is the use of methanol as solvent and the replacement of potassium hydroxide on sodium hydroxide. For allocation of products of condensation from methanolic solution it is expedient to use 5%-s' solutions of hydrochloric acid instead of acetic acid that allows to receive purer product and raises its yield up to 80–90%. With the help of Infrared Spectroscopy it was proved the presence of the functional groups in the received substances.

Введение. Душистыми веществами называют органические соединения, обладающие запахом и используемые в производстве парфюмерно-косметических изделий, туалетного мыла, синтетических моющих средств, товаров бытовой химии и пищевых продуктов.

В зависимости от происхождения исходного сырья и способов получения душистые вещества условно разделяют на натуральные и синтетические.

К натуральным душистым веществам относят органические соединения, выделенные из природных смесей (эфирных масел, смол, экстрактов) без изменения структуры молекул этих соединений.

К синтетическим душистым веществам (СДВ) относят соединения, полученные из химического или природного сырья путем химических преобразований.

Одним из путей для продвижения продукции белорусских парфюмерных, пищевых, кондитерских и ликеро-водочных предприятий на внутренние и внешние рынки сбыта, повышения ее конкурентоспособности и привлекательности для потребителей является разработка и применение новых дешевых душистых веществ, ароматизаторов и отдушек на основе доступных душистых веществ.

Ванилин (4-гидрокси-3-метоксибензальдегид) – одно из немногих душистых веществ, потребности в котором постоянно возрастают. Это обусловлено устойчивым ростом потребления пищевых продуктов, в которых ванилин или его производные используются в качестве ароматизаторов.

Ванилин обладает одним из самых низких значений пороговой концентрации, т. е. минимальной концентрацией, при которой человек может распознать данное вещество в воздухе, составляющей $1,24 \cdot 10^{-10}$ г/л. Для сравнения, соответствующее значение для тиолов, используемых при одорации природного газа, составляет $2 \cdot 10^{-9}$ г/л, что на порядок выше.

Ванилин находит широкое применение в пищевой и парфюмерной промышленности [1–3]. Он содержится в значительных количествах в плодах Ванили душистой (*Vanilla planifolia* Andr. и *Vanilla pompona*) семейства Орхидные (*Orchidaceae*). Содержание его в их высушенных плодах достигает 3%.

В настоящее время большую часть ванилина получают синтетическим путем из гваякола и лигнина – побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности [4]. Ежегодный мировой объем промышленного производства ванилина составляет 15 тыс. т.

Развитие современных технологий в пищевой промышленности требует новых душистых веществ с ароматом ванили, обладающих более высокой термостабильностью, чем ванилин, устойчивостью в широких пределах величины pH и в присутствии энзимов. Эти требования побуждают химиков синтезировать, а пищевиков и парфюмеров – исследовать новые производные ванилина. При этом часто оказывается, что многие производные обладают более насыщенным (по сравнению с исходными соединениями) ванильным ароматом с широкой гаммой разнообразных оттенков. Это, в свою оче-

редь, стимулирует дальнейшие исследования в области синтеза новых производных ванилинового ряда и разработку эффективных методов их получения.

Основным направлением для синтеза душистых веществ на основе ванилина являются реакции по функциональным группам. У ванилина таких групп две. Поэтому возможна модификация ванилина как по гидроксильной, так и по альдегидной группе.

С целью получения новых душистых веществ на основе ванилина был разработан метод синтеза сложных эфиров ванилина и ваниляля. Проведенная дегустационным советом оценка ароматов синтезированных соединений показала, что полученные душистые вещества имеют ванильный запах с различными оттенками ароматов, включая медовый, древесный пудровый, шоколадный, сливочный и даже гвоздичный [5, 6].

Другим направлением модификации ванилина является синтез на его основе вератрового альдегида, который представляет собой метилированный по гидроксильной группе ванилин. Вератровый альдегид (3,4-диметоксибензальдегид) широко используется в парфюмерно-косметическом производстве как самостоятельное СДВ в составе парфюмерных композиций или отдушек, так и в качестве исходного вещества для синтеза душистых веществ, обладающих ванильным ароматом с различными оттенками. На его основе уже синтезированы сложные эфиры и оксимы, обладающие перспективными ароматами и пригодные для использования в составе отдушек для косметических и пеномоющих средств [7, 8].

В качестве душистых веществ нашли применение 1,3-диоксаланы, получаемые конденсацией ванилина с 1,2-пропиленгликолем [9].

Ванилин может быть использован в качестве синтона для получения биологически активных веществ [10, 11]. Так, используя карбонильную группу сложных эфиров ванилина, был осуществлен синтез азометинов (оснований Шиффа), которые обладают широким диапазоном биологической активности; на их основе разработаны эффективные антидепрессанты, антиконвульсанты, антимикробные, снотворные и другие препараты.

Ванилин представляет интерес и как структурный элемент синтеза конденсированных азотсодержащих гетероциклов в реакциях конденсации ароматических альдегидов с 2-нафтиламином и СН-кислотами. Являясь поставщиком метоксифенольного заместителя и метанового фрагмента в структуру азагетероциклов, ванилин играет исключительную роль в синтезе биологически активных со-

единений указанных классов – аналогов кардиопротекторов, ингибиторов ферментов, анальгетиков, препаратов с противоопухолевой активностью и растительных алкалоидов ряда акридона.

Однако получаемые гетероциклы, ввиду сложности их структуры и малой растворимости в органических растворителях, обладают низкой реакционной способностью, вследствие чего их дальнейшая модификация затруднена. Введение в молекулу гетероцикла алкилфеноксикарбонильной группы с длиной алкильного радикала от C_5 до C_{12} приводит к изменению гидрофильно-липофильных характеристик соединения и усилению его биологического действия. Учитывая вышесказанное, проведена этерификация ванилина хлорангидридами длинноцепных алифатических кислот для последующего введения сложных эфиров ванилина в реакцию с 2-нафтиламином и СН-кислотами в качестве синтонов целенаправленного синтеза ранее неизвестных алкилкарбонильных производных бензо-[а]-акридина и ксантена [12].

Таким образом, в настоящее время проведена большая работа по получению душистых веществ модификацией ванилина. Однако отсутствуют сведения по альдольно-кетоновой конденсации ванилина и его производных с алифатическими и ароматическими кетонами, в результате чего могут быть получены новые душистые вещества с перспективными ароматами.

Основная часть. В задачи работы входило получение новых СДВ на основе ванилина и вератрового альдегида альдольно-кетоновой конденсацией с алифатическими и ароматическими кетонами.

В качестве исходного вещества использовали ванилин (производитель Acros Organics, Бельгия) марки «ч» с содержанием основного вещества 99%. ИК-спектроскопический анализ синтезированных соединений осуществляли в виде твердых таблеток-запрессовок в бромиде калия.

Синтез вератрового альдегида. Ванилин растворяли в 10%-ном водном растворе гидроксида натрия при комнатной температуре. Далее к раствору прибавляли в один прием избыток по отношению к теоретическому количеству диметилсульфата и полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 7 ч при температуре 20°C. После этого смесь оставляли в холодильнике при 4–5°C на 12 ч. Выпавший осадок вератрового альдегида отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали 20 мл ледяной воды. Для дополнительной очистки вератровый альдегид перекристаллизовывали.

вали из этанола. Выход чистого альдегида составил 88% от теоретического.

Альдольно-кратоновая конденсация вератрового альдегида с алифатическими и ароматическими кетонами. В трехгорлую колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещали раствор 0,1 моля свежеперегнанных альдегида и кетона в 20 мл метилового спирта. При использовании ацетона – кетона с более чем с одной реакционноспособной метильной группой – и необходимости получения продукта моноконденсации молярное соотношение кетона и альдегида составляло 3 : 1. К полученной смеси при интенсивном перемешивании прибавляли из капельной воронки 0,005 моля гидроксида натрия в виде 15%-ного раствора в метаноле при температуре массы в колбе 20–25°C. Реакционную смесь перемешивали еще 3 ч, нейтрализовали 5%-ным раствором соляной кислоты, а образовавшиеся твердые продукты реакции отфильтровывали на стеклянном фильтре и промывали 20 мл воды. При образовании продукта в виде масла реакционную смесь разбавляли водой и извлекали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки промывали водой, сушили безводным сульфатом натрия и на водяной бане отгоняли эфир. Продукт кристаллизовался в течение 2–10 дней.

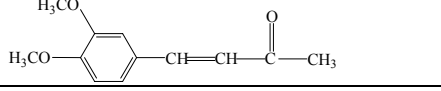
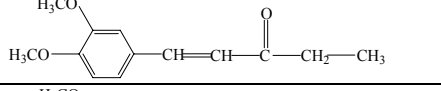
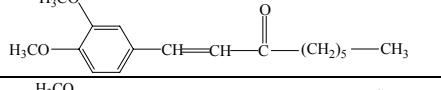
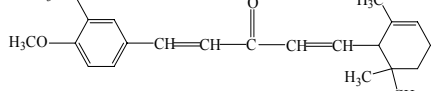
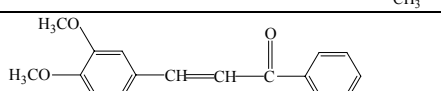
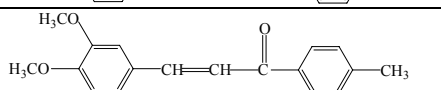
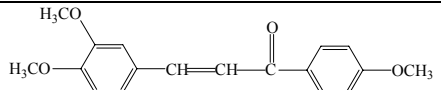
Согласно данной методике осуществлен синтез семи продуктов альдольно-кратоновой конденсации.

Благодаря оптимизации условий синтеза были получены достаточно чистые вещества, выделение которых из реакционной смеси стало более простым по сравнению с литературной методикой. В частности, в большинстве случаев удалось избежать дополнительной перекристаллизации. Выход продуктов конденсации составил 65–75% (табл. 1).

Альдольно-кратоновая конденсация ванилина с алифатическими и ароматическими кетонами. В трехгорлую колбу вместимостью 100 см³, снабженную перемешивающим устройством, капельной воронкой и термометром, помещали по 0,1 молю альдегида и кетона в 20 мл метилового спирта. К полученной смеси при интенсивном перемешивании прибавляли из капельной воронки 0,2 моля гидроксида натрия в виде 15%-ного раствора в метаноле при температуре реакционной массы 30–35°C. Избыток щелочи объясняется необходимостью перевода ванилина в ванилат натрия, а также созданием необходимой pH среды, что является неотъемлемым условием альдольно-кратоновой конденсации. Реакционную смесь перемешивали 5 ч, в результате чего она приобретала оранжево-красный цвет.

Таблица 1

Свойства продуктов альдольно-кратоновой конденсации вератрового альдегида с метилалкил- и метиларилкетонами

Формула вещества	T _{пл} , °C	Выход, %
	94	68
	102	70
	111	75
	108	65
	115	68
	122	70
	120	72

По окончании процесса реакционную смесь нейтрализовали 5%-ным раствором соляной кислоты до слабокислой реакции. При этом образовалось два слоя – верхний водно-спиртовой, нижний – продукт конденсации в виде тяжелого масла. Верхний слой декантировали, а нижний слой растворяли в диэтиловом эфире, промывали 10%-ным раствором соды до нейтральной реакции pH, затем дистиллированной водой и насыщенным раствором хлорида натрия, после чего эфирный раствор сушили безводным сульфатом натрия и на водяной бане отгоняли растворитель. Полученное масло оставляли в холодильнике на сутки для кристаллизации. Выход продуктов конденсации составлял 76–94% (табл. 2).

Отличительной особенностью разработанной методики получения душистых веществ на основе ванилина альдольно-кратоновой конденсацией являются:

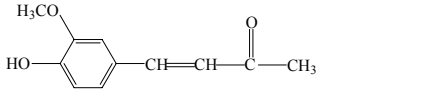
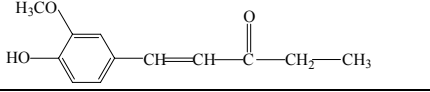
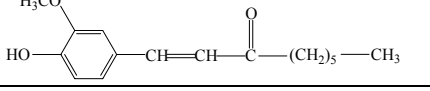
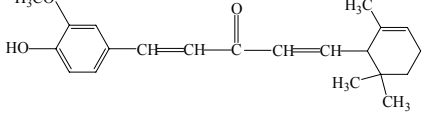
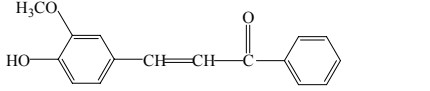
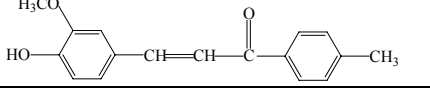
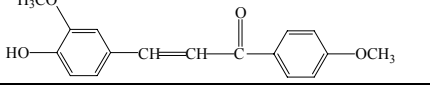
- использование метанола в качестве растворителя;
- применение гидроксида натрия вместо гидроксида калия. Применение гидроксида калия является нецелесообразным, поскольку приводит к образованию менее растворимого в метаноле ванилата калия;
- необходимость использования большого избытка гидроксида натрия, поскольку

часть его идет на образование соли – ванилата натрия;

– для выделения продукта конденсации из метанольного раствора вместо уксусной кислоты целесообразно использовать слабый раствор минеральной кислоты, что позволяет получить более чистый продукт с высоким выходом.

Таблица 2

Свойства продуктов альдольно-кратоновой конденсации ванилина с метилалкил- и метиларилкетонами

Формула вещества	T _{пл} , °C	Выход, %
	115	82
	121	93
	128	79
	115	94
	134	88
	145	84
	129	76

Наличие функциональных групп в полученных душистых веществах подтверждено ИК-спектроскопическим анализом. Полосы при 2960, 2840 см⁻¹ – валентные колебания –СН метильной группы; 1654 см⁻¹ – валентные колебания –С=C– в алифатической цепи; 1630, 1336 см⁻¹ – валентные колебания карбонильной группы; 1596 см⁻¹ – группа –С=C– ароматического кольца; 1510 см⁻¹ – деформационные колебания –СН; 1291 см⁻¹ – группа –С=C– (транс); 1440 см⁻¹ – деформационные колебания –СН метиленовой группы; 1250, 1030 см⁻¹ – деформационные колебания оксиметильной группы С–О–С.

Заключение. Таким образом, в данной работе осуществлен синтез душистых веществ на основе ванилина и вератрового альдегида альдольно-кратоновой конденсацией. Получены производные на основе алифатических и ароматических кетонов. Все вещества выделены,

определены их температуры плавления и с использованием ИК-спектроскопического анализа доказано наличие присутствующих функциональных групп.

Литература

1. Щупов, Л. М. Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства: справочник / Л. М. Щупов. – М.: Агропромиздат, 1990. – 208 с.
2. Shaikh, Y. Specialty aroma chemicals in flavors and fragrance / Y. Shaikh. – Carol Stream, IL: Allured publishing corporation, 2002. – 165 p.
3. Войткевич, С. А. От древних благовоний к современным парфюмерии и косметике / С. А. Войткевич. – М.: Пищ. пром-сть, 1997. – 218 с.
4. Гоготов, А. Ф. Достижения и проблемы переработки лигнина в ароматические альдегиды (обзор) / А. Ф. Гоготов, Н. А. Рыбальченко, Б. А. Бабкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 161–167.
5. Препаративный синтез алканоев ванилина и ваниляля / Е. А. Дикусар [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 1. – С. 122–126.
6. Дикусар, Е. А. Новые сложные эфиры ванилина и ваниляля с рядом алкил- и арилкарбонных кислот / Е. А. Дикусар // Журн. прикладной химии. – 2006. – Т. 79, вып. 6. – С. 1043–1045.
7. Препаративный синтез сложных эфиров оксимов вератрового альдегида и цитраля / Е. А. Дикусар [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 4. – С. 606–610.
8. Сложные эфиры оксимов ванилина и ваниляля / Е. А. Дикусар [и др.] // Химия природных соединений. – 2004. – № 2. – С. 154–156.
9. Бересневич, Л. Б. Синтез 1,3-диоксоланов на основе природных карбонильных соединений / Л. Б. Бересневич, К. Л. Мойсейчук // Вестн. НАН Беларуси. Сер. химическая. – 2009. – № 4. – С. 73–76.
10. Племенков, В. В. Введение в химию природных соединений / В. В. Племенков. – Казань, 2001. – 374 с.
11. Першина, Л. А. Ванилин и его производные как потенциальное сырье для синтеза биологически активных соединений / Л. А. Першина, М. В. Ефанов // Химия растительного сырья. – 1997. – № 2. – С. 42–45.
12. Козлов, Н. Г. Длинноцепные сложные эфиры ванилина в реакции с СН-кислотами и 2-нафтиламином / Н. Г. Козлов, Л. И. Басалаева, Е. А. Дикусар // Химия природных соединений. – 2004. – № 1. – С. 70–73.

Поступила 19.03.2012

УДК 542.951.1:547.462.3

М. В. Андрюхова, аспирант (БГТУ);
В. Л. Флейшер, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Т. В. Чернышёва, научный сотрудник (БГТУ);
С. А. Гордейко, аспирант (БГТУ); **Д. С. Макарова**, студент (БГТУ)

АМИДЫ ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ И КАРТОНА

Синтезированы полиамиды фумаровой кислоты взаимодействием фумаровой кислоты с полиаминами (диэтиленetriамином, триэтилентетраамином) методом равновесной поликонденсации в расплаве. Полученные продукты перспективны как упрочняющие агенты в технологии бумаги и картона.

В работе изучено влияние вида и расхода полиамидов фумаровой кислоты на некоторые прочностные характеристики бумаги (разрывная длина, разрушающее усилие в сухом и влажном состояниях). Показано, что наибольший эффект упрочнения бумаги достигается при использовании добавки, представляющей собой продукт поликонденсации фумаровой кислоты и диэтиленetriамина.

Fumaric acid polyamids were synthesized by interaction of fumaric acid with polyamines (diethylenetriamine, triethylenetetramine) by equilibrium polycondensation in the melt. The obtained products are promising as hardening additives in the technology of paper and cardboard.

This article is devoted to studies the type and rate effects of fumaric acid polyamides on some paper strength properties (breaking length, breaking force in the dry and wet conditions). It is shown that the greatest effect of the paper hardening is achieved using additive, which is a product of polycondensation of fumaric acid and diethylenetriamine.

Введение. При производстве клееных видов бумаги и картона используются различные волокнистые полуфабрикаты, проклеивающие материалы, наполнители, красители, упрочняющие добавки, электролиты и катионные полиэлектролиты. Вид и расход каждого компонента влияют на бумагообразующие и коллоидно-химические свойства такой многокомпонентной системы и зависят от требований, предъявляемых к качеству и себестоимости производимой продукции [1].

На современном этапе целлюлозно-бумажная промышленность стремится к увеличению потребления макулатуры, использование которой позволяет решать не только экономические, но и экологические задачи [2]. Однако использование макулатуры при производстве бумаги и картона требует решения ряда технологических проблем. Одним из перспективных способов их решения является применение в композициях бумаги и картона упрочняющих добавок.

Известно, что применение полимерных добавок при изготовлении бумаги улучшает прочностные характеристики во влажном состоянии и прочность в сухом состоянии сформованной бумаги. К ним относятся натуральные, частично модифицированные или синтетические растворимые в воде полимеры, такие как катионогенные и анионогенные крахмалы, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, полиакриламиды, анионогенные полиакриламиды и низкомолекулярные катионогенные полимеры, такие как PolyDADMAC (диаллилдимети-

ламмонийхлорид), полиамидаминэпихлоргидрин, полиаминэпихлоргидрин, полидициандиамид [3].

На основе анализа литературы было выдвинуто предположение, что полиамиды фумаровой кислоты, исходя из их химического строения, могут найти применение в технологии бумаги и картона в качестве упрочняющих добавок.

Основная часть. Целью данной работы являлось получение полиамидов фумаровой кислоты методом равновесной поликонденсации в расплаве и апробация полученных продуктов в технологии бумаги как упрочняющих добавок.

В качестве исходных веществ были использованы кислота фумаровая техническая (ФКТ) **I**, диэтиленetriамин (ДЭТА) **II** и триэтилентетраамин (ТЭТА) **III**.

Образование полиамидов фумаровой кислоты **IV**, **V** происходит согласно схеме (см. с. 34). Реакции осуществляли в трехгорлом реакторе емкостью 100 мл, снабженном мешалкой, термометром и насадкой Дина – Старка с холодильником. В реактор помещали 0,091 моля амина (**I** или **II**) и нагревали до 160°C, после чего при перемешивании постепенно вносили 0,086 моля фумаровой кислоты (молярное соотношение фумаровая кислота : амин составляло 1 : 1,05). Реакцию контролировали по объему выделившейся воды, определяющему конверсию реагентов (рис. 1), а также по изменению кислотного числа (КЧ) реакционной массы (рис. 2). За кислотное число в начале процесса брали значение кислотного числа фумаровой кислоты, которое составляет 959,5 мг КОН/г.

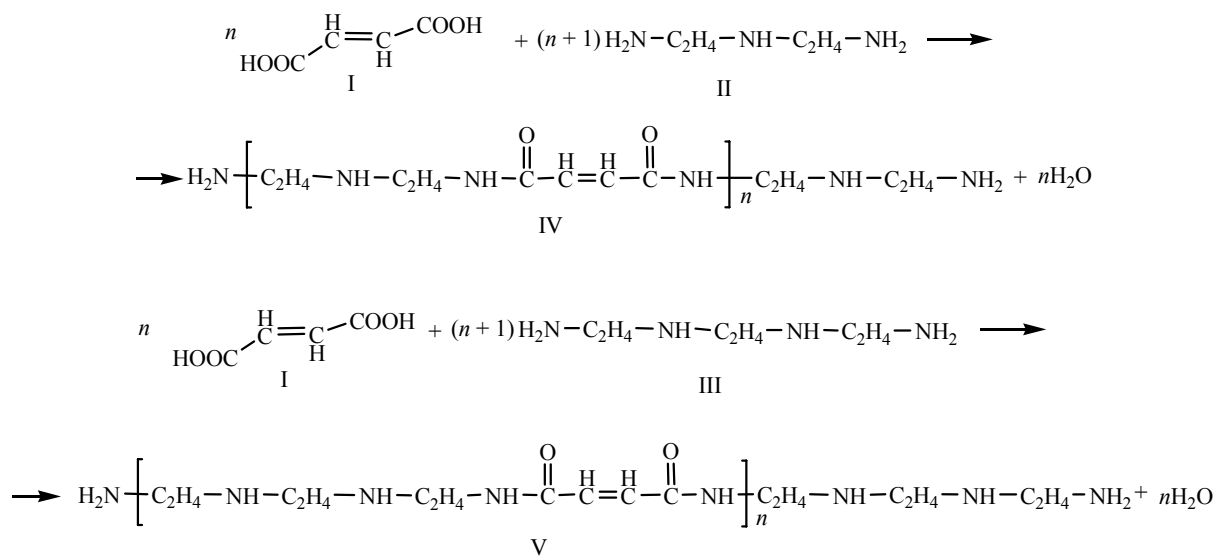


Схема образования полиамидов фумаровой кислоты IV, V

В результате реакций были получены продукты темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в воде.

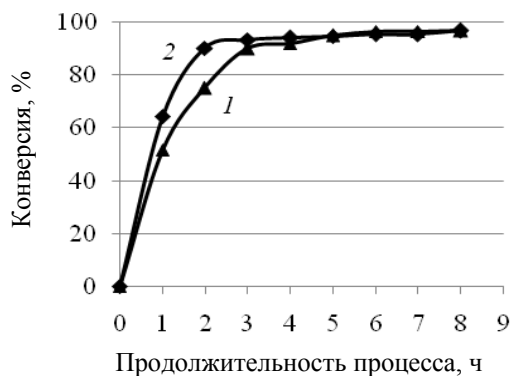


Рис. 1. Зависимость конверсии реагентов от продолжительности процесса взаимодействия ФКТ:
1 – с ДЭТА; 2 – с ТЭТА

Установлено, что реакция протекает в первые 2–3 ч, далее скорость реакции замедляется, поэтому для достижения максимальной конверсии реагентов заключительную стадию синтеза целесообразно проводить при пониженном давлении. Это будет способствовать смещению равновесия и образованию полиамидов с количественным выходом.

Для оценки эффективности упрочняющего действия полученных полиамидов фумаровой кислоты в технологии бумаги были приготовлены 2%-ные растворы продуктов взаимодействия ФКТ с ТЭТА (добавка № 1) и ФКТ с ДЭТА (добавка № 2), которые добавляли в бумажную массу в концентрации 0,5–2,0% от а. с. в. В качестве сравнения использовали образец бумаги без добавки.

В качестве волокнистого сырья применяли листовую целлюлозу, которую подвергали роспуску (мельница НДМ-3) и размолу (гидро-разбиватель ЛГ-3). Из полученной волокнистой суспензии были изготовлены образцы бумаги с массой одного метра квадратного 80 г, для которых определяли разрывную длину и разрушающее усилие в сухом и во влажном состоянии. Испытание образцов бумаги проводили по стандарту SCAN P 38, отвечающем требованиям DIN 53112. Разрушающее усилие образцов бумаги в сухом состоянии определяли на горизонтальной разрывной машине SE 062/064 фирмы «Lorentzen and Wettre».

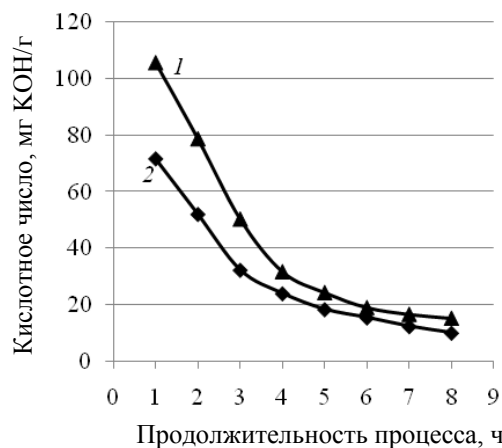


Рис. 2. Зависимость изменения кислотного числа в процессе взаимодействия ФКТ:
1 – с ДЭТА; 2 – с ТЭТА

Зависимость разрывной длины образцов бумаги от вида и расхода добавки представлена на рис. 3.

Анализ зависимости изменения разрывной длины образцов бумаги от вида и расхода по-

лиамидов фумаровой кислоты свидетельствует об эффективности упрочняющего действия как добавки № 1, так и добавки № 2 во всем исследуемом диапазоне расходов. Так, при увеличении расхода добавки № 1 от 0,5 до 2,0% от а. с. в. разрывная длина образцов бумаги увеличивается от 2524 до 2982 м. В случае с добавкой № 2 наблюдается увеличение разрывной длины от 2830 до 4054 м.

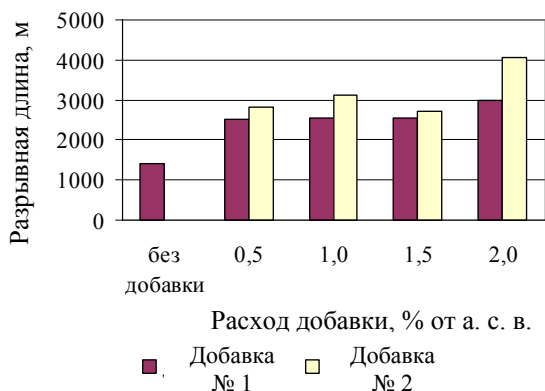


Рис. 3. Изменение разрывной длины бумаги в зависимости от вида и расхода добавки

Данные разрушающего усилия образцов бумаги в сухом и влажном состояниях при добавлении полиамидов фумаровой кислоты (рис. 4, 5) также свидетельствуют о повышении прочности образцов бумаги.

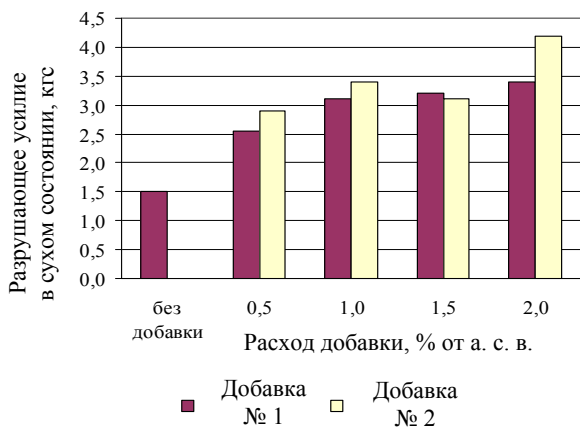


Рис. 4. Зависимость разрушающего усилия образцов бумаги в сухом состоянии от вида и расхода добавки

Так, при увеличении расхода добавок № 1 и 2 от 0,5 до 2,0% от а. с. в. разрушающее усилие в сухом состоянии увеличивается от 2,55 до 3,40 кгс и от 2,90 до 4,20 кгс соответственно.

Во влажном состоянии при увеличении расхода добавок № 1 и 2 от 0,5 до 2,0% от а. с. в. разрушающее усилие увеличивается от 0,07 до 0,10 кгс и от 0,09 до 0,10 кгс соответственно.

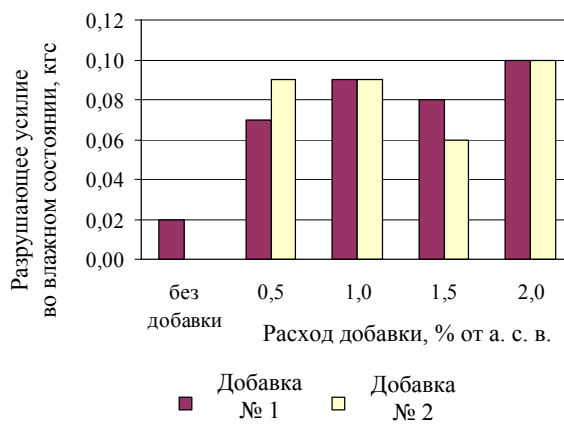


Рис. 5. Зависимость разрушающего усилия образцов бумаги во влажном состоянии от вида и расхода добавки

Заключение. В данной работе осуществлен синтез полиамидов фумаровой кислоты методом равновесной поликонденсации в расплаве. Установлено влияние вида и расхода полиамидов фумаровой кислоты на прочностные характеристики бумаги.

Показано, что наибольший эффект упрочнения бумаги достигается при использовании добавки № 2, представляющей собой полиамид фумаровой кислоты и диэтилентриамина.

Литература

1. Чёрная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография / Н. В. Чёрная. – Минск: БГТУ, 2009. – 394 с.
2. Демешкан, Е. Использование макулатуры в целлюлозно-бумажной промышленности – экономические и экологические аспекты / Е. Демешкан // Макулатура. – 2009. – № 1 (18). – С. 8–11.
3. Способ изготовления бумаги [Электронный ресурс]: изобр. к пат. 2384661 GB, МПК7 D 21 C 11/02, D 21 C 9/18, D 21 H 21/14, D 21 H 21/16, D 21 H 21/20, C 08 F 220/00, C 08 F 220/56, C 08 F 220/32 / М. Синг, Р. Коккрофт; заявитель Циба спешиапти кемикэлз уотер тритментс лимитед (GB); заявл. 20.12.08; опубл. 20.03.10 // Федер. служба по интеллек. собств., патентам и тов. знакам. – Режим доступа: www.fips1.ru. – Дата доступа: 11.12.2011.

Поступила 19.03.2012

УДК 678.742.3.047(043)

А. Г. Любимов, аспирант (БГТУ);

А. Ф. Мануленко, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПИГМЕНТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В статье приведены результаты исследования влияния суперконцентратов неорганических пигментов различной химической природы на физико-механические показатели полипропилена. Определены оптимальные концентрации ввода пигментов в гомополимер полипропилена. Выявлено, что пигменты различной химической природы по разному влияют на степень кристалличности полипропилена, несмотря на то что размер частичек пигментов приблизительно одинаковый.

The results of investigation of the effect masterbatches inorganic pigments of different chemical nature of the physico-mechanical properties of polypropylene. The optimum concentration of pigments in the input homopolymer polypropylene. Found that the pigments of different chemical nature of different effects on the degree of crystallinity of polypropylene, in spite of the fact that the size of the pigment particles of about the same.

Введение. Модификация экструзионных марок полипропилена для улучшения физико-механических характеристик изделий является актуальной задачей. Модификация заключается в улучшении свойств полимеров путем целенаправленного введения в их состав различных добавок. Обычно изделие из полимера содержит ряд различных добавок, которые улучшают его характеристики и снижают себестоимость. Это могут быть термостабилизаторы, полимерные модификаторы, наполнители, а также красящие вещества.

В настоящее время цвет изделия имеет важное коммерческое значение, однако неправильный выбор красящего вещества может сильно повлиять на физико-механические характеристики готового изделия. Особенно это важно при ориентации экструзионных изделий. Из возможных красящих веществ наиболее дешевыми являются пигменты.

Пигментами называются органические или неорганические, цветные, белые или черные порошкообразные вещества, не растворяющиеся в среде, в которую они вводятся. Это означает, что пигменты всегда являются твердыми материалами, состоящими из частиц, поглощающими и рассеивающими свет в окрашиваемой среде. Наименьшие частицы пигментов называются первичными частицами. Первичные частицы, имеющие правильные формы, такие как иглы, пластинки или нити, могут образовывать агрегаты, очень компактные образования частиц. Прочные связи обеспечивают трудность разрушения агрегатов. Первичные частицы имеют кристаллическую природу с определенной поверхностью. Если они собраны вместе и образуют агрегаты, то доступ к их внутренней поверхности отсутствует. Поэтому площадь поверхности агрегата меньше, чем общая площадь поверхности индивидуальных частиц, которые образуют этот агрегат. Если первичные частицы с неправильными формами

или агрегаты объединяются не жестко, то они образуют агломераты [1]. За счет непрочного контакта площадь поверхности равна сумме поверхности агломерированных частиц. Агломераты могут быть разрушены высоким вводом энергии в процессе диспергирования. Их размер и распределение отвечают за колористические свойства. В ходе процесса окрашивания натурального полимера агломерированные пигменты разрушаются, смачиваются полимерной средой и равномерно распределяются. Этот процесс называют диспергированием.

Согласно паспортным данным, суперконцентраты в своем составе содержат следующие пигменты:

– GP Golden Yellow: Пигмент Желтый 34 (С. I. Pigment Yellow 34). По литературным данным [1], этот пигмент представляет собой смесь хроматов и сульфатов свинца, используется в пластмассах во всех видах изделий. Термостойкость его может варьироваться от 140 до 300°C. Продукты, которые являются более термо- и светостойкими, в различной степени могут быть защищены от вредных воздействий поверхностной обработкой SiO₂. Однако этот класс пигментов во многих случаях заменяется другими соединениями из-за наличия в них тяжелых металлов. Пигмент Желтый 34 (Р. Y. 34) также темнеет при действии на него прямого солнечного света;

– Signal Red: содержит пигмент красный 104. Представляет собой Pb(Cr, Mo, S)O₄, хромат-молибдат свинца, является пигментом из класса смешанных оксидов. Защита от вредного воздействия (т. е. его стабилизация) с помощью поверхностной обработки силикатами (SiO₂, NaO₂) при производстве увеличивает свето- и атмосферостойкость до приемлемых уровней для многих изделий. В очень стабильных марках этого пигмента термостойкость может достигать 300°C;

– Dark Raymond Blue: Пигмент Синий 29, или ультрамаринный пигмент. Представляет собой алюмосиликат с ионом натрия и сульфогруппами, имеет термостойкость в диапазоне от 300 до 400°C, а также хорошую светостойкость;

– Utility Iffco Green: этот суперконцентрат в своем составе содержит пигмент зеленый 7 (8–12%), пигмент желтый 34 (8–12%), пигмент белый 6 (8–12%).

Пигмент белый 6 – высоко дисперсный оксид титана (TiO₂).

Пигмент зеленый 7 – это органический пигмент. Общая формула C₃₂H₁₆CuN₈.

Основная часть. Цель работы – исследовать влияние наиболее распространенных неорганических пигментов на физико-механические характеристики полипропилена.

В работе использовались суперконцентраты промышленных пигментов на основе полиэтилена, в которых диспергирующим агентом выступает мел или полиэтиленовый воск. Для исследования были выбраны следующие суперконцентраты пигментов: GP Golden Yellow, Utility Iffco Green, Signal Red, Dark Raymond Blue. Выбор пигментов обусловлен тем, что это наиболее применяемые пигменты на рынке Беларуси и они обладают наиболее востребованными цветами. Согласно паспортным характеристикам, содержание компонентов в суперконцентратах примерно одинаковое: полиэтилен ≈30%, мел ≈35%, пигмент ≈35%.

С помощью рентгеноспектрального анализа был уточнен качественный состав этих пигментов (таблица).

**Элементный состав
суперконцентратов пигментов**

Торговое название	Содержание элементов, %
GP Golden Yellow (желтый цвет)	C – 90,12, O – 5,66, Mg – 0,08, Si – 0,1, Pb – 1,92, Ca – 1,24, Cr – 0,90
Signal Red (красный цвет)	C – 97,07, O – 28,2, Pb – 0,08, Cr – 0,03
Dark Raymond Blue (синий цвет)	C – 96,49, O – 3,35, Na – 0,05, Si – 0,08, S – 0,03
Utility Iffco Green (зеленый цвет)	C – 96,14, Ca – 0,05, O – 3,49, Na – 0,02, Pb – 0,27, Cl – 0,03

Полученные экспериментальные данные подтверждают соотношение компонентов пигментов предполагаемому, кроме суперконцентрата пигмента Utility Iffco Green: не обнаружена медь. Вероятнее всего это связано с малым содержанием пигмента 7, так как достоверная точность данного метода определения 0,1%, содержание меньше 0,1% определяется математической обработкой.

Суперконцентраты неорганических пигментов вводились в полипропилен в процессе литья под давлением. Температурный режим: I зона – 180°C, II зона – 200°C, III зона – 220°C. Температура литьевой формы ≈40°C. Выбор температурного режима обоснован как литературными данными [2], так и экспериментами, которые были проведены ранее [3]. Температура переработки влияет на интенсивность термоокислительной деструкции и на процесс кристаллизации полипропилена в литьевой форме, что оказывает сильное воздействие на физико-механические характеристики готового изделия.

Первичные частицы пигментов могут выступать в роли зародышеобразователей сферолитов полипропилена [1], повышая таким образом степень кристалличности полипропилена. Однако в научной литературе нет данных о влиянии неорганических пигментов различной химической природы на процесс кристаллизации полимеров. Проведенный рентгенофазовый анализ образцов полипропилена, которые содержат 2% суперконцентрата пигмента (рис. 1), показал, что пигменты Utility Iffco Green и Dark Raymond Blue значительно влияют на степень кристалличности.

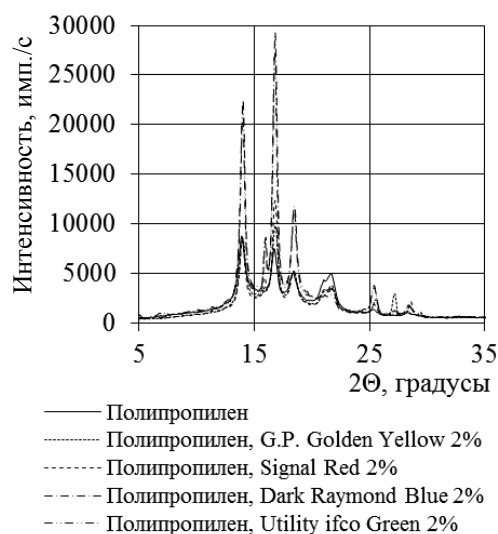


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ композиций на основе полипропилена

Отмечено резкое увеличение широкоуголовых рефлексов, характерных для α-формы полипропилена, в то время как остальные пигменты не оказывают значительного влияния на степень кристалличности полипропилена.

Также стоит обратить внимание на возникновение пиков, характерных для β-формы (углы 2θ = 16,01; 21,29). В научной литературе упоминается, что β-форма полипропилена может возникнуть под действием различных нуклеирующих агентов [2]. Однако такими веществами обычно выступают производные дибен-

зилиденсорбитола. Обычно пигменты являются нуклеоторами α -формы полипропилена [2].

Изотактический полипропилен в β -форме обладает повышенными физико-механическими характеристиками по сравнению с α -формой. Это объясняется тем, что β -форма имеет гексагональную элементарную ячейку [4]. Данное строение позволяет лучше перераспределить нагрузку на микроуровне.

Такое влияние пигментов возможно или из-за химической природы, или из-за размеров частиц. Чтобы проанализировать влияние размеров частиц, были сделаны микрофотографии образцов (рис. 2).

На микрофотографиях присутствуют частички размером от 0,5 до 1 мкм. Однако пигмент Dark Raymond Blue имеет более мелкие частички по сравнению с другими пигментами. Чем меньше размер частицы, тем больше веро-

ятность того, что она будет выступать в роли зародыша кристалла полипропилена [4].

Следует отметить, что размеры частиц пигмента Utility Iffco Green не монодисперсные, однако несмотря на это при введении данного пигмента наблюдаются самые интенсивные пики α -формы полипропилена, а так же появляются пики β -формы. Это может служить гипотезой, что химическая природа пигмента сильно влияет на процесс кристаллизации полимера.

Изменения в надмолекулярной структуре оказывают влияние на физико-механические характеристики полипропилена, что подтверждается результатами испытаний на одноосное растяжение. Суперконцентраты пигментов вводились в полипропилен в диапазоне от 0,5 до 2 мас. %. На рис. 3 представлены зависимости физико-механических характеристик от содержания суперконцентрата пигмента.

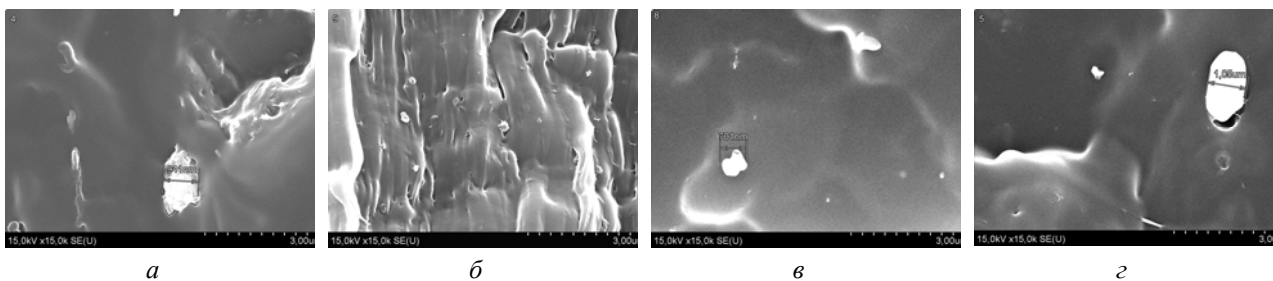


Рис. 2. Микрофотографии композиций на основе полипропилена:
а – GP Golden Yellow 2%; б – Signal Red 2%; в – Dark Raymond Blue 2%; з – Utility Iffco Green 2%

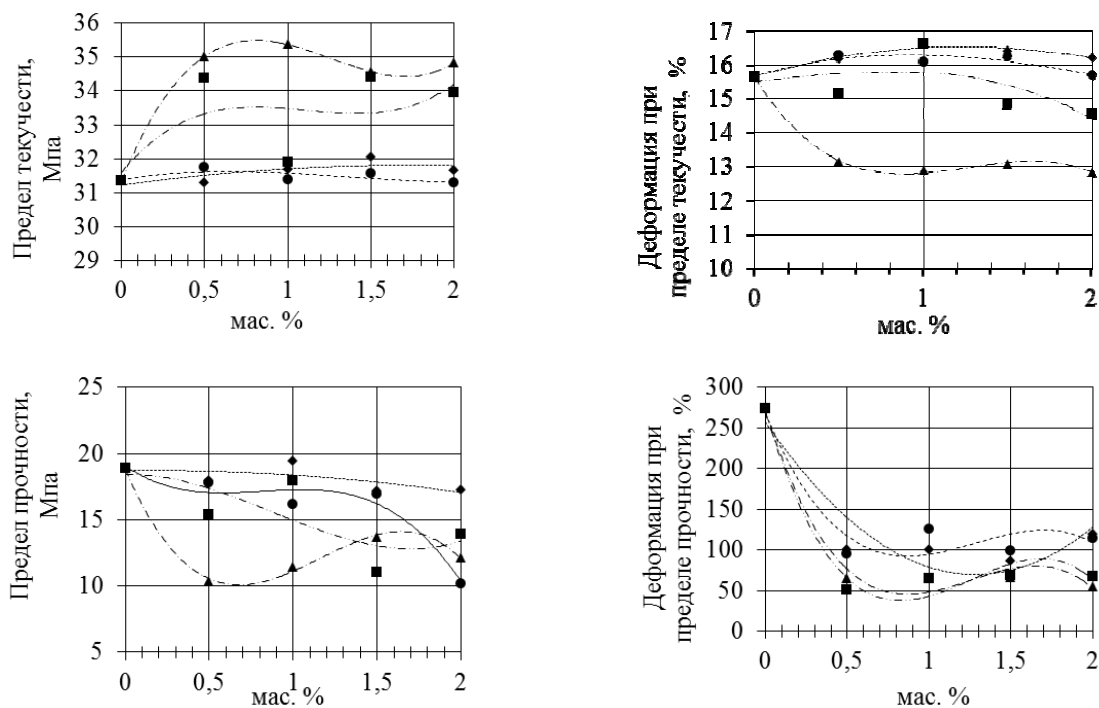


Рис. 3. Зависимость физико-механических характеристик полипропилена от содержания суперконцентратов пигментов:

- ◆ – полипропилен, G. P. Golden Eyllow;
- – полипропилен, Utility Iffco Green;
- ▲ – полипропилен, Dark Raymond Blue;
- – полипропилен, Signal Red

Небольшое количество любого неорганического пигмента вызывает резкое снижение деформационных свойств. Это вызвано тем, что при кристаллизации полипропилена избыток частичек пигмента выдавливается в аморфную область, что приводит к резкому уменьшению свободного объема и конформационной подвижности макромолекул. Поэтому при приложении нагрузки на материал движение сферолитов друг относительно друга затруднено, также резко ограничена подвижность макромолекул в аморфной области. Из-за ограничения подвижности сферолитов и макромолекул друг относительно друга материал перестает испытывать пластическую деформацию при нагрузке (или она резко снижается), начинает происходить хрупкое разрушение материала, что нежелательно для изделий технического назначения, которые испытывают динамические нагрузки, и совершенно недопустимо для высокоориентированных экструзионных изделий.

Эти факторы приводят к уменьшению деформационных характеристик материала [5, 6]. Как видно из зависимостей (рис. 3), оптимальное содержание любого из исследуемых суперконцентратов пигмента – от 0,5 до 1 мас. %.

Заключение. На основании проделанной работы установлено, что исследованные неорганические пигменты являются нуклеаторами для полипропилена. Отмечено, что суперконцентраты пигментов Utility Iffco Green и Dark Raymond Blue изменяют форму элементарной кристаллографической ячейки полипропилена (облегчают образование β -формы).

Установлено, что повышенные прочностные характеристики полипропилена достигаются при введении суперконцентратов пигментов в интервале 0,5–1,0 мас. %.

В результате проделанной работы определено, что для производства окрашенных экструзионных изделий можно рекомендовать суперконцентраты пигментов Utility Iffco Green и Dark Raymond Blue.

Литература

1. Бастиан, М. Окрашивание пластмасс / М. Бастиан; пер. с нем. под ред. В. Б. Узденского. – СПб.: Профессия, 2011. – 500 с.
2. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник / Х. Цвайфель, Р. Д. Маер, М. Шиллер; пер. с англ. под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. – СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
3. Любимов, А. Г. Применение технологических отходов полипропилена в производстве ориентированной полипропиленовой нити / А. Г. Любимов, А. Ф. Мануленко, Н. Р. Прокочук // *Материалы. Технологии. Инструменты.* – 2011. – Т. 16, № 4. – С. 48–52.
4. Уайт, Дж. Л. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / Дж. Л. Уайт, Д. Д. Чой; пер. с англ. под ред. Е. С. Цобкалло. – СПб.: Профессия, 2006. – 256 с.
5. Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
6. Назаров, В. Г. Поверхностная модификация полимеров: монография / В. Г. Назаров. – М.: МГУП, 2008. – 474 с.

Поступила 19.03.2012

УДК 678.2:614.841.41

М. А. Костюченко, аспирант (БГТУ);
М. М. Ревяко, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ АНТИПИРЕНОВ «ФОСФОР + ТРИАЗИН» НА ГОРЮЧЕСТЬ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУЗИОННЫХ ПОЛИАМИДОВ

Статья описывает влияние синергетической смеси триазинового соединения и красного фосфора на горючесть, физико-механические и эксплуатационные свойства полимерных композиций на основе полиамида-6, модифицированного сополимером этилен-1-октена. Оптимальная по составу и конечным свойствам полиамидная композиция предлагается для использования в производстве гофрированных трубок электрических жгутов.

Article describes influence of synergetic triazine and red phosphorus mixe on combustibility, physico-mechanical and performance characteristics of polymeric compositions based on polyamide-6 modified by olefin copolymer. Optimum on structure and final properties polyamide composition is offered for use in manufacture of corrugated tubes for electric harness.

Введение. Широкое применение полимеров в современной промышленности обусловлено присущим им комплексом механических и эксплуатационных свойств: легкость, высокая удельная прочность, стойкость к агрессивным средам, диэлектрические свойства. Наличие данных свойств привело к тому, что полимеры используются во многих отраслях промышленности: строительство, авиа- и судостроение, электротехническая отрасль, машиностроение, железнодорожный транспорт, сельское хозяйство. Однако в некоторых отраслях промышленности (машиностроение, строительная и электротехническая отрасли и др.) применение полимеров ограничено по причине их горючести.

Создание полимерных негалогенсодержащих композиций на основе полиамида-6, обладающих трудновоспламеняемыми свойствами, является одним из актуальных направлений в области полимерной индустрии.

Горение полимеров представляет собой сложную совокупность многостадийных физико-химических превращений, происходящих в конденсированной и газообразной фазах, а также на поверхности их раздела. Общая схема горения [1] представляет собой два связанных химических процесса – термическое разложение полимеров и горение продуктов деструкции.

В атмосфере сухого инертного газа термическая деструкция алифатических полиамидов начинается при температурах выше 300°C. Основным процессом является деполимеризация по концевым звеньям по реакциям внутримолекулярного ацидолиза и аминолиза с отщеплением циклических мономеров. При высоких температурах возрастает роль радикальных процессов, возможны реакции сшивания и циклизации, которые, однако, не приводят к заметному коксообразованию.

При горении алифатических полиамидов наблюдается интенсивное каплепадение. При вводе наполнителя в алифатические полиамиды (например, стекловолокно, минеральный наполнитель) каплепадение при горении полимера уменьшается, однако время горения образца возрастает, в результате чего необходимость снижения горючести может оказаться больше, чем в случае других материалов [2].

Одним из наиболее распространенных негалогенсодержащих антипиренов для неармированных алифатических полиамидов является триазин и его соединения (меламин, цианурат меламина, димеламинфосфат, меламинпирофосфат). Механизм действия [3] триазиновых соединений комплексный и включает эндотермическую сублимацию, снижение концентрации кислорода в зоне горения за счет выделения негорючих паров, эндотермическую конденсацию в твердой фазе с выделением аммиака и твердого термостабильного остатка на поверхности горящего полимера.

По сравнению с галогенсодержащими соединениями более эффективными замедлителями горения алифатических полиамидов являются соединения фосфора.

При процессе горения в полиамиде-6 красный фосфор окисляется до кислоты, которая образует сложные эфиры с полиамидом. Это приводит к образованию коксообразной корки (полифосфорная кислота) на поверхности горящего полимера [4]. При использовании красного фосфора в качестве антипирена уже при вводе 7 мас. % достигается категория стойкости к горению ПВ-0.

Похожий механизм коксообразования характерен и для полифосфата аммония. По результатам термического анализа выяснено, что вспученная коксообразная корка при горении обра-

зуется даже при вводе всего 10 мас. % полифосфата аммония. Полифосфат аммония способствует выделению капролактама как основного газообразного продукта, однако сам коксовый остаток термически стабилен до 550°C. Таким образом, состав горючих летучих продуктов, выделяющихся из ПА-6 в процессе горения, меняется за счет наличия полифосфата аммония.

Основная часть. Целью данной работы является исследование композиций на основе полиамида-6, обладающих трудновоспламеняемыми свойствами и предназначенных для переработки методом экструзии. В качестве замедлителя горения используется антипиренирующая добавка АП6-1, представляющая собой синергическую смесь 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина и красного фосфора. Структурная формула триазинового соединения представлена на рис. 1.

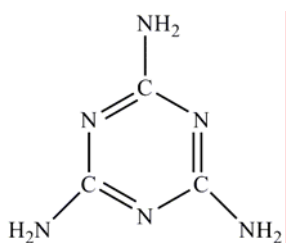


Рис. 1. Структурная формула триазинового соединения

Образцы полимерных композиций были получены методом высокоскоростной экструзии на двухшнековой экструзионной установке с однонаправленными зацепляющимися шнеками ($L/D = 50$), диаметр шнека 52 мм, частота вращения шнека 450 мин⁻¹, температура по зонам экструдера 255–275°C.

В табл. 1 представлен массовый состав композиций.

Таблица 1
Массовый состав композиций, %

Компонент	Образец		
	№ 1	№ 2	№ 3
Полиамид-6	66,5	61,5	56,5
Антипиренирующая добавка АП6-1	17	17	22
Сополимер этилен-1-октена	15	20	20
30%-ный концентрат пигмента углерода технического	1,5	1,5	1,5

В ходе работы исследовались следующие свойства полученных композиций:

- категория стойкости к горению (ГОСТ 28157–89);
- показатель текучести расплава (ГОСТ 11645–73);

- ударная вязкость по Шарпи, в том числе при отрицательных температурах (ГОСТ 4647–80);
- прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 11262–80);
- модуль упругости при растяжении (ГОСТ 9550–81);
- электрическая прочность (ГОСТ 6433.3–71).

Полученные данные дадут представление о поведении полимерных композиций при воздействии небольшим источником пламени, о деформируемости и упругости материала, а также о его эксплуатационных свойствах:

- способности выдерживать ударные нагрузки при температурах –40 и –60°C (морозостойкость определялась на кондиционированных в течение 2 недель в помещении испытательной лаборатории образцах);
- электрической прочности материала.

Значения ударной вязкости по Шарпи полиамида-6 и экструзионных композиций на его основе представлены в табл. 2.

Таблица 2

Морозостойкость полимерных композиций

Ударная вязкость, кДж/м ² , на образцах	ПА-6	Образец		
		№ 1	№ 2	№ 3
Без надреза +23°C	н. р.	59	71	40
Без надреза –40°C	н. р.	83	95	55
Без надреза –60°C	н. р.	73	93	53
С надрезом +23°C	13	12	12	9
С надрезом –40°C	9	11	13	9

Испытания ударной вязкости при комнатной температуре (+23°C) проходили на «сухих» (кондиционированных в течение 8 ч после изготовления литьем под давлением) образцах. Увеличение ввода малеинизированного сополимера этилен-1-октена повышает ударную вязкость композиций. К примеру, при увеличении содержания сополимера с 15 до 20 мас. % (образцы № 1 и 2) ударная вязкость на образцах без надреза возрастает с 59 до 71 кДж/м².

Более высокое содержание антипиренирующей добавки обеспечивает наивысшую категорию стойкости к горению ПВ-0, однако при увеличении содержания антипирена с 17 до 22 мас. % (образцы № 2 и 3) полимерная композиция становится хрупкой: ударная вязкость снижается с 71 до 40 кДж/м².

Испытания при отрицательных температурах проводились на образцах, кондиционированных в условиях температуры +23°C и влажности 70% в течение 2 недель. В ходе реальной эксплуатации изделие, изготовленное из полимерной композиции, сорбирует несколько процентов влаги и становится более пластичным. Это подтверждается значениями ударной вязкости кондиционированных в течение 2 недель

образцов: значения даже при отрицательных температурах выше, чем «сухих» образцов (табл. 2).

При испытаниях на морозостойкость наблюдается та же тенденция, что и при комнатной температуре: увеличение ввода сополимера повышает ударную вязкость композиций.

Ангидридные группы функционализованного сополимера реагируют с концевыми аминогруппами полиамида-6 в процессе смешения в расплаве и образуется сополимер, представленный на рис. 2 [5].

Образовавшийся сополимер находится на границе раздела двух полимерных фаз (полярной и неполярной). За счет физического и химического взаимодействия промежуточного слоя с фазами полиамида-6 и сополимера этилен-1-октена их совместимость значительно повышается. Это приводит к более равномерному распределению действующих нагрузок по объему полимера.

Результаты испытаний полученных полимерных композиций приведены в табл. 3.

Из анализа полученных результатов следует:

1. Снижение ударной прочности материала при вводе одинаковой массы антипирирующей добавки опережает ее повышение при вводе такого же количества сополимера. Недостаточная степень диспергирования порошка, агломерация мелких частичек антипирирена негативно влияет на упругие свойства полиамидной композиции.

2. Механическая прочность композиций на основе полиамида-6 уменьшается при вводе как антипирирена, так и модификатора-эластомера, прочность которого составляет около 7 МПа.

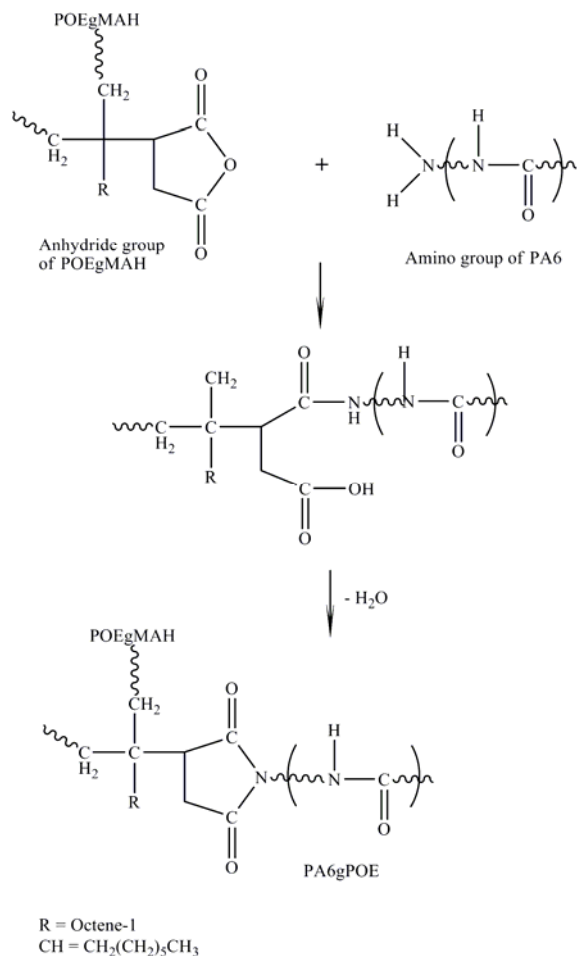


Рис. 2. Возможная реакция ПА-6 и сополимера

Пластичность полиамида-6, характеризующаяся значением удлинения при разрыве, при вводе порошка антипирирена уменьшается с 104 до 9%.

Таблица 3

**Физико-механические свойства и категория стойкости к горению
трудновоспламеняемых экструзионных композиций на основе полиамида-6**

Показатель	Полиамид-6		Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3	
Категория стойкости к горению	ПВ-2		ПВ-2		ПВ-2		ПВ-0	
Суммарное время горения пяти брусков, с	82 с		90 с		71 с		14 с	
Время горения бруска, с:	1 прил.	2 прил.	1 прил.	2 прил.	1 прил.	2 прил.	1 прил.	2 прил.
	№ 1	18-в	0	0	2-в	30-в	1	0
№ 2	14-в	0	25-в	2	0	8	0	2
№ 3	13-в	0	0	16-в	0	12	0	2
№ 4	20-в	0	0	23	0	10	0	3
№ 5	17-в	0	20-в	2	0	10	0	1
ПТР, г/10 мин:								
275°C, 2,16 кгс, 2,095 мм	21,6		26,2		14,9		25,1	
275°C, 5,00 кгс, 2,095 мм	54,0		64,0		45,2		57,2	
Электрическая прочность, кВ/мм (пластины 60×60×2 мм)	28,9		38,9		40,6		35,8	
Прочность при растяжении, МПа	72		51		45		39	
Относительное удлинение при разрыве, %	104		9		13		9	
Модуль упругости при растяжении, МПа	2431		2564		2312		2274	

Примечание. Прил. – приложение пламени; в – образец воспламенил вату.

Это объясняется тем, что в полимерной матрице при компаундировании образуются агломераты частичек антипирена и микропустоты, что способствует быстрому развитию микротрещин при воздействии растягивающих нагрузок. Ввод эластичного сополимера, удлинение при разрыве которого составляет более 1000%, способствует незначительному росту удлинения композиции. Вероятно, количества сополимера в полиамиде-6 в присутствии антипирена недостаточно для изменения механизма образования микротрещин в полиамидной матрице.

3. Анализ значений ПТР позволяет сделать вывод о том, что ввод аморфного сополимера этилен-1-октена значительно снижает текучесть конечной полиамидной композиции. При содержании сополимера в количестве 20 мас. %, несмотря на влияние ввода антипирена, можно получить композицию, которая подходит для переработки экструзией в гофротрубки. Увеличение ввода антипиренирующей добавки АП6-1 при одинаковом содержании полиолефинового эластомера (от 17 до 22 мас. %) повышает ПТР композиции в 1,5–2,0 раза. Это вызвано химической природой триазиновых соединений, которые при температурах компаундирования (255–275°C) инициируют реакцию деструкции полиамида-6, что приводит к снижению термической стабильности готовой композиции [3].

4. При испытании образца № 2 четыре из пяти брусков не воспламенили вату и общее время горения пяти брусков составило 71 с, что на 11 с меньше, чем у исходного полиамида-6. Кроме того, в случае испытаний полиамида-6 все пять брусков горели и воспламенили вату при первом приложении пламени. Как известно, из-за низкой вязкости расплава полиамид-6 характеризуется каплепадением и занижением категории стойкости к горению. В случае антипиренированных композиций механизм горения меняется: образцы воспламеняются со второго приложения пламени, склонность к каплепадению уменьшается.

Заключение. Ввод антипиренирующей добавки АП6-1 в количестве 22 мас. % обеспечивает наивысшую категорию стойкости к горению ПВ-0, а многофункциональность АП6-1

способствует повышению огнестойкости и в полиамидной фазе, и в полиолефиновой. Однако ударная вязкость и ПТР образца № 3 не удовлетворяют требованиям: материал является слишком хрупким и имеет высокую текучесть (25,1 г/10 мин), что не пригодно для переработки экструзией.

Ввод антипиренирующей добавки АП6-1 в количестве 17 мас. % при содержании полиолефинового эластомера 15 и 20 мас. % обеспечивает категорию стойкости к горению ПВ-2, что является достаточным для эксплуатации гофрированных трубок для электрических жгутов из данного материала.

Композиционный материал, разработанный и выпущенный на предприятии ОАО «Гродно Азот» ПТК «Химволокно» по образцу № 2, в производственных условиях УП «Вектор» переработан в гофрированные трубки для электрических жгутов. Трубки удовлетворяют требованиям потребителей.

Литература

1. Hull, T. R. Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms / T. R. Hull, B. K. Kandola. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. – 454 p.
2. Полимерные материалы с пониженной горючестью / А. Н. Праведников [и др.]. – М.: Химия, 1986. – 254 с.
3. Levchik, S. V. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6 / S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, L. Costa // Fire and Materials. – 1997. – Vol. 21. – P. 75–83
4. Weil, E. D. A Survey of Recent Progress in Phosphorus-Based Flame Retardants and Some Mode of Action Studies / E. D. Weil, S. V. Levchik // Phosphorous, Sulfur and Silicon. – 1999. – Vol. 144–146. – P. 17–20.
5. Wahit, M. U. Ethylene-octene copolymer (POE) toughened polyamide-6/polypropylene nanocomposites: Effect of POE maleation / M. U. Wahit, A. Hassan, Z. A. Mohd Isnak // EXPRESS Polymer Letters. – 2009. – Vol. 3, No. 5. – P. 309–319.

Поступила 19.03.2012

УДК 667.635.5

М. В. Журавлева, аспирант (БГТУ);**Э. Т. Кретько**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

СИНТЕЗ АЛКИДНОГО ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ АНГИДРИДА БИЦИКЛО[2,2,2]ОКТ-5-ЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

В статье представлены результаты исследований по синтезу модифицированной маслами алкидной смолы с использованием в качестве ацилирующего реагента в процессе поликонденсации с многоатомными спиртами ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты, по получению лаковых покрытий и изучению их эксплуатационных характеристик. Установлено, что химическая модификация алкидной смолы путем замены фталевого ангидрида на ангидрид бициклической дикарбоновой кислоты позволяет увеличить твердость, прочность, адгезию покрытий, формируемых на стальных субстратах.

In work it is present the results of studies on the synthesis of modified oil alkyd resin, using as a reagent in the acid anhydride polycondensation of bicycle[2,2,2]oct-5-en-2,3-dicarboxylic acid, obtaining lacquer coatings, and the study of their operational properties. Found that the chemical modification alkyd resin by replacing the anhydride of phthalic anhydride in the bicyclic structure allows increase in hardness, toughness, adhesion of coatings formed on steel substrates.

Введение. Для улучшения физико-механических свойств покрытий на основе алкидных олигомеров широко используется метод их химической модификации, осуществляемый различными путями [1]. Одним из них является варьирование химического строения ацилирующей составляющей сложноэфирной молекулы олигомера [2]. Это достигается частичной или полной заменой используемого для синтеза алкидной смолы фталевого ангидрида на другие аналоги.

Полная или частичная замена фталевого ангидрида при синтезе сложных полиэфиров, модифицированных маслами, другими производными дикарбоновых кислот всегда приводит к изменению физико-механических характеристик формируемых покрытий. Так, использование пленкообразующих соединений снижает горючесть пленкообразующих олигомеров, использование эндикового ангидрида приводит к повышению адгезии защитного слоя [3]. Часто алкидные олигомеры используются в качестве модификаторов других пленкообразователей, таких как меламино-, карбамидо- и фенолоформальдегидные смолы, эпоксидные олигомеры, полиуретаны и другие. В таких системах пленкообразующих также существенную роль играет химическое строение олигомера-модификатора. Следует отметить, что алкидную смолу с использованием в качестве кислотного компонента АБОК можно применять для получения модифицированной меламиноалкидной смолы. При модификации меламиноформальдегидных олигомеров (МФО) алкидными смолами путем их смешения образуются хорошо совмещаемые композиции, в которых при формировании покрытий горячего отверждения протекает совокупность химических реакций, таких как гомоконденсация меламиноформальдегидных олигомеров, их гете-

роконденсация с алкидными смолами (АС) по концевым аминогруппам МФО с карбоксильными группами (АС), гидроксильных и карбоксильных концевых групп сложного полиэфира, концевых гидроксиметиллольных и гидроксильных групп МФО и АС [1].

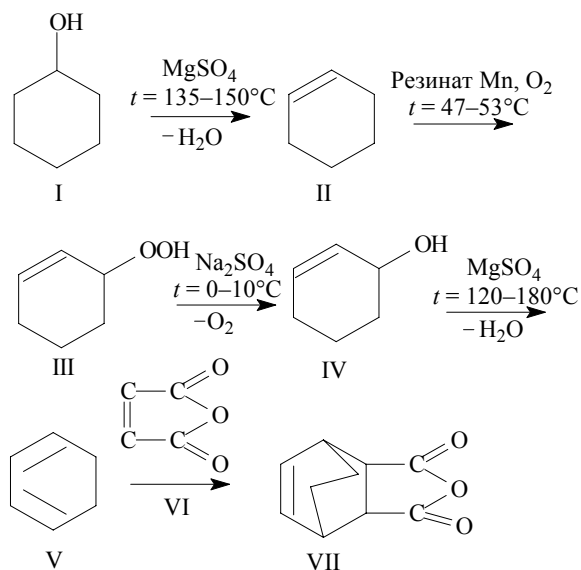
Известно, что степень гомоконденсации МФО определяется реакционной способностью его функциональных групп ($-NH_2$, $-CH_2OH$) и обусловлена типом смолы, присутствием катализаторов, температурой, природой используемых растворителей. Процесс самоотверждения МФО позволяет увеличить твердость покрытий, их устойчивость к действию растворителей, но приводит к снижению ударной прочности и адгезии [1].

Гетерополиконденсация (взаимоотверждение макромолекул олигомеров) обеспечивает получение эластичных, химически- и атмосферостойких покрытий [1, 3]. Таким образом, для получения покрытий с заданным комплексом эксплуатационных свойств композиции пленкообразующих веществ должны быть высоко реакционноспособными. Это обеспечивается достаточно большим содержанием в системе полимеров амино-, гидроксиметиллольных, гидроксильных, карбоксильных групп и высокой непредельностью кислотных остатков растительных масел, особенно наличием в них сопряженных двойных связей. Включение в систему бициклического ангидрида циклогексановой структуры с кратной связью позволит увеличить адгезию формируемого покрытия к субстратам различной природы.

В данной статье представлены результаты исследований по синтезу двухстадийным моноглициридным способом модифицированной маслами алкидной смолы с использованием в

качестве ацилирующего средства в процессе поликонденсации ангидрида бицикло[2,2,2]-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (АБОК) с многоосновными спиртами, получению лаковых покрытий и изучению их эксплуатационных характеристик.

Основная часть. Получение ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты осуществляли пятистадийным синтезом, используя в качестве исходного сырья промышленно-производимый циклогексанол (I) по следующей схеме:



Циклогексен (II) с температурой кипения $82-83^\circ\text{C}$, плотностью $0,811-0,814 \text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,4450-1,4470$ получали дегидратацией промышленно-производимого циклогексанола при $135-150^\circ\text{C}$ в присутствии свежепрокаленного сульфата магния. Для этого использовали реактор с обратным холодильником. Выход циклогексена составлял 60%.

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

Резинат марганца, который использовали в качестве катализатора процесса окисления циклогексена, получали путем взаимодействия щелочного раствора смоляных кислот, содержащихся в канифоли, с раствором хлористого марганца. Навеску канифоли массой 10 г растворяли в 140 мл 1%-ного едкого натра. Полученный раствор смешивали с 42 мл 50%-ного раствора хлористого марганца. Выпадающий

аморфный осадок отмывали от щелочи до нейтральной реакции. Осадок отделяли, высушивали вначале на воздухе при 20°C , а затем при температуре $50-60^\circ\text{C}$.

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

Для синтеза *циклогекса-1,3-диена* (V) проводили реакцию дегидратации циклогекс-2-ен-1-ола. В реактор с обратным холодильником вводили 98 г циклогекс-2-ен-1-ола, $n_D^{20} = 1,4828$, 120 г свежепрокаленного сернокислого магния и нагревали на масляной бане при температуре $120-180^\circ\text{C}$. После перегонки осушенного сульфатом магния продукта выделяли 60 г (73%) циклогекса-1,3-диена с температурой кипения $78,5-79,5^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4746-1,4755$, плотностью $0,8435-0,8440 \text{ г/см}^3$.

Конденсацию *циклогекса-1,3-диена* (V) с малеиновым ангидридом (VI) осуществляли следующим образом: в реактор, снабженный мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, вводили 61,2 г малеинового ангидрида, растворенного в 300 мл свежеперегнанного бензола. Затем медленно, по каплям прибавляли из капельной воронки циклогексадиен (60 мл). Температуру реакционной среды поддерживали при $39-41^\circ\text{C}$. После окончания синтеза раствор охлаждали, образовавшиеся кристаллы ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты (VII) отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси бензол : петролейный эфир (1 : 1) и получали 60 г (58%) АБОК с температурой плавления $147-149^\circ\text{C}$.

Для синтеза алкидной смолы использовали в качестве спиртовых компонентов глицерин и пентаэритрит, а в качестве модифицирующих масел – льняное и подсолнечное.

Условия синтеза алкидной смолы варьировались по температуре стадий процесса, их продолжительности, присутствию или отсутствию катализаторов и контролировались на стадии

переэтерификации по растворимости в этиловом спирте, а на стадии конденсации по кислотному числу, обеспечивающему растворимость синтезируемого олигомера (линейная структура).

Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение синтезируемого алкидного олигомера на основе АБОК зависит, также как и для алкидов на основе фталевого ангидрида, от метода и условий синтеза.

Как правило, при глицеридном методе синтез алкидных смол, независимо от строения кислотного и спиртового компонента (глицерина или пентаэритрита), модифицирующего масла (льняного или подсолнечного), проводятся в две стадии. Первая стадия – переэтерификация (алкоголиз растительных масел) – заключается во взаимодействии полиола (глицерина или пентаэритрита) с растительным маслом, включая следующие превращения (схема алкоголиза масла глицерином, см. ниже).

Варьируя параметры проведения стадии переэтерификации (температура, продолжительность, присутствие катализатора), можно регулировать степень алкоголиза по содержанию гидроксильных групп в отбираемых пробах олигомера, экспериментально определяя гидроксильные числа, молекулярную массу (по вязкости олигомера), и оценивать молекулярно-массовое распределение [1].

Стадию переэтерификации в данной работе проводили в условиях, приближенных к производству, при температуре $(245 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 0,5–2 ч и с применением в качестве катализатора PbO_2 в инертной среде (в токе азота).

Контроль за ходом процесса алкоголиза осуществляли по общепринятой методике по растворимости пробы этерификата в этиловом спирте. Проверку растворимости реакционной смеси начинали осуществлять спустя 15–20 мин после достижения температуры в реакционной среде 240°C . Окончание стадии процесса переэтерификации определяли по достижению полной растворимости пробы реакционной массы в этиловом спирте при соотношении реакцион-

ной массы и этилового спирта не менее 1 : 10 при $18\text{--}20^\circ\text{C}$. Полная растворимость пробы в этаноле является свидетельством окончания процесса переэтерификации. В условиях проведения данных исследований расслоение системы масло : глицерин наблюдалось в течение 25–55 мин в зависимости от температуры проведения переэтерификации и интенсивности перемешивания реакционной смеси. Во время визуального наблюдения за протеканием стадии алкоголиза льняного или подсолнечного масла глицерином установлено, что по истечении указанного времени в анализируемой системе вначале происходит кратковременное помутнение среды в течение 1–2 мин с последующим полным взаимным растворением компонентов смеси в этаноле.

Однако при этом в системе содержатся не только моно-, ди-, триглицериды, но и свободный глицерин [1].

В этой связи вторая стадия синтеза алкидной смолы после добавления в реакционную среду расчетного количества ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты происходит в системе сложного состава, что обуславливает получение сложноэфирных олигомеров с широким молекулярно-массовым распределением. Как показано ранее [1], количественное образование олигомера с более высокой молекулярной массой достигается в реакционной смеси, получаемой из переэтерификата с наибольшим содержанием α -гидроксиметильных групп.

На рисунке (с. 47) приведены результаты исследования процесса поликонденсации переэтерификата льняного масла глицерином с АБОК до $\text{KЧ} = 20$ мг $\text{NaOH}/\text{г}$ в зависимости от времени выдержки переэтерификата при температуре алкоголиза масла.

Экспериментально установлено, что выдержка реакционной смеси переэтерификата свыше 25 мин может привести к гелеобразованию даже при более высоких кислотных числах алкидной смолы.

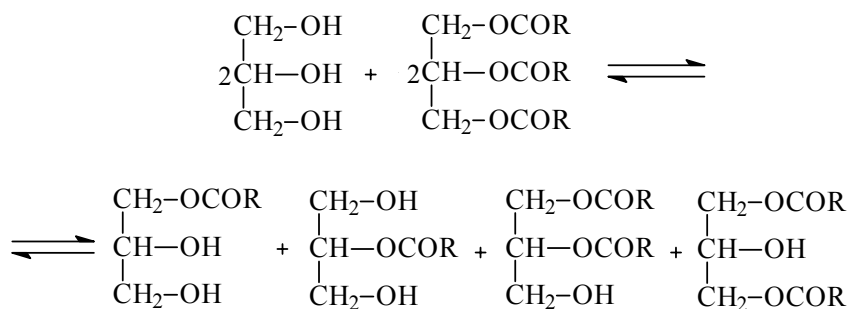
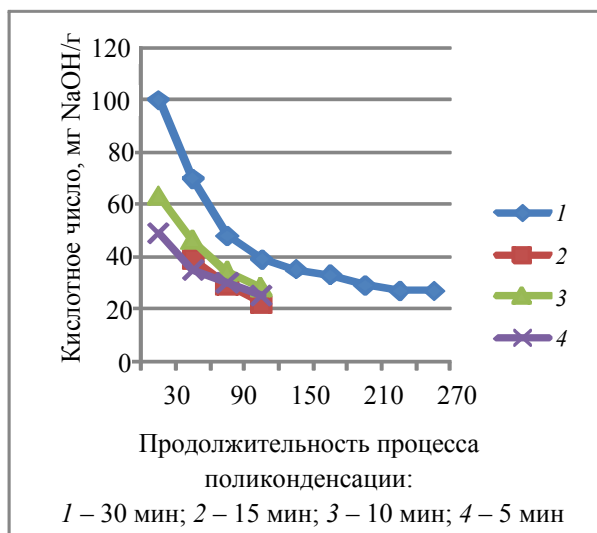


Схема алкоголиза масла глицерином:

R – остатки с нормальной цепью ненасыщенных и насыщенных жирных кислот



Влияние времени выдержки продуктов реакции перэтерификации льняного масла глицерином на изменение кислотного числа и продолжительности второй стадии синтеза алкидного олигомера на основе АБОК до кислотного числа 20 мг NaOH/г

Лаковые покрытия наносили аппликатором из растворов. Отверждение проводили в термощкафу. После отверждения толщина покрытий составляла 20–30 мкм.

Твердость покрытий определяли в соответствии с ГОСТ 5233, эластичность при изгибе – по ГОСТ 6806, адгезию – по ГОСТ 15140, прочность при ударе – по ГОСТ 4765. Кислотное число синтезируемых алкидных олигомеров определяли по методике [4].

В табл. 1 приведен состав и свойства лаковых покрытий. Как видно из табл. 1, твердость лаковых покрытий в зависимости от типа спиртового компонента, степени жирности алкидной смолы на основе ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3 дикарбоновой кислоты составляет 0,21–0,30 отн. ед., что во всех случаях превышает значение данной характеристики для алкидной

смолы на основе фталевого ангидрида, глицерина и льняного масла со степенью жирности 30%. Адгезия для всех образцов алкидных смол на основе АБОК выше по сравнению с образцом 6, в котором кислотный компонент – фталевый ангидрид. Влагостойкость алкидной смолы на основе АБОК составляет 200 ч при 20°C и до 10 ч при 60°C, в то время как этот показатель для глифталевой смолы равен 150 и 3 ч соответственно.

Опыты по термостарению лаковых покрытий при 180°C в воздушной атмосфере в течение 60 ч показали, что в указанных условиях видимых изменений всех покрытий не наблюдается. Прочность при ударе для всех образцов – не менее 80 см при массе груза 1 кг; прочность при изгибе – 1 мм; теплостойкость при 150°C составляет 18 ч.

Светостойкость лаковых покрытий определяли по изменению внешнего вида и показателей твердости и эластичности покрытий до и после УФ-облучения.

Стальные пластинки с нанесенным и высушенным покрытием облучали в камере ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 на расстоянии 30 см при температуре 30°C в течение 120 ч.

Состав алкидных смол и физико-механические показатели лаковых покрытий до и после УФ-облучения приведены в табл. 2. Прочность всех образцов при изгибе до и после облучения в течение 120 ч составляет 1 мм.

В табл. 2 представлены данные о составе алкидных смол и физико-механических показателях лаковых покрытий до и после УФ-облучения. Анализ данных табл. 2 свидетельствует о более высокой устойчивости к УФ-облучению покрытий на основе алкидных смол, синтезированных с использованием ангидрида бициклической дикарбоновой кислоты с кратной связью в шестичленном цикле, по сравнению с устойчивостью покрытий к УФ-облучению на основе промышленно-производимой глифталевой смолы.

Таблица 1

Состав и свойства лаковых покрытий

Номер образца	Состав смолы		Толщина покрытия, мм	Твердость, отн. ед.	Влагостойкость		Адгезия, балл	Появление ржавчины на железной пластине при 20°C в воде, сут
	Спиртовой компонент	Жирность, %			при 20°C, ч	при 60°C, ч		
1	Г	30	0,04	0,30	200 ч без видимых изменений	5,0	0	>60
2	Г	40	0,03	0,29	200 ч без видимых изменений	4,0	0	>60
3	Г	50	0,05	0,25		4,5	0	>60
4	ПЭ	50	0,06	0,29		9,5	0	>50
5	ПЭ	60	0,05	0,21		10	0	>65
6*	Г	30	0,05	0,18		150 ч без видимых изменений	3,0	1

* Синтез алкидной смолы на основе фталевого ангидрида, глицерина и льняного масла.

Таблица 2

Составы алкидных смол и физико-механические показатели лаковых покрытий до и после УФ-облучения

Состав смолы			Физико-механические показатели лаковых покрытий	
Кислотный компонент	Спиртовой компонент	Жирность, %	Твердость до облучения, отн. ед.	Твердость после облучения в течение 20 ч, отн. ед.
АБОК	Г	50	0,25	0,32
АБОК	ПЭ	60	0,21	0,30
АБОК	ПЭ	30	0,24	0,26
Фталевый ангидрид	Г	30	0,18	0,34

Свойства лаковых покрытий от времени выдержки переэтерификата (глицерин – льняное масло – АБОК) и условий отверждения приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, наилучшие механические свойства лаковых покрытий на основе алкидной смолы, синтезированной с использованием АБОК, достигаются при выдержке переэтерификата в реакторе 8–10 мин.

Таким образом, для получения оптимальных свойств покрытий, формируемых из алкидной смолы, синтезируемой с использованием АБОК, необходимо учитывать не только момент исчезновения границы раздела фаз масла и глицерина, но и время выдержки переэтерификата по достижению алкоголиза, качественный и количественный состав продуктов алкоголиза, а также продолжительность процесса поликонденсации переэтерификата с АБОК и характеристики получаемой смолы по кислотному числу

Кроме того, установлено, что химическая модификация алкидной смолы (ГФ, ПФ) заме-

ной фталевого ангидрида на ангидрид бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты позволяет увеличить твердость, прочность, адгезию покрытий, формируемых на стальных субстратах. Для обеспечения заданных свойств формируемых покрытий необходимо строго соблюдать технологические параметры процесса глицеридного метода синтеза алкидного олигомера на основе АБОК как на стадии переэтерификации, с фиксированием выдержки переэтерификата от момента исчезновения разделения фаз масло : глицерин не менее 8–10 мин, так и на стадии поликонденсации, не допуская перехода линейного олигомера в трехмерный сшитый продукт.

Представляло также интерес в данной работе исследовать возможность модификации синтезированного алкидного олигомера нефтеполимерной смолой. Для этого использовали смолу нефтеполимерную лакокрасочную марки Б (ТУ 38.10918–79) с температурой размягчения 91°C и массовой долей нелетучих веществ 99,86%.

Таблица 3

Зависимость свойств лаковых покрытий от времени выдержки переэтерификата (глицерин – льняное масло – АБОК) и условий отверждения

Свойства покрытий, условия отверждения	Время выдержки переэтерификата после наступления растворимости в этаноле, мин				
	5	8	10	15	20
Адгезия, балл					
80°C, 60 мин	0	0	0	0	0
110°C, 20 мин	0	0	0	0	0
135°C, 30 мин	0	0	0	0	0
Прочность при ударе, кгс·см					
80°C, 60 мин	60	90	110	60	40
110°C, 20 мин	45	60	90	55	95
135°C, 30 мин	40	50	70	60	70
Твердость, отн. ед.					
80°C, 60 мин	0,20	0,35	0,25	0,16	0,10
110°C, 20 мин	0,25	0,50	0,30	0,25	0,20
135°C, 30 мин	0,30	0,45	0,35	0,30	0,55

Нефтеполимерные смолы (НПС) – это продукты полимеризации нефтепродуктов, содержащих в основном непредельные ароматические и олефиновые углеводороды. Это термопластичные полимеры с температурой размягчения до 150°C, что позволяет использовать их в качестве самостоятельных пленкообразователей. НПС – дешевые и доступные полимеры, обладающие рядом ценных свойств с высокими кислото-, щелоче- и водостойкостью, хорошей растворимостью в ароматических и нефтяных углеводородах, высших спиртах [1].

Они имеют неограниченную совместимость с растительными маслами и алкидными олигомерами. В этой связи представлялось целесообразным использовать их в качестве модифицирующего пленкообразователя в комплексе с алкидной смолой, синтезированной на основе ангидрида бициклической дикарбоновой кислоты, содержащего кратную связь в цикле, способную в процессе пленкообразования при формировании покрытий горячего отверждения к образованию химических связей с НПС и за счет усиленного структурирования в системе к обеспечению улучшения комплекса эксплуатационных характеристик защитного слоя полимера.

Бинарные смеси НПС и алкидного олигомера готовили при различных соотношениях растворов исходных олигомеров с интервалом 10%, используя при этом раствор НПС в сольвенте с массовой долей летучих веществ 50%. В процессе прогрева образцов изначально прозрачные пленки мутнели. Степень мутности возрастала с увеличением времени прогрева по мере испарения растворителя. Вероятно, это обусловлено изменением фазового состава смеси. При массовой доле олигомеров 50% система гомогенна и прозрачна. В ходе отверждения при испарении растворителя концентрация смеси олигомеров возрастает и система переходит в гетерогенную область. Это позволяет предположить, что исходная бинарная смесь олигомеров ограниченно совместима и с изменением их соотношения происходит фазовое расслоение системы.

Проведенные исследования свойств смеси пленкообразующих веществ позволили установить, что в пределах совместимости НПС и синтезированного олигомера свойства покрытий на основе композиций бинарных систем улучшаются по сравнению с немодифицированными образцами алкидных смол (табл. 4).

Таблица 4

Механические свойства пленок пленкообразователя

Концентрация НПС в смеси пленкообразователя	Прочность пленки при ударе, см	Эластичность пленки при изгибе, мм	Адгезия, балл	Водостойкость через 2 месяца
0	55	1	1	Без изменений
5	60	1	0	Без изменений
10	60	1	0	Без изменений
15	60	1	1	Без изменений
20	60	1	1	Без изменений
25	40	3	1	Пленка слегка мутнеет
50	0	6	2	Пленка мутнеет

Заключение. Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов по синтезу алкидных смол с использованием ангидрида бицикло[2,2,2]окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты можно утверждать, что полная или частичная замена фталевого ангидрида на АБОК при получении алкидных смол различной степени жирности и строения спиртового компонента вполне возможна, тем более что производство АБОК в Беларуси можно осуществить в рамках программы малотоннажной химии ОАО «Азот» (г. Гродно), где производится циклогексанол, являющийся исходным продуктом для синтеза АБОК.

Литература

1. Соломон, Д. Г. Химия органических пленкообразователей / Д. Г. Соломон. – М.: Химия, 1971. – 320 с.
2. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – М.: Химия, 1981. – 446 с.
3. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2005. – 396 с.
4. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – 240 с.

Поступила 20.03.2012

УДК 667.633.2

М. В. Журавлева, аспирант (БГТУ);
Э. Т. Крутько, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Т. А. Жарская, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ОТВЕРЖДЕНИЕ ЭПОКСИДИАНОВЫХ СМОЛ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ АМИННОГО ТИПА

В работе представлены результаты комплексного исследования изменения свойств пленкообразующих композиций на основе эпоксидианового олигомера. Отверждение проводили модифицированным отвердителем. В зависимости от количества модификатора изменяется степень структурирования. Установлено влияние на процесс отверждения эпоксидиановой смолы модифицированным полиамидом температурно-временных условий, соотношения исходных олигомеров, природы растворителя.

The article presents the results of a comprehensive study of changes in the properties of film-forming compositions based on epoxy oligomer. Curing was carried out by a modified hardener. Depending on the amount modifier varies the degree of structuring. The effect on the process of curing epoxy resin modified polyamide time-temperature conditions, the ratio of oligomers, and the nature of the solvent.

Введение. Эпоксидные олигомеры широко применяются в промышленности, в том числе и в виде лакокрасочных материалов. Известно, что в создании существующего огромного ассортимента рецептур лакокрасочных материалов на их основе важнейшую роль играет модификация.

Проведено комплексное исследование изменения свойств пленкообразующих композиций на основе эпоксидианового олигомера Э-41р (ТУ6-10-1316-84), отверждаемого сшивающим агентом отвердителя № 4 – раствора полиамидной смолы. Модификатором отвердителя служил олигомерный полиамин ароматической структуры с системой сопряженных связей – олигоаминофенилен (ОАФ). По мере увеличения содержания модификатора в условиях отверждения покрытия в системе эпоксидного олигомера увеличивается степень структурирования, которая определяется количественным соотношением компонентов композиции, приводя к увеличению адгезии слоя, изменяющейся по кривой с максимумом.

Установлено влияние на процесс отверждения эпоксидиановой смолы модифицированным полиамидом температурно-временных условий, соотношения исходных олигомеров, природы растворителя. Показано определяющее влияние процесса структурообразования в эпоксидно-полиамидо-аминных композициях на свойства сформированных из них покрытий.

Известно также, что одним из эффективных способов модификации пленкообразующих олигомеров является совмещение пленкообразователей с различными функциональными группами. Часто при совмещении разнородных пленкообразователей соответствующий эффект достигается независимо от того, образуют они истинный раствор, механическую смесь или микрогетерогенную систему. В связи с тем что

истинная совместимость полимеров пленкообразователей ограничена, в большинстве случаев модифицированные составы представляют собой микрогетерогенные двухфазные системы [1]. Эпоксидные смолы, в частности диановые, не могут использоваться без специальных реагентов – отвердителей. Исключение составляют только высокомолекулярные фенокисмолы с молекулярной массой 10–150 тыс., а также некоторые модифицированные, например эпоксиэфир и эпоксиалкиды (смола Э-30). Во всех остальных случаях в составе эпоксидных лакокрасочных материалов необходимо использовать отвердители. Это приводит к необходимости разработки двухупаковочных систем.

Несмотря на то что зачастую смеси смолы и отвердителя обладают ограниченной жизнеспособностью, перед разработчиками открываются широкие возможности создания новых материалов с заданными свойствами путем варьирования состава отвердителя. Именно выбор отвердителя является определяющим фактором для обеспечения необходимых технологических и эксплуатационных характеристик лакокрасочных покрытий на основе эпоксидных смол [2].

Следует отметить, что эпоксидные смолы являются одними из важнейших для производства антикоррозионных лакокрасочных материалов. Это объясняется комплексом уникальных свойств данных пленкообразователей:

- низкой вязкостью, особенно в сочетании с активными разбавителями, пластификаторами и отвердителями;
- способностью к отверждению при комнатной температуре, а в присутствии катализаторов – и при пониженных температурах;
- минимальной усадкой в процессе отверждения, что обеспечивает низкий уровень внутренних напряжений в покрытиях на их основе;

– превосходной адгезией эпоксидных покрытий к различным материалам (металлам, бетону, стеклу, камню и др.) в сочетании с комплексом высоких физико-механических свойств;

– хорошими антикоррозионными характеристиками, что обеспечивается содержанием в структуре их молекул эпоксидных, гидроксильных, простых эфирных групп, а также ароматических колец [2].

Однако в ряде случаев к эпоксидным пленкообразователям предъявляются все более высокие требования со стороны потребителей. В этой связи исследования, направленные на улучшение эксплуатационных характеристик покрытий на основе этих материалов, необходимы и актуальны до сих пор.

Настоящая работа является продолжением таких исследований. В ней основное внимание уделено изучению влияния модифицирующего действия олигомерного полиаминного соединения (ОАФ) на процесс отверждения эпоксидиановой смолы марки Э-41р раствором полиамидного отвердителя, модифицированного ОАФ с целью выяснения возможного направленного регулирования межфазной прочности.

Изучено также влияние термостойкого олигомерного полиамин ароматической структуры (ОАФ) на изменение физико-механических свойств смесей компонентов в процессе отверждения и на зависимость свойств отвержденных покрытий от количества введенного модификатора.

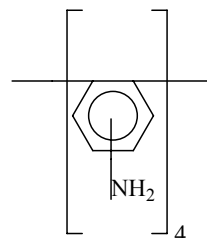
Основная часть. В качестве объекта исследования использовалась промышленно-производимая эпоксидиановая смола Э-41 в растворе (Э-41р) (ТУ-6-10-607-78). Смола представляет собой раствор смолы Э-41 с массовой долей $(66 \pm 2)\%$ в смеси ксилола (ГОСТ 9410–78, ГОСТ 9949–76) с ацетоном (ГОСТ 2768–84) в соотношении 4 : 3 по массе. Смола Э-41р применяется в лакокрасочном производстве для получения материалов, использующихся для формирования покрытий различного назначения. Плотность смолы Э-41р составляет 1,03–1,06 г/см³. Она относится к среднемолекулярным (молекулярная масса 900–2000) смолам. Это продукт сополиконденсации низкомолекулярной смолы Э-40 с дифенилолпропаном.

Структурная формула олигомера приведена ниже.

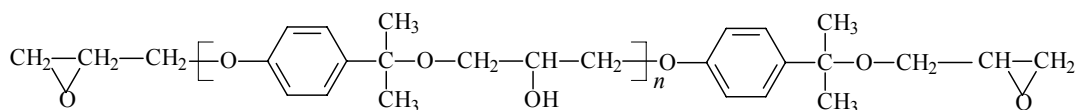
Благодаря высокой реакционной способности эпоксидных и в меньшей степени гидроксильных групп в эпоксидной смоле, в качестве

отвердителя можно использовать мономерные, олигомерные и полимерные соединения различных классов. По механизму полиприсоединения эпоксидные смолы отверждаются первичными и вторичными, ди- и полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, а также фенольно-, мочевино- и меламиноформальдегидными смолами; по механизму ионной полимеризации – третичными аминами, аминофенолами, их солями, кислотами Льюиса и их комплексами с основаниями.

В качестве отвердителя эпоксидиановой смолы Э-41р использовали модифицированный полиамид, растворенный в смеси органических растворителей (модифицированный отвердитель № 4). В качестве модифицирующего компонента отвердителя применяли олигомерный полиамин ароматической структуры с полисопряженной системой химических связей в макромолекулах – олигоаминофенилен (ОАФ) формулы



Синтез ОАФ осуществляли путем конденсации *n*-фенилендиамина в токе азота в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфонокислоты в расплаве следующим образом: в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, капилляром для ввода азота, загружали *n*-аминофенол (*n*АФ) и *n*-толуолсульфонокислоту в количестве 7 мас. % от массы *n*АФ. После достижения температуры 230–240°C реакционную смесь выдерживали в течении 4 ч. Затем реакционную массу охлаждали до 200°C и осторожно прибавляли диметилформамид до получения 50%-ного раствора, который после охлаждения до комнатной температуры осаждали дистиллированной водой. Осадок промывали 10%-ным водным раствором аммиака, дистиллированной водой, сушили и экстрагировали диэтиловым эфиром в аппарате Сокслета для очистки олигоаминофенилена ОАФ от *n*-толуолсульфонокислоты и непрореагировавшего диамина. Полученный продукт по внешнему виду представляет собой порошок черного цвета.



Структурная формула олигомера

Фракционирование параолигоаминофенилена проводили экстракцией очищенного олигомера в аппарате Соклета: вначале фракция 1 (*n*ОАФ-1), затем диметилформамидом – фракция 2 (*n*ОАФ-2), в течение 24–26 ч с последующей отгонкой растворителя на ротационном испарителе. Полученные продукты сушили при комнатной температуре в вакууме.

Определение молекулярной массы олигоаминофенилена осуществляли методом криоскопии, основанном на понижении температуры замерзания растворителя при растворении в нем исследуемого вещества. Этот метод дает хорошо воспроизводимые результаты при изучении олигомеров, молекулярная масса которых не превышает 500, а в целом чувствительность метода ограничивается молекулярной массой 2000–2500 [3].

В качестве растворителей использовали формамид и муравьиную кислоту. Формамид осушали гидридом кальция и перегоняли в вакууме. Муравьиную кислоту марки «ч.д.а» с содержанием основного вещества 99,7% осушали безводным сульфатом меди и перегоняли в вакууме при комнатной температуре. Полученные значения температуры плавления составляли для муравьиной кислоты 8,1°C, а для формамида – 2,5°C.

Определение молекулярной массы олигомера проводили в соответствии с методикой [4].

Определение содержания аминогрупп в олигоаминофенилене проводили методом потенциометрического титрования на лабораторном иономере со стеклянно-каломельной системой электродов.

В качестве растворителя ОАФ использовали смесь ДМФ : метилэтилкетон (1 : 1), титрующим раствором служил 0,1 н. раствор хлорной кислоты HClO_4 в метилэтилкетоне. Осушку и очистку метилэтилкетона от кислых примесей производили встряхиванием с безводным карбонатом калия с последующей перегонкой. Титр раствора HCl устанавливали визуально по бифталату калия в присутствии индикатора кристаллического фиолетового.

Погрешность определения содержания аминогрупп составляла 3%.

Пленкообразующие композиции готовили следующим образом: в состав эпоксидиановой смолы Э-41р вводили отвердитель № 4 (полиамидная смола в растворителе), в котором содержался модификатор ОАФ в количестве 0,1–1,0 мас. % от массы сухого остатка, с последующим перемешиванием массы до однородного состояния. Из полученных лаковых растворов отливали пленки на стальные и стеклянные подложки. Отверждение покрытий проводили путем прогрета пленкообразующих

композиций в термощкафу при температуре 100, 110, 120°C в течение 60–220 мин.

Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140–78 методом решетчатого надреза с обратным ударом. Сущность метода заключается в нанесении на готовое покрытие решетчатых надрезов с помощью прибора «Адгезиметр РН» и визуальной оценке состояния решетки покрытия после ударного воздействия, оказываемого на обратную сторону пластины в месте нанесения решетки с помощью прибора «Удар-Тестер». Метод предназначен для определения адгезии высокоэластичных покрытий.

Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора «Удар-Тестер» в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765–73. Метод определения прочности пленок при ударе основан на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец и реализуется с помощью прибора «Удар-Тестер», который предназначен для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий.

Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства, состоящего из стойки с креплением и набора цилиндров различного диаметра (ISO 1519, ГОСТ 6806–73). Для выполнения определения образец с испытываемым покрытием медленно гнется вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°. На одном из диаметров цилиндров покрытие либо трескается, либо рвется или отслаивается. В этом случае считают, что покрытие имеет эластичность предыдущего диаметра испытательного цилиндра прибора, на котором оно не разрушается. Отсчет ведется в радиусах изгиба в миллиметрах.

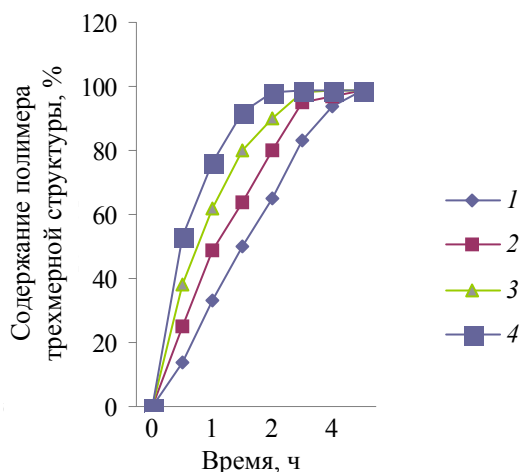
Важной характеристикой лакокрасочных покрытий является твердость. Этот показатель определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Сущность метода заключается в определении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием.

Как показано в работе [5], при изучении реакционной способности ряда олигомерных полиаминов в реакциях образования полиаминоаминокислот, судя по отсутствию перегибов на кривых тепловыделения реакций полиацилирования, в условиях проведения эксперимента преимущественно образуются макромолекулы полиаминоаминокислот линейного строения. Однако в случае их применения в эпоксидиановых олигомерах, где имеются активные концевые эпоксидные и гидроксильные груп-

пы, которые могут реагировать с NH_2 -группами олигоаминофенилена, в полимерном покрытии формируется дополнительно к полиамидному отвердителю с концевыми NH_2 -группами сетчатая структура в процессе отверждения. О расходовании NH_2 -групп в последующих превращениях их судят по результатам ИК-спектроскопических исследований.

ИК-спектры образцов пленок, полученных на стеклянных подложках, снимали на приборе FI-IR (ИК-Фурье-спектрометр фирмы «Thermo Nicolet», США).

Результаты изучения процесса формирования трехмерной структуры в системе эпоксидианового пленкообразователя в присутствии модифицированного олигоаминофениленом полиамидного отвердителя № 4 по изменению содержания в ходе отверждения полимера сетчатого строения, нерастворимого в органических растворителях, представлены на рисунке.



Кинетика отверждения эпоксидиановой смолы Э-41р при различном содержании модификатора ОАФ (мас. %) в композиции с отвердителем № 4 при температуре 100°C:
1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0

Из рисунка видно, что при отверждении ЭД композиции полиамидом, модифицированным 0,1–1,0 мас. % олигоаминофенилена, получение слоя полимерного покрытия с максимально высокой степенью отверждения достигается за 2,5–3 часа, а в случае немодифицированного отвердителя – только за 4 часа при температуре 100°C.

Вероятно, использование в качестве отвердителя эпоксидиановой смолы марки Э-41р, модифицированного олигомерным полиаминофениленом полиамида, позволяет в условиях отверждения покрытий формировать в системе полимера более густо сшитую сетчатую структуру, чем при использовании не модифициро-

ванного отвердителя, степень структурирования которой определяется количественным соотношением компонентов.

В связи с тем что эпоксидные олигомеры могут взаимодействовать с аминогруппами полиамидной смолы (отвердителя) еще на стадии формирования покрытия, они практически не участвуют в образовании адгезионной связи с металлической поверхностью защищаемого изделия. Гидроксильные же группы эпоксидного олигомера образуют гидролитически нестабильные связи покрытия с поверхностью металла. Модифицирующая добавка олигоаминофенилена, содержащего адгезионно-активные функциональные группы $-\text{NH}_2$ и ароматические сопряженные фрагменты молекул олигомера, которые обладают, с одной стороны, высокой адсорбционной активностью по отношению к металлам и их оксидам [6], а с другой, способны к взаимодействию с эпоксидными циклами эпоксидианового олигомера, дополнительно к отвердителю формирует сетчатую структуру. Густота сетки трехмерной структуры покрытия определяется количественным содержанием ингредиентов пленкообразующей композиции при их оптимальном содержании в системе композиции.

Изменение эксплуатационных свойств покрытий, сформированных из полученных эпоксидиановых композиций, отвержденных модифицированным 0,5 мас. % ОАФ полиамидом при 100, 110, 120°C в зависимости от продолжительности воздействия температурного поля, представлено в табл. 1 (с. 54).

Как видно из данных табл. 1, при увеличении температуры отверждения эпоксидиановых смол полиамидным отвердителем № 4, модифицированным 0,5 мас. % ОАФ, наблюдается повышение твердости, адгезионной прочности к стальным субстратам (в случае прогрева покрытий при 100°C в течение 140–160 мин), почти вдвое возрастает прочность покрытия при ударе в условиях отверждения при температуре 100°C в течение 140–200 мин.

В связи с тем что стальные конструкции и устройства эксплуатируются не только внутри помещений, но и во внешней, зачастую агрессивно действующей на поверхность металла среде воды, представлялось целесообразным оценить водостойкость и водопоглощение защитных слоев формируемых покрытий из разработанных пленкообразующих имидосодержащих эпоксидиановых композиций.

В соответствии с увеличением адгезии к стали изменяются и другие характеристики покрытия. Например, водостойкость увеличивается в 2,2 раза, водопоглощение снижается с 0,60 до 0,35%.

Таблица 1

Физико-механические свойства покрытий на основе эпоксидиановой смолы Э-41р, отвержденной полиамидом (отвердитель № 4), модифицированным 0,5 мас. % ОАФ

Условия отверждения		Твердость, %	Адгезия к стали, балл	Прочность при ударе, см, не более
Температура, °С	Продолжительность, мин			
100	60	60	1	9
	80	65	1	10
	100	70	1	9
	120	70	1	9
	140	75	1	18
	160	75	1	18
	180	75	0	18
	200	65	0	10
110	220	60	1	7
	60	70	1	8
	80	75	1	8
	100	80	0	15
	120	85	0	15
	140	85	0	15
	160	85	1	10
	180	70	1	10
120	200	60	1	9
	220	60	2	7
	60	71	1	5
	80	74	1	5
	100	86	0	8
	120	70	0	9
	140	69	2	6
	160	73	2	3
180	70	3	3	
200	69	4	2	
220	65	4	1	

Как видно из данных табл. 2, лучшие результаты по водостойкости, водопоглощающей способности получены для композиции в указанных в таблице количественных соотношениях, существенно превышая этот показатель для известной системы.

Так, водостойкость определяли путем визуальных наблюдений изменения внешнего вида защитного покрытия и появления подпленочной коррозии на стальных субстратах в процес-

се экспозиции стальных пластин с лаковым защитным слоем в водопроводной воде при нормальных условиях и при 100°C (кипячении).

Метод определения влагопоглощения основан на способности лакокрасочных пленок сорбировать воду. Влагопоглощение оценивается количеством воды, сорбированной пленкой при заданной температуре, и выражается в процентах или массой сорбированной воды, отнесенной к единице массы пленки.

Таблица 2

Водостойкость и водопоглощение полученных покрытий

Параметр	Показатель			Известная композиция
	Содержание ОАФ в составе отвердителя, мас. % на сухой остаток			
	0,1	0,5	1,0	
Водостойкость при 100 °С, ч	20	21	39,75	18,3
Водопоглощение при достижении равновесия, %	0,4	0,55	0,35	0,6

Водопоглощение определяли путем оценки сорбционной способности лакового покрытия по отношению к воде. Для этого образцы неадгезированных (снятых с подложек) пленок после взвешивания помещали в водную среду и выдерживали там длительное время (до постоянства массы), после чего по разности масс навесок образцов пленки, предельно сорбировавшей воду и исходной, определяли количество связанной воды, выражая ее в процентах по отношению к единице массы пленки эпоксидианового композита.

Развитие сетчатой структуры в присутствии полиамидокислоты ускоряется благодаря тому, что ПАК дополнительно привносит в систему эпоксид – полиамин дополнительно карбоксильные и амидные активные центры, способствующие не только более эффективным химическим взаимодействиям, но и автокатализу целого ряда протекающих в системе конкурирующих реакций благодаря подвижным протонам карбоксиамидных фрагментов ПАК и отвердителя. Кроме того, в молекулах ПАК исключены реакции: имидизации, деструкции, гидролиза, декарбоксилирования, протекающие под действием температурно-временных полей и выделяющейся циклизационной воды в процессе высокотемпературной обработки защитных слоев при формировании покрытий [4]. Эти превращения генерируют еще большее количество функциональных групп, способствующих структурообразованию в покрытии и увеличению адгезионного сцепления с субстратом.

В результате эти процессы обуславливают более эффективное структурирование в системе разработанной олигомерной композиции, формирование более плотной густо сшитой сетчатой структуры покрытия, приводя к улучшению его адгезионных характеристик. Очевидно, использование модификатора для отвердителя – эпоксидной композиции позволяет в условиях отверждения формировать в защитном слое сетчатую структуру, степень структурирования которой определяется количественным соотношением компонентов в композиции.

Заключение. Создание композиционных материалов с заданным комплексом физико-механических свойств является в настоящее время одним из важнейших направлений разработки и производства композиционных материалов. Целью настоящей работы являлось соз-

дание композиционных материалов на основе эпоксидиановых смол. Оценка качества лакокрасочных материалов имеет большое значение при их производстве и применении.

Таким образом, проводя отверждение эпоксидиановой смолы отвердителем № 4 (полиамидная смола в растворе), модифицированным олигоаминофениленом, можно не только ускорить процесс отверждения покрытий на основе этих олигомеров, но и значительно улучшить защитные и адгезионные свойства покрытий на металлических поверхностях.

Использование предлагаемой композиции на предприятиях судостроительной промышленности, а также в аэрокосмической технике позволит увеличить долговечность получаемых покрытий, а следовательно, и продолжительность эксплуатации изделий и устройств, повышая тем самым их конкурентоспособность.

На основании проведенного исследования синтезированы новые пленкообразующие имидо-содержащие композиции с улучшенными адгезионными свойствами, повышенной твердостью, ударопрочностью, влаго- и водостойкостью.

Литература

1. Паушкин, О. Ю. Синтез и изучение свойств *n*-олигоаминофенилена / О. Ю. Паушкин, О. Ю. Омаров, В. Н. Левашева // Докл. АНБССР. – 1972. – Т. 15, № 2. – С.132–134.
2. Еселев, А. Д. Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов / А. Д. Еселев, В. А. Бобылев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 10. – С. 17–25.
3. Лосев, И. П. Практикум по химии высокополимерных соединений / И. П. Лосев, О. Я. Федотова. – М.: Госхимиздательство, 1962. – С. 32–36.
4. Мищенко, К. П. Практические работы по органической химии / К. П. Мищенко, А. А. Равдель. – М.: Химия, 1967. – С. 79–86.
5. Крешков, А. П. Кислотно-основное титрование в неводных растворах / А. П. Крешков, Н. А. Казарян, Л. Н. Быкова. – Л.: Химия, 1967. – С. 79–86.
6. Шигорин, В. Г. Эпоксидные смолы и отвердители / В. Г. Шигорин // Лакокрасочные материалы. – 1986. – № 3. – С. 31–33.

Поступила 20.03.2012

УДК 678.4.04

К. В. Вишнеvский, аспирант (БГТУ);**Ж. С. Шашок**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ДОБАВКИ
В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ
НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Исследовано влияние углеродного наноматериала (УНМ), полученного в плазме высоковольтного разряда, на свойства эластомерных композиций. Проведены испытания по определению условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, износостойкости, усталостной выносливости и стойкости к тепловому старению и набуханию в агрессивных средах высоконаполненных резин на основе каучуков общего и специального назначения. Методом равновесного набухания определены параметры вулканизационной сетки исследуемых образцов. Показано, что введение УНМ позволяет существенно повысить эксплуатационные характеристики резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

The effect of carbon nanomaterial (CNM) obtained in high-voltage discharge plasma on the properties of elastomeric compounds is investigated. The tests to determine the tensile strength, stretching strain, abrasive resistance, hardness, fatigue endurance and resistance to heat ageing and swelling in aggressive medium of highly filled rubbers based on rubbers of general and special purpose is conducted. By equilibrium swelling method the parameters of vulcanization network of the samples is defined. It is shown that introduction CNM permits to increase performance characteristics of elastomers based on butadiene-acrylonitrile rubber.

Введение. В настоящее время в целях создания высокоэффективных композиционных материалов интенсивно разрабатывается направление по получению, изучению свойств и применению разнообразных высокодисперсных материалов.

Под наноматериалами понимают частицы размером 1–100 нм. Высокая реакционная способность подобных материалов обусловлена большой удельной поверхностью. При малых размерах частиц существенный вклад в их физико-химические свойства вносят поверхностные атомы, количество которых в этих условиях значительно увеличивается.

Методы получения наноматериалов заключаются в реализации переходов «газ – жидкость – твердое», «жидкость – твердое» или «газ – твердое» в сильно неравновесных условиях. Это в конечном итоге приводит к тому, что материалы, состоящие из высокодисперсных частиц, характеризуются сочетанием необычных свойств и существенно отличаются от свойств тех же материалов в массивном состоянии [1–5].

Наиболее активно развиваются несколько направлений в области исследования новых видов материалов на основе углерода и их применения при разработке новых композиционных материалов. Наибольший интерес вызывают такие его морфологические состояния, как алмазные пленки, осаждаемые из газовой фазы, ультрадисперсные частицы, а также нанотрубки и фуллерены.

Целью данной работы являлось определение влияния углеродных наноматериалов (УНМ) на

технические свойства наполненных резин на основе каучуков общего и специального назначения.

Основная часть. Исследовались наполненные резины, рецептуры которых построены на основе как каучуков общего назначения (синтетические изопрееновый каучук СКИ-3, маслонеполненный бутадиен-стирольный каучук СК(М)С-30 АРКМ-15, стереорегулярный бутадиеновый СКД), так и каучуков специального назначения (бутадиен-нитрильный каучук, отличающихся содержанием связанного акрилонитрила). Углеродные наноматериалы вводились в рецептуры резиновых смесей в дозировках от 0,05 до 0,20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве объектов сравнения использовались образцы, не содержащие нанодобавку. Шифры исследуемых резин представлены в табл. 1.

Исходный наноматериал был получен в плазме высоковольтного разряда, после комплексной обработки кислотами и отжигом углеродный наноматериал с помощью ультразвука был разделен на фракции. В качестве добавки использовалась фракция, состоящая в основном из углеродных нанотрубок с небольшими примесями волокон и частиц графита. Углеродный наноматериал был синтезирован в экспериментальной установке, созданной на базе лаборатории физики и химии горения Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, сотрудниками лаборатории также было проведено разделение УНМ на фракции.

Таблица 1

Шифры исследуемых резин

Шифр смеси	Дозировка УНМ, мас. ч.	Применяемые каучуки	Содержание каучука, мас. ч.	Наименование наполнителя	Содержание наполнителя мас. ч.
A1	0	СКИ-3	50	Технический углерод N-650	65
A2	0,05	СКД	30		
A3	0,1	СК(М)С-30	20		
A4	0,15	АРКМ-15			
A5	0,2				
B1	0	СКИ-3	73	Технический углерод N-330	53
B2	0,05	СК(М)С-30	27		
B3	0,1	АРКМ-15			
B4	0,15				
B5	0,2				
V1	0	СКИ-3	75	Технический углерод П-803 П-234 Мел	15
V2	0,05	СКД	25		15
V3	0,1				10
V4	0,15				
V5	0,2				
Г1	0	БНКС-18А	100	Технический углерод П-803	129
Г2	0,05				
Г3	0,1				
Г4	0,15				
Г5	0,2				
Д1	0	БНКС-28АМ	100	Технический углерод П-803 П-234	95
Д2	0,05				30
Д3	0,1				
Д4	0,15				
Д5	0,2				
Е1	0	БНКС-40АМ	100	Технический углерод П-803	100
Е2	0,05				
Е3	0,1				
Е4	0,15				
Е5	0,2				

Физико-механические характеристики – условную прочность при растяжении σ_p и относительное удлинение при разрыве ϵ_p – определяли в соответствии с ГОСТ 269–66. В соответствии с ГОСТ 9.024–74 (старение резин проводили в течении 72 ч, температура испытания образцов на основе каучуков общего назначения составляла 100°C, а на основе бутадиен-нитрильных каучуков – 125°C) и ГОСТ 9.030–74 проводили испытания по определению стойкости резин к тепловому старению и действию агрессивных сред. Исследование износостойкости резин проводили в соответствии с ГОСТ 426–77. Для определения концентрации поперечных связей использовали метод равновесного набухания [6, с. 505], с помощью которого, были рассчитаны параметры: ν – плотность поперечного сшивания и M_c – средняя молекулярная масса

отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями.

Обсуждение результатов. Применение резины в качестве конструкционного материала обусловлено прежде всего ее уникальной способностью деформироваться на сотни процентов без разрушения под действием небольших механических нагрузок, изменять форму при механическом нагружении, сохраняя постоянный объем, восстанавливать исходную форму после удаления нагрузки, поглощать в процессе деформирования и рассеивать при последующем восстановлении механическую энергию.

Изучение механических свойств резин основано на рассмотрении их физической и химической структуры, природы высокоэластической деформации и релаксационных процессов. В большинстве случаев теоретические представления позволяют объяснить особенности механического поведения конкретных резин, но не могут служить достаточной основой для создания резин с заданными механическими свойствами [7]. Это связано с тем, что они являются композициями сложного состава и взаимодействие отдельных компонентов может происходить на молекулярном и надмолекулярном уровнях. Поэтому для определения влияния углеродного наноматериала на свойства резин нами были проведены исследования по установлению зависимости физико-механических свойств резин от типа каучука и дозировки углеродной нанодобавки. Полученные данные представлены в табл. 2.

Исследование физико-механических свойств вулканизатов выявило, что введение углеродных наноматериалов не оказывает значительного влияния на прочностные свойства резин: условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Возможно, это связано с высоким содержанием наполнителей, в том числе активных марок технического углерода. Можно отметить небольшое снижение условной прочности при растяжении у резин на основе комбинации СКИ-3 и СКД. При этом наилучшим комплексом свойств обладают резины на основе полярного БНКС-40АМ, у которых введение УНМ приводит к некоторому увеличению как эластических, так и прочностных свойств резин.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что углеродные наноматериалы в составе резин, в целом, способствуют увеличению их термостабильности. Наибольшей эффективности от введения в эластомерные композиции углеродных наноматериалов удалось достичь при использовании резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука с содержанием акрилонитрила 17–23 мас. %. Следует отметить, что

под действием температуры в резинах, содержащих УНМ, наблюдается меньшее снижение относительного удлинения при разрыве.

Таблица 2
Физико-механические показатели
и их изменение после проведения термического
старения исследуемых резин

Шифр резины	Относительное удлинение при разрыве, %	Условная прочность при растяжении, МПа	Изменение относительного удлинения при разрыве, %	Изменение условной прочности при растяжении, %
A1	700	15,0	-38,7	-45,7
A2	730	14,3	-38,0	-41,2
A3	760	14,6	-36,5	-40,6
A4	750	14,4	-33,4	-42,6
A5	740	13,9	-36,0	-43,0
B1	610	18,9	-25,6	-33,9
B2	600	18,5	-26,5	-31,5
B3	600	18,2	-25,9	-29,6
B4	610	18,3	-25,0	-30,1
B5	620	18,1	-25,8	-30,4
V1	640	22,2	-55,1	-62,2
V2	660	20,7	-55,2	-52,7
V3	660	21,5	-55,6	-54,9
V4	620	19,8	-54,1	-59,1
V5	590	18,1	-53,7	-61,4
G1	220	11,5	-50,0	20,1
G2	210	11,5	-47,0	25,0
G3	210	11,6	-42,3	28,0
G4	210	11,3	-43,2	27,4
G5	200	11,1	-44,0	26,8
D1	260	13,1	-43,0	-11,9
D2	280	12,5	-37,2	-9,7
D3	240	12,7	-38,7	-4,1
D4	250	12,4	-39,3	-4,7
D5	240	12,2	-39,9	-5,0
E1	240	9,9	-49,8	32,0
E2	290	9,7	-45,7	35,0
E3	280	9,8	-44,0	40,2
E4	290	10,0	-43,6	40,6
E5	280	10,3	-43,2	41,0

Возможно, это связано с тем, что функциональные группы на поверхности углеродного наноматериала в процессе изготовления резиновых смесей могут взаимодействовать с макромолекулами каучука и поверхностью технического углерода, увеличивая тем самым вклад химических связей во взаимодействие системы техуглерод – эластомерная матрица [8]. При анализе технических свойств вулканизатов необходимо принимать во внимание условия эксплуатации и назначения резин. Так, резины на основе комбинации трех синтетических каучу-

ков и изопренового с бутадиен-стирольным каучуком (шифры «А» и «Б») являются шинными и предназначены для изготовления деталей боковины и протектора соответственно. Резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, а также комбинации СКИ-3 и СКД используются при производстве резинотехнических изделий различного назначения, которые должны обладать достаточной масло-, бензо- и атмосферостойкостью. Исходя из условий эксплуатации, интерес представляли испытания по определению стойкости резин к действию агрессивных сред и износостойкости резин, а для шинных резин, предназначенных для деталей боковин, важным показателем является усталостная выносливость.

Данные по износостойкости исследуемых резин приведены на рис. 1.

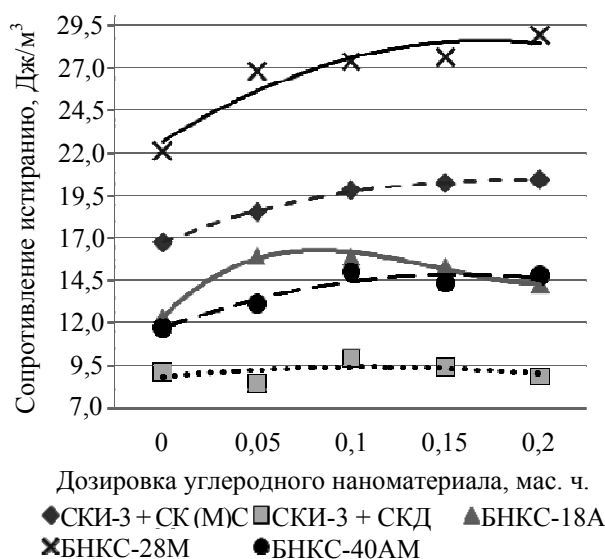


Рис. 1. Износостойкость исследуемых резин

Из результатов, представленных на рисунке, видно, что введение углеродного наноматериала приводит к увеличению сопротивления истиранию у исследуемых резин. Однако характер влияния на данный показатель зависит от эластомерной матрицы. При использовании полярных каучуков увеличение показателя достигает 25–30%, несколько меньшие результаты достигаются на каучуках общего назначения. Так, применение УНМ в резинах на основе комбинаций натурального и изопренового каучуков со стереорегулярным бутадиеновым каучуком позволило увеличить их износостойкость на 22 и 16% соответственно. Образцы резины в условиях испытания были подвержены абразивному и износу «скатыванием» [7]. Повышение износостойкости в данном случае, возможно, связано с участием УНМ в процессе вулканизации с образованием

более прочных связей, что прослеживается по увеличению твердости по Шору А (примерно на 5 усл. ед. Шор А с повышением дозировки углеродных нанотрубок). Увеличение твердости резин при рассматриваемых типах износа способствует его уменьшению [7], поскольку происходит переход от износа «скатыванием» к абразивному.

Резины, на основе комбинации синтетических полиизопренового, стереорегулярного бутадиенового и бутадиен-стирольного каучуков (шифр «А»), предназначенные для боковин покрышек, должны иметь высокую стойкость к знакопеременным нагрузкам, эти свойства характеризуются усталостной выносливостью и усталостной прочностью. В условиях постоянной амплитуды деформаций образцы резин, содержащие наноматериал в дозировках 0,10–0,15 мас. ч., обладают большей стойкостью к усталостным нагрузкам (рис. 2), что, по видимому, связано как с увеличением эластичности эластомерных композиций, так и с тем, что углеродные нанотрубки в некоторой степени препятствуют образованию локальных перегревов и перенапряжений в полимерной сетке [8].

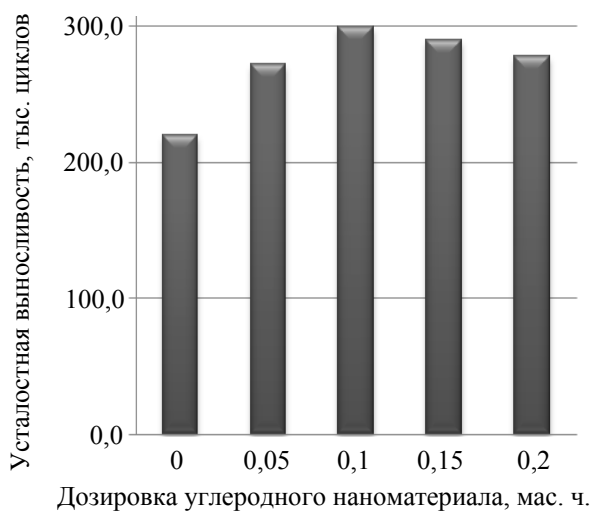


Рис. 2. Усталостная выносливость шинных резин шифра «А»

Исследования резин на основе бутадиен-нитрильного каучука с содержанием акрилонитрила в пределах 17–23 мас. % (шифр «Г»), предназначенных для производства резинотехнических изделий, показали, что введение нанодобавок в дозировках от 0,05 до 0,20 мас. ч. приводит к некоторому увеличению стойкости вулканизатов к действию углеводородных сред (рис. 3).

Увеличение стойкости испытуемых резин к действию углеводородной среды, возможно, связано с тем, что нанодобавка, участвуя в процессе вулканизации, способствует увеличению

плотности поперечной сшивки [9], что препятствует проникновению молекул среды в структуру эластомерных композиций. Об этом также свидетельствуют данные (табл. 3), полученные по результатам проведения равновесного набухания образцов резин (шифр «Г») и рассчитанные по уравнению Флори – Ренера [10]:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_{r0} + \chi \cdot V_{r0}^2 + \ln(1 - V_{r0})}{\rho_k \cdot V_0 \cdot (V_{r0}^{1/3} - 0,5 \cdot V_{r0})}$$

где V_{r0} – объемная доля каучука в набухшем наполненном вулканизате; χ – константа Хаггинса, характеризующая взаимодействие полимер – растворитель; ρ_k – плотность каучука, кг/м³; V_0 – молярный объем растворителя, м³/моль.

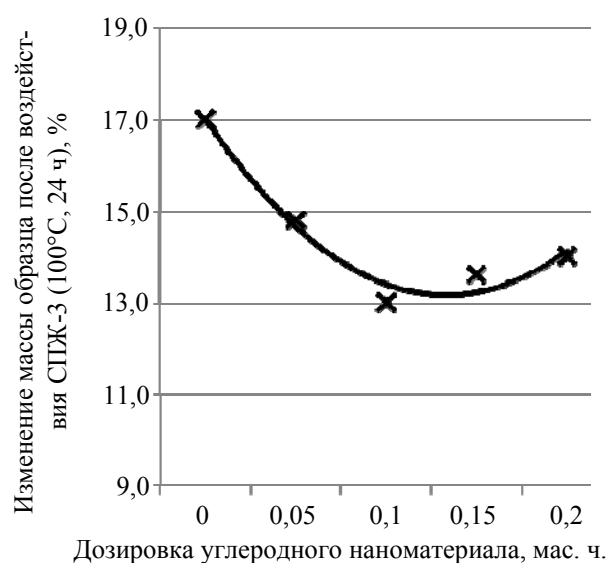


Рис. 3. Стойкость к действию углеводородных сред резин шифра «Г»

Таблица 3

Характеристики вулканизационной сетки образцов резин шифра «Г»

Шифр резины	$\nu \cdot 10^4$, моль/см ³	M_c , г/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ⁻³
Г1	1,22	7750	7,34
Г2	1,44	6570	8,66
Г3	1,57	6050	9,44
Г4	1,48	6410	8,88
Г5	1,37	6890	8,26

Примечание: ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³; M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между двумя поперечными связями, г/моль; n – концентрация поперечных связей, см⁻³.

Как видно из представленных в табл. 3 данных, введение углеродного наноматериала приводит к повышению значений плотности поперечного сшивания вулканизатов на основе

БНКС-18А в 1,3 раза. Увеличение плотности пространственной сетки связано, видимо, с более полным протеканием реакции вулканизации, которое является следствием взаимодействия частиц УНМ с вулканизирующей системой эластомерных композиций.

Заключение. Введение углеродных наноматериалов в рецептуры на основе каучуков общего назначения необходимо проводить с учетом рецептуры, природы полимера и эксплуатационных характеристик. В данном случае, как показали исследования, наблюдается повышение определенных свойств резин. Таким образом, создание новых эластомерных композиций с использованием УНМ в качестве модифицирующей добавки наиболее целесообразно на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Вулканизаты такого состава характеризуются большими износостойкостью, стойкостью к тепловому старению и действию жидких агрессивных сред.

Литература

1. Морохов, И. Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, В. Н. Лаповок. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
2. Физико-химия ультрадисперсных систем / под ред. И. Д. Морохова. – М.: Наука, 1987. – 342 с.
3. Тананаев, И. В. Успехи физико-химии энергонасыщенных сред / И. В. Тананаев, В. Б. Федоров, Е. Г. Калашников // Успехи химии. – 1987. – Т. 56, вып. 2. – С. 93–215.

4. Сакович, Г. В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства / Г. В. Сакович, В. Ф. Комаров, Е. А. Петров // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 3. – С. 3–18.

5. Сакович, Г. В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 2. Применение и производство / Г. В. Сакович, В. Ф. Комаров, Е. А. Петров // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 4. – С. 8–23.

6. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.

7. Федюкин, Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.

8. Гончаров, В. М. О возможности применения нанодисперсных наполнителей различной природы в эластомерных композициях / В. М. Гончаров, Д. В. Ершов // Каучук и резина. – 2007. – № 1. – С. 16–19.

9. Петров, Е. А. Модификация свойств резин ультрадисперсным алмазосодержащим материалом / Е. А. Петров, В. М. Зеленков // V Всесоюзное совещание по детонации: сб. докладов, Красноярск, 5–12 авг. 1991 г.: в 2 т. – Черноголовка: Имтех, 1991. – Т. 2. – С. 219–224.

10. Щербина, Е. И. Структура и свойства резин / Е. И. Щербина, Р. М. Долинская. – Минск: БГТУ, 2004. – 135 с.

Поступила 20.03.2012

УДК 678.4.028

О. В. Карманова, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
В. И. Молчанов, кандидат химических наук, доцент (ВГУИТ);
Ж. С. Шашок, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ

Показан новый подход к описанию кинетики вулканизации, который позволяет провести корректировку предложенной ранее формальной кинетической схемы вулканизации, применить математическую модель к кинетическим кривым любой формы и на базе экономного лабораторного эксперимента аналитически оценить кинетику изотермической вулканизации. Методика изучения кинетики вулканизации основывается на том, что отдельные стадии процесса вулканизации значительно различаются по скорости. Для определения констант скорости отдельных стадий реометрическая кривая была разделена на несколько областей. Это позволило ограничиться для описания вулканизации исследованных резин определенным набором достаточно простых сопряженных реакций первого и второго порядка. Разработано программное обеспечение для решения прямой и обратной задач кинетики изотермической вулканизации.

A new approach to the description of the kinetics of curing was proposed. This allowed for a formal adjustment of the previously proposed kinetic scheme of vulcanization, to apply a mathematical model for the kinetic curves of any shape and analytically evaluate the kinetics of isothermal cure on the basis of economical laboratory experiment. The individual stages of the vulcanization process significantly differ in speed. To determine the rate constants for individual stages of rheometric curve in some areas has been divided. To describe the vulcanization using a specific set of ordinary coupled reactions of the first and second order. Software for solving direct and inverse problems of the kinetics of isothermal cure has been developed.

Введение. Вулканизация каучука, являющаяся сложным химическим процессом с большим количеством реагентов, характеризуется определенными закономерностями протекания, или кинетикой, и заключается в образовании единой пространственной сетки из макромолекул каучука. В процессе вулканизации формируются свойства резин, изменение которых с продолжительностью вулканизации неодинаковы, т. е. кинетические кривые не совпадают между собой: по одним свойствам они проходят через максимум, по другим – через минимум; в большинстве случаев кинетические кривые «свойство – продолжительность процесса» характеризуются начальным (индукционным) периодом, последующим периодом преобладающего структурирования, плато вулканизации (в котором сохраняются для данных температурных условий уровни свойств) и заключительным периодом преобладающей реверсии (деструкции, распада узлов и разрыва цепей пространственной сетки). Существующие расчетные аналитические и инженерные методы описания кинетики вулканизации применимы, в основном, к частным видам кинетических кривых.

Основная часть. Процесс вулканизации начинается с формирования супрамолекулярного комплекса ускорителя вулканизации и активаторов, который взаимодействует с молекулой серы S_8 с образованием сульфурлирующего агента вулканизации. Сульфурлирующий агент

является полисульфидом с цепочкой атомов серы от 2 до 20. Активированный сульфурлирующий агент подвергается распаду и в ходе реакции с аллильным атомом углерода образует полисульфид, ограниченный с одного конца молекулой каучука и с другого фрагментом молекулы ускорителя вулканизации. При распаде образуется пертильный радикал, вступающий в реакцию с аллильным атомом углерода другой молекулы каучука, формируя поперечную химическую связь. Полисульфидные связи могут в дальнейшем подвергаться реакциям распада, приводящим к уменьшению их сульфидности или полному разрушению.

В производственных рецептурах широко применяются комбинации активаторов и ускорителей серной вулканизации, и в большинстве случаев взаимная активация компонентов увеличивает число сопряженных химических реакций, приводящих к сшиванию макромолекул, что неизбежно отражается на скорости вулканизации, склонности к подвулканизации и реверсии свойств резин.

При традиционном математическом моделировании физико-химических процессов вулканизации могут возникнуть определенные трудности согласования постулированного кинетического механизма с экспериментальными данными. Во-первых, механизм реакции включает много стадий. Во-вторых, уравнения для описания кинетики отдельных стадий нелинейны вследствие бинарных реакций и экспоненци-

альной зависимости скорости от температуры. Традиционные методы, используемые для нахождения коэффициентов в случае жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений, будут неустойчивыми, что потребует создания дополнительных алгоритмов для их стабилизации или применения Байесовских процедур. В силу названных причин актуально создание более простых математических моделей, позволяющих адекватно описывать сложные физико-химические реакции вулканизации.

При феноменологическом анализе кинетики вулканизации смесей очевидно протекание процесса по сложному механизму. При температуре 443 К кинетическая кривая вулканизации, построенная по результатам реометрических испытаний, имеет максимум, но ассиметричный характер кривой не может быть интерпретирован уравнениями реакций первого или второго порядка, протекающими последовательно. Дробный порядок реакции реверсии, определенный методами формальной кинетики, предполагает параллельное протекание нескольких реакций, в которых задействованы различные активные центры макромолекул. В предлагаемой нами кинетической модели на заключительном этапе, кроме реакции распада полисульфидных поперечных связей, протекающей с образованием продуктов модификации каучука серой, добавлены параллельно протекающие реакции сшивания макромолекул эластомера лабильными полисульфидными и стабильными моноссульфидными поперечными связями. Серная вулканизация диеновых каучуков, включая стадию реверсии, была ранее формально описана системой кинетических уравнений [1].

По полученным в ходе реометрических испытаний данным можно рассчитать несколько альтернативных вариантов модели, но традиционные методики анализа процессов во временной области не позволяют четко разделять процессы с синергическим взаимодействием.

Для решения этой проблемы потребовалось независимым методом установить число формальных механизмов реакций, ответственных за структурирование эластомерной композиции. Были разработаны методика и программное обеспечение для разделения и анализа параллельных процессов образования поперечных связей на основе представления процесса в частотной области, в которой кинетические кривые достаточно просто линейризуются и могут быть интерпретированы. Для дальнейшего анализа необходимо сформулировать предположения о наборе компонент, участвующих в реакции, о типе кинетического закона для каждого из процессов. Данный подход позволяет ограничиться для описания вулканизации ис-

следованных резин определенным набором достаточно простых сопряженных реакций первого и второго порядка.

Разработка методики изучения кинетики реакции вулканизации многокомпонентных эластомерных композиций основывается на том, что отдельные стадии процесса вулканизации значительно различаются по скорости. Наряду с медленно протекающими стадиями образования действительного агента вулканизации имеют место чрезвычайно быстрые стадии, протекающие преимущественно по радикальному механизму. В подобных случаях для решения уравнений химической кинетики обычно используются условия квазиравновесия быстрых стадий.

Для определения констант скорости отдельных стадий реометрическая кривая была разделена на несколько областей: в первой области реакции между ускорителем, активатором и серой приводят к образованию активного сульфидирующего комплекса, являющегося действительным агентом вулканизации (ДАВ), во второй – ДАВ приводит к формированию поперечных связей между молекулами каучука, в третьей области преобладают реакции деградации вулканизационной сетки.

В каждой из выбранных областей методами формальной кинетики определялись константы отдельных стадий и скорость образования узлов вулканизационной сетки. В первой области методом Корана [1] определили константы k_1 , k_2 и отношение k_4/k_3 . Эффективное значение константы k_3' нами получено путем численного решения уравнения во второй области в интервале от $t = \tau_{dis}$, соответствующего полному расходу ДАВ, до времени достижения степени вулканизации, равной 95% (τ_{95}):

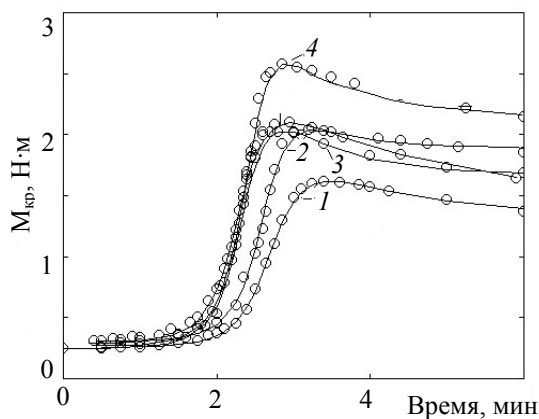
$$C_{Vu} = \frac{C_B}{C_B + 1} \cdot \frac{k_3' \cdot e^{k_2(t-\tau_{dis})} - k_2 \cdot e^{k_3'(t-\tau_{dis})}}{k_2 - k_3'} - \left(1 - \frac{C_B}{C_B + 1}\right) \cdot e^{k_3'(t-\tau_{dis})},$$

где C_{Vu} – концентрация узлов вулканизационной сетки относительно максимальной плотности поперечного сшивания; C_B – относительная концентрация пертильных подвесок; k_3' – эффективная оценка констант k_3 и k_5 . На стадии реверсии вулканизации по известной методике определяется константа распада узлов k_6 .

На основании оригинальных алгоритмов, прошедших тестирование на экспериментальных и имитированных данных, полученных на основе известной модели с добавлением случайной ошибки для решения прямой и обратной задач кинетики изотермической вулканизации, разработан проблемно-ориентированный

программный продукт на языке C++. Решение обратной кинетической задачи реализовано в виде алгоритма безградиентного поиска с учетом априорной информации, полученной решением вышеуказанных уравнений. Варианты этой программы позволяют рассчитывать энергии активации отдельных стадий процесса.

Для примера на рисунке приведены данные исследования кинетики вулканизации синтетического полиизопрена серой в присутствии сульфенамида Ц, стеарина и цинковых белил. Дозировки ускорителей, серы и стеариновой кислоты варьировали в соответствии с планом эксперимента – симплекса в трехмерном пространстве, который является частью композиционного трехуровневого плана второго порядка. Содержание ускорителя, серы и стеарина в центре плана – 1,26; 2,10; 1,41 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука или 6,9; 3,4; 3,5 ммоль на 1 моль двойных связей, соответственно.



Кинетика вулканизации при 190°C резиновых смесей на основе СКИ-3 с различным содержанием вулканизирующей группы, мас. ч., соответственно сера + сульфенамид Ц:
 0 – 2,1 + 1,26; 1 – 1,5 + 0,89; 2 – 3,0 + 0,89;
 3 – 1,5 + 1,78; 4 – 3,0 + 1,78;
 ○ – экспериментальные данные,
 — — расчетные данные

Сравнение экспериментальных и расчетных значений (рисунок) показало хорошую сходимость результатов. Поскольку с понижением температуры наблюдается изменение формы реометрической кривой в сторону увеличения плато вулканизации, то возможна температура, при которой реверсия практически не обнаруживается. Исключая из рассмотрения некоторые константы, которые в этом случае

приравняются к нулю, и упрощая модель исключением стехиометрических коэффициентов, можно получить граничные стационарные состояния. В трех случаях: $k_5 = 0$ (отсутствие полисульфидных связей в вулканизате); $k_6 = 0$ (необратимость образования полисульфидных связей в вулканизате) и $k_7 = 0$, $\alpha = \gamma = 1$ (отсутствии образования внутри молекулярно связанной серы) – решение системы кинетических уравнений описывает вулкаметрическую кривую с очень широким плато вулканизации без реверсии. Условие $k_7 = 0$, $\alpha > \gamma = 1$ описывает вулкаметрическую кривую без максимума с монотонно растущим модулем. В общем случае, при $k_i > 0$, возможны все три основные формы вулкаметрических кривых. Форма кривой зависит от соотношения значений констант скорости отдельных стадий k_i и стехиометрических коэффициентов α , β , γ .

Для данного подхода к определению вклада каждой реакции в формирование вулканизационной сетки поперечных связей сложным является вопрос о существовании параллельных процессов структурирования – деструкции и их взаимосвязи. Ответить на этот вопрос удастся только после тщательно выполненных опытов по плану эксперимента, составленному в соответствии с предполагаемыми кинетическими моделями. По полученным данным рассчитывается несколько альтернативных вариантов модели, и независимым методом выбирается адекватный формальный механизм реакций, ответственный за структурирование эластомерной композиции.

Заключение. Предложенный подход к описанию кинетики вулканизации как одновременно протекающих процессов структурирования и деструкции позволяет провести корректировку предложенной ранее формальной кинетической схемы вулканизации, применить математическую модель к кинетическим кривым любой формы и на базе экономного лабораторного эксперимента аналитически оценить кинетику изотермической вулканизации.

Литература

1. Карманова, О. В. Исследование кинетики вулканизации непердельных каучуков с учетом образования металлоорганических комплексов / О. В. Карманова, В. И. Молчанов, Ж. С. Шашок // Труды БГТУ. – 2011. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 64–66.

Поступила 20.03.2012

УДК 678.029.46

В. А. Седых, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
В. Н. Щербаков, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
Г. В. Проскурин, магистрант (ВГУИТ);
Е. П. Усс, ассистент (БГТУ)

СВОЙСТВА ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПВХ

Установлена зависимость термической усадки пленок ПВХ от температуры. Разработана методика определения скорости усадки пленок ПВХ в широком интервале температур. Показано влияние содержания пластификатора и термообработки на физико-механические показатели пленок ПВХ. Установлено влияние продолжительности смешения компонентов смеси на физико-механические показатели пленок ПВХ. Получены линейные уравнения регрессии кинетики роста температуры по ходу смешения ингредиентов в высокооборотном смесителе и последующей кинетики охлаждения смеси при перемешивании.

Dependence of thermal treatment of tapes of PVC is set on a temperature. The technique of definition of PVC tapes treatment speed in a wide interval of temperatures is developed. Influence of maintenance of plasticizer and heat treatment is shown on the physico-mechanical parameters of tapes of PVC. Influence of duration of mixing of components of mixture is set on physico-mechanical parameters of tapes of PVC. The linear equations of regress kinetic growth of temperature on a course of mixture of components in high-speed amalgamator and by the subsequent kinetics of coolings of a mix are received at hashing.

Введение. Термоусадочные пленки ПВХ широко используются для упаковки различной продукции. Данные пленки обладают высокими прочностными показателями, прозрачны, проницаемы для света. Поэтому представляет практический интерес изучение свойств этих пленок и областей их применения.

Цель исследования – изучение термической усадки, упруго-прочностных показателей пленок ПВХ производства ООО «Дон-Полимер» (г. Воронеж) и влияние на них режима приготовления смесей.

Основная часть. 1. *Изучение термоусадочных свойств пленки.* Практический интерес представляет определение скорости термической усадки ПВХ пленок при различных температурах.

Определение максимальной усадки ПЭ пленок изложено в ГОСТ 25951–83. Методики по определению кинетики термической усадки ПЭ, ПВХ пленок отсутствуют. Поэтому на первом этапе работы решались следующие задачи: отработка методики оценки скорости усадки пленок разной природы; нахождение температуры мгновенной усадки; установление минимальной температурной границы проявления термоусадки.

С целью проведения испытаний вырубались образцы вдоль и поперек направления вытяжки рукава пленки. Баню заполняли теплоагентом (вода – для ПВХ, полиорганосилоксан – для ПЭ), который нагревали до требуемой температуры. Исследуемые образцы выдерживали в теплоагенте, при различной продолжительности погружения, затем их извлекали и охлаждали, удаляли излишки теплоагента с поверхности пленок при помощи фильтровальной бума-

ги, определяли размеры и рассчитывали усадку. По кинетике термической усадки пленок ПВХ в интервале температур 60–100°C в горячей воде и пленки ПЭ в интервале температур 130–145°C в полиорганосилоксане установлены зависимости степени усадки пленок от температуры и времени термообработки.

Показано, что кинетика усадки пленок описывалась ломаной линией, условно разделяемой на две зоны термической усадки: I – быстрой; II – медленной. Введено допущение: граница между I и II зоной термической усадки – это продолжительность, обеспечивающая 90%-ную усадку пленки от максимального значения. Отсюда термоусадка описывалась двумя линейными уравнениями:

$$y_1 = c_1 \cdot x - I \text{ зона}, y_2 = c_2 \cdot x + d_2 - II \text{ зона}.$$

Оценку скорости усадки пленок в I и II зоне при различных температурах приводили по коэффициентам c_1 и c_2 (табл. 1–2). Снижение температуры термоусадки пленок меняло вид ломаной линии. Скорость в I зоне быстрой усадки уменьшалась (прямая становится более пологой). С ростом температуры скорость термоусадки возрастала. Установлено, что максимальная скорость быстрой термоусадки (табл. 1) зависела от суммарного содержания пластификаторов в рецептурах. Так, например, для рецептуры ГУ-В, ДП-1 максимальная скорость быстрой термоусадки начиналась с 80°C. Замедление термоусадки в I зоне для рецептуры ДПК-120 вдоль вытяжки рукава по сравнению с рецептурой ДПК-90 объяснялась улетучиванием пластификаторов из горячего рукава последней рецептуры в процессе экструзии.

Таблица 1

**Влияние температуры, рецептуры, направления вытяжки рукава
на скорость быстрой усадки (c_1) пленок ПВХ в I зоне**

Шифр рецептуры	Температура усадки						Направление вытяжки рукава
	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C	100°C	
ДПК-120	0,1	3,1	5,5	∞	∞	∞	Поперек
ДПК-90	0,2	1,7	20,0	∞	∞	∞	
УПК-В	3,2	8,4	11,7	36,0	36,0	∞	
ГУ-В	1,4	14,4	∞	∞	∞	∞	
ДП-1	4,8	32,0	∞	∞	∞	∞	
ДПК-120	0,1	0,1	3,1	9,3	20,4	∞	Вдоль
ДПК-90	0,1	0,8	8,5	∞	∞	∞	
УПК-В	0,8	1,0	19,6	15,3	22,0	∞	
ГУ-В	0,5	1,6	10,1	17	∞	∞	
ДП-1	0,2	7,7	9,0	34,0	36,0	∞	

Таблица 2

**Влияние температуры, рецептуры, направления вытяжки рукава
на скорость медленной усадки (c_2) пленок ПВХ в II зоне**

Шифр рецептуры	Температура усадки												Направление вытяжки рукава
	60°C		65°C		70°C		75°C		80°C		100°C		
	c_2	d_2	c_2	d_2	c_2	d_2	c_2	d_2	c_2	d_2	c_2	d_2	
ДПК-120	0,02	28,7	0,06	33,3	0,1	34,7	0,6	33,4	–	33,0	0	36,0	Поперек
ДПК-90	1,30	–6,9	0,06	29,8	0,8	30,2	0,6	33,4	1,0	31,4	0	36,0	
УПК-В	–0,12	44,8	–0,06	41,6	0,9	5,5	–0,8	42,8	0,6	37,4	0	42,0	
ГУ-В	–0,24	33,8	1,00	22,7	–	28,0	0,8	25,6	1,0	25,0	0	28,0	
ДП-1	–0,04	40,9	1,60	32,4	–0,6	38,6	0,6	39,4	0,6	39,4	0	38,0	
ДПК-120	0,02	29,7	0,02	30,3	0,1	35,6	–	38,0	–	38,0	0	40,0	Вдоль
ДПК-90	0,02	29,7	0,10	29,7	0,1	34,2	–	36,0	1,4	31,0	0	40,0	
УПК-В	–	38,0	0,10	31,3	1,0	35,3	1,0	0,9	1,0	34,7	0	42,0	
ГУ-В	0,02	37,7	0,05	39,2	0,1	40,8	1,0	1,0	–	42,0	0	46,0	
ДП-1	0,03	27,5	0,02	37,2	1,5	21,8	–	38,0	0,8	36,2	0	40,0	

Согласно данным, приведенным в табл. 3, получена расчетная продолжительность ($x_{гр}$) быстрой термоусадки пленок ПВХ вида

$$x_{гр} = d_2 / (c - c_2).$$

Показано, что для всех рецептов максимальная скорость термоусадки (минимальная продолжительность быстрой термоусадки) наблюдалась при 75–80°C. Установлено, что проявление заметной (минимальной границы проявления) термоусадки пленок выявлено начиная с 60°C.

Обнаружено влияние содержания пластификаторов на температурную границу проявления термоусадки. Так, для рецептуры ДПК-120 и ДПК-90 с суммарным содержанием пластификаторов 5,9 мас. % продолжительность заметной термоусадки составила при 60°C 359–371 с, а для рецептуры УПК-В с суммарным содержанием пластификаторов 12,4 мас. % – 14–48 с.

Для рецептуры ГУ-В продолжительность заметной термоусадки поперек и вдоль рука-

ва составила 21 и 126 с соответственно. Данное различие объяснялось большей исходной вытяжкой пленки (поперек – 26%, вдоль – 41%).

Следовательно, суммарное содержание пластификаторов (ДОФ, ДИНФ, ЭСМ) снижало температурную границу проявления заметной термоусадки, уменьшало продолжительность термоусадки пленок и, таким образом, сокращало гарантийный срок их хранения.

Оценку скорости усадки ПЭ пленки в I и II зонах термоусадки при различных температурах также осуществляли по коэффициентам c_1 и c_2 (табл. 4).

Согласно данным, приведенным в табл. 5, установлена расчетная продолжительность завершения быстрой термоусадки для пленки ПЭ. Показано, что мгновенная термоусадка (минимальная продолжительность термоусадки) начиналась с 140°C. Установлено, что температурная граница проявления заметной термоусадки пленки выявлена начиная с 130°C.

Таблица 3

Расчетная продолжительность ($x_{гр}$, с) завершения быстрой термоусадки пленок ПВХ в I зоне

Шифр рецептуры	Температура усадки						Максимальная усадка, %	Направление вытяжки рукава
	60°C	65°C	70°C	75°C	80°C	100°C		
ДПК-120	359,0	11,0	6,4	0	0	0	32	Поперек
ДПК-90	6,3*	18,1	6,4	0	0	0	32	
УПК-В	14,0	4,9	0,5*	1,2	1,1	0	38	
ГУ-В	21,0	1,7	0	0	0	0	26	
ДП-1	8,5	1,1	0	0	0	0	34	
ДПК-120	371,0	378,8	11,7	0	0	0	36	Вдоль
ДПК-90	371,0	42,4	4,1	0	0	0	36	
УПК-В	48,0	34,8	1,9	0,1*	1,7	0	38	
ГУ-В	126,0	25,3	4,1	0,1	0	0	41	
ДП-1	161,8	4,8	2,9	1,1	1,0	0	37	

* Грубые измерения.

Таблица 4

Влияние температуры и направления вытяжки рукава на скорость быстрой (c_1 , I зона) и медленной (c_2 , II зона) усадки пленки ПЭ

Температура усадки								Направление вытяжки рукава
130°C		135°C		140°C		145°C		
c_1		c_1		c_1		c_1		
2,7		1,2		∞		∞		Поперек
7,7		9,9		∞		∞		Вдоль
c_2	d_2	c_2	d_2	c_2	d_2	c_2	d_2	
0,2	27,7	0,32	28,8	0,24	32,2	0,4	32,8	Поперек
0,3	51,3	0,3	54,7	0,6	53,9	3,0	47	Вдоль

Таблица 5

Расчетная продолжительность ($x_{гр}$, с) завершения быстрой термоусадки пленки ПЭ в I зоне

Температура усадки				Максимальная усадка, %	Направление вытяжки рукава
130°C	135°C	140°C	145°C		
11,1	32,7*	0	0	30	Поперек
6,9	5,7	0	0	50	Вдоль

* Грубые измерения.

Таким образом, рекомендуемая рабочая температура термоусадки пленок ПВХ соответствовала 75°C, для пленки ПЭ – 140°C, а гарантийный срок хранения пленки из ПЭ превышал срок хранения пластифицированных ПВХ пленок.

2. *Изучение упруго-прочностных свойств пленок.* Исследовались физико-механических показатели пленок ПВХ с разным содержанием пластификатора до и после термической усадки вдоль и поперек направления вытяжки.

Согласно данным, приведенным в табл. 6, относительное удлинение при разрыве (E_p) исходных пленок до усадки поперек направления вытяжки рукава составляло 0–9%, вдоль – 0–6%. Проявление больших значений E_p для отдельных рецептур указывало на повышенное содержание пластификаторов в них (рецептуры ГУ-В, ДП-1 по сравнению с рецептурой УПК-В).

Термическая усадка пленок (180°C, 30 с) привела к потере E_p для всех рецептур. Это

объяснялось улетучиванием части пластификатора, косвенно характеризующееся ацетоновым экстрактом образцов пленок (табл. 7). Так, для рецептур ГУ-В, ДП-1 ацетоновый экстракт пленок до термоусадки составлял –31,5 и –9,7 мас. %, а после термоусадки –15,0 и –8,6 мас. % соответственно.

Установлены различия (анизотропия) в прочности пленок всех рецептур поперек и вдоль направления вытяжки рукавов пленки. Прочность при разрыве (f_p) пленок всех рецептур до усадки поперек направления вытяжки составила 23,5–57,8 МПа, а вдоль – 21,7–64,5 МПа.

Обнаружено, что термическая усадка пленок меняла их прочность. Для всех рецептур, за исключением рецептуры ДПК-90, прочность, как правило, возрастала, что объяснялось улетучиванием части пластификатора и проявлением эффекта антипластикации. Для рецептуры ДПК-90 обнаружено аномальное снижение прочности

пленок после усадки с 39,2 до 16,1–29,9 МПа. Это связано с большим улетучиванием пластификатора по причине недостаточной продолжительности смешения пластификаторов со смолой ПВХ, косвенно определяемой по температуре завершения смешения (рецептура ДПК-90 – разогрев до 90°C, рецептура ДПК-120 – до 120°C). Для рецептуры ДПК-90 обнаружена большая потеря пластификаторов при экструзии по сравнению с ДПК-120. Ацетоновый экстракт ДПК-120 и ДПК-90 составил соответственно 21,6 и 14,4 мас. % (табл. 7).

В свою очередь, термоусаживаемые ПЭ пленки по сравнению с ПВХ пленками сохраняли прочность в интервале от 28,1 до 29,3 МПа, но теряли E_p с 600–800 до 21–33%.

3. Изучение режима смешения ингредиентов ПВХ пленок. Исследовалось влияние режима смешения ингредиентов на технические показатели пленок ПВХ. На примере рецептуры ДПК изучалась кинетика роста температуры по ходу смешения ингредиентов и последующая кинетика охлаждения смеси.

Порядок смешения заключался в следующем. На первом этапе в горячий смеситель (30°C) загружались сыпучие ингредиенты (ПВХ С7056М, термостабилизаторы и пр.), включалась мешалка с числом оборотов 640 об./мин. По достижении температуры 40–50°C загружались жидкие ингредиенты (пластификаторы, эпоксидированное соевое масло и пр.). Смешение продолжалось в первом случае до температуры 90°C (рецептура ДПК-90), а во втором – до 120°C (рецептура ДПК-120). Затем горячую смесь выгружали в охлаждаемую камеру с мешалкой. Далее охлажденную смесь просеивали через вибросито и подвергали вылежке 12–48 ч. В завершение экструзионно-выдувным методом получали пленки в виде рукавов, которые пропускali через ванну с горячей водой (83°C) и подвергали двухосной вытяжке.

Температура по зонам экструдера составляла: 1 – 165–166°C; 2 – 165–193°C; 3 – 201°C. Температура головки выдерживалась 201°C. Число оборотов главного привода 32 об./мин при нагрузке по току 10,6–10,7 А.

Таблица 6

ФМП пленок ПВХ и ПЭ вдоль и поперек направления вытяжки рукава до и после термоусадки

Шифр рецептуры	Максимальная усадка, %		Без предварительной усадки				С предварительной усадкой			
	поперек	вдоль	f_p , МПа, поперек	E_p , %	f_p , МПа, вдоль	E_p , %	f_p , МПа, поперек	E_p , %	f_p , МПа, вдоль	E_p , %
ПВХ пленки										
ДПК-120	32	36	45,3	7	21,7	1	69,7	0	67,2	0
ДПК-90	32	36	39,2	0	39,2	0	16,1	0	29,9	0
УПК-В	38	38	23,5	0	32,0	1	60,6	0	37,2	0
ГУ-В	26	41	27,8	6	63,7	6	63,0	0	52,8	0
ДП-1	34	37	57,8	9	64,5	5	68,8	0	64,6	0
ПЭ пленка										
Терминал (40 мкм)	28	50	30,3	800	27,0	600	28,1	21	29,3	33

Таблица 7

Степень набухания в ацетоне и ацетоновый экстракт пленок ПВХ разных рецептур

Шифр рецептуры	Толщина, мм	Степень набухания, %	Ацетоновый экстракт, мас. %
До термоусадки			
ДПК-120	0,04	6,5	–21,6
ДПК-90	0,04	8,9	–14,4
УПК-В	0,04	47,8	–14,6
ГУ-В	0,04	6,6	–31,5
ДП-1	0,22	3,0	–9,7
После термоусадки (180°C, 30 с)			
ДПК-120	0,11	25,9	–6,9
ДПК-90	0,11	29,4	–6,8
УПК-В	0,16	29,3	–11,4
ГУ-В	0,15	5,6	–15,0
ДП-1	0,12	6,7	–8,6

Коэффициенты уравнений регрессии кинетики изменения температуры при смешении ингредиентов и охлаждении смеси

Смешение ингредиентов				Охлаждение смеси			
ДПК-90		ДПК-120		ДПК-90		ДПК-120	
a_{11}	b_{11}	a_{12}	b_{12}	a_{21}	b_{21}	a_{22}	b_{22}
0,2	30	0,2	36	-0,1	80	-0,1	110

Кинетика роста температуры по ходу смешения ингредиентов описывалась линейными уравнениями вида

$$y = a_{11} \cdot x + b_{11} \text{ и } y = a_{12} \cdot x + b_{12}.$$

Скорость роста температуры смеси a_{11} , a_{12} составила 0,2°C/с (табл. 8), а коэффициенты b_{11} и b_{12} характеризовали начальную температуру в камере смешения на момент загрузки сыпучих ингредиентов, равную 30 и 36°C соответственно.

Кинетика охлаждения смеси также описывалась линейным уравнением (табл. 8):

$$y = a_{21} \cdot x + b_{21} \text{ и } y = a_{22} \cdot x + b_{22}.$$

Скорость охлаждения смеси a_{21} , a_{22} составила -0,1°C/с, а коэффициенты b_{21} , b_{22} указывали на начальную температуру смеси в камере охлаждения (рецептура ДПК-90 – 80°C, а для рецептуры ДПК-120 – 110°C), что на 10°C меньше конечных температур в камере горячего смешения (90 и 120°C соответственно).

При режиме смешения до температуры 90°C его продолжительность составила 300 с и время охлаждения до конечной температуры 45°C – 340 с, а при режиме смешения до температуры 120°C – 510 и 510 с соответственно. Таким образом, суммарная продолжительность цикла нагрева – охлаждения в первом случае – 640 с, а во втором случае – 1020 с, т. е. на 60% дольше.

Прочие рецептуры получали при температуре режима смешения в камере 90°C.

Заключение. При изучении термоусадочных свойств пленок ПВХ разработана методика определения скорости усадки пленок в широком интервале температур. При анализе кинетики термоусадки выявлены 2 зоны: 1-я – быстрой усадки; 2-я – медленной усадки. Кинетика 1-й и 2-й зон усадки описывались линейной зависимо-

стью термоусадки от продолжительности термообработки. По коэффициентам полученных уравнений регрессии оценивали скорость усадки пленок при различных температурах. На скорость усадки пленок также влияло суммарное содержание пластификаторов в рецептуре. С ростом числа пластификаторов продолжительность быстрой термоусадки снижалась.

Найдены оптимальные температуры усадки: для ПВХ – 75°C и для ПЭ – 140°C. Установлена минимальная граница проявления термоусадки (для всех рецептур ПВХ она составила 60°C, а для ПЭ – 130°C).

Изучены физико-механические свойства пленок до и после термоусадки вдоль и поперек вытяжки. Установлено, что относительное удлинение при разрыве вдоль и поперек вытяжки рукава до термической усадки составило 0–6 и 0–9% соответственно. После термоусадки относительное удлинение при разрыве для всех рецептур отсутствовало. Установлены различия (анизотропия) в прочности пленок вдоль и поперек направления вытяжки рукава.

Получены линейные уравнения регрессии кинетики роста температуры по ходу смешения ингредиентов в высокооборотном смесителе и последующей кинетики охлаждения смеси при перемешивании. Обе кинетики описывались линейной зависимостью. Обнаружено, что продолжительность цикла смешения ингредиентов до температуры 90°C с последующим охлаждением на 60% короче, чем для смешения до температуры 120°C с последующим охлаждением.

Таким образом, в ходе работы были изучены технология смешения ингредиентов для пленок ПВХ и установлены различия в технических и эксплуатационных свойствах термоусадочных пленок на основе ПВХ и ПЭ.

Поступила 20.03.2012

УДК 678.4.023

Ю. Ф. Шутилин, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);
А. С. Казакова, кандидат технических наук, ассистент (ВГУИТ);
О. В. Карманова, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
А. В. Касперович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИДИЕНОВ

В настоящее время синтетический изопреновый каучук (СКИ), близкий по структуре и свойствам к натуральному каучуку (НК), может практически полностью заменить НК в производстве автомобильных шин и резинотехнических изделий. Актуальной задачей является исследование процессов старения полимеров и изделий из них, оценка влияния различных факторов на окислительную устойчивость полимеров и подбор эффективных способов защиты полимеров от старения. В работе проведено моделирование старения ингибированного (товарного) и пересаженого (очищенного) полиизопрена.

Synthetic isoprene rubber (SIR) is similar in structure and to the properties of natural rubber (NR). Currently, it can almost completely replace NR in the production of automobile tires and rubber products. An urgent task is to study the aging processes of polymers and their products, assess the impact of various factors on the oxidative stability of polymers and the selection of effective ways to protect polymers from aging. We simulated aging of inhibited (commodity) and reprecipitation (purified) polyisoprene.

Введение. Изменения свойств заправленных противостарителями, т. е. товарных, полидиенов представляют практический интерес для оценки ингибированного старения при температурах хранения, эксплуатации (20°C) и переработки (до 100°C) каучуков. Установлено, что имеющиеся в товарных каучуках противостарители снижают объективность оценки эффектов старения, что связано с их неконтролируемым влиянием на химические реакции стабилизаторов технических каучуков. Это затрудняет получение воспроизводимых и достоверных результатов.

Основная часть. В качестве объектов исследования использовали образцы товарного

(промышленного) и очищенного (пересаженого) каучука СКИ-3. Из толуольных 1%-ных растворов каучука получали пленки толщиной 20 мкм на предметных натрий-силикатных стеклах. Образцы прогревали в термостате в течение 0,1–45,0 ч при 100°C и на воздухе при 20°C 1–40 сут с периодическим отбором проб (стекло с пленками) на испытания. Характеристическую вязкость толуольных растворов пленок оценивали на капиллярном вискозиметре ВПЖ-2.

На рис. 1 представлены изменения характеристической вязкости образцов-пленок товарного полиизопрена СКИ-3, окисленного при 20 и 100°C.

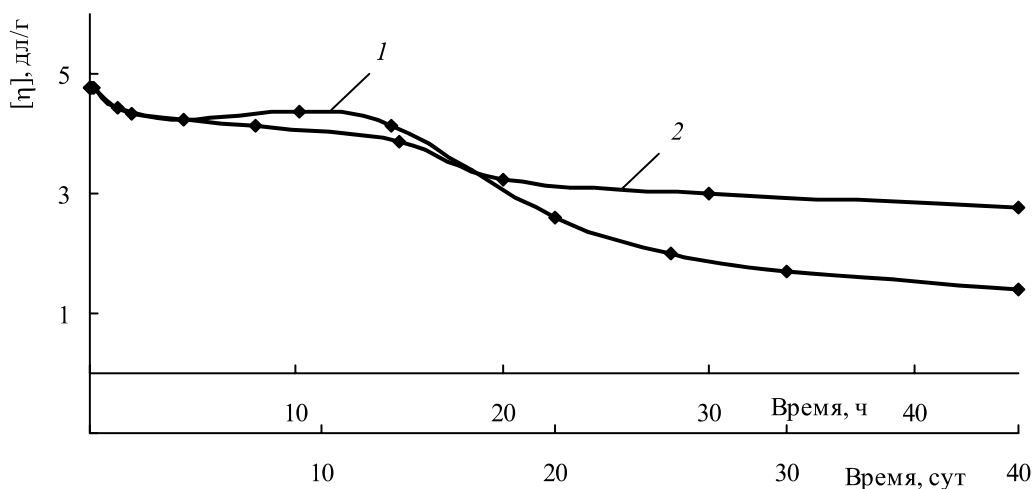


Рис. 1. Изменения характеристической вязкости пленок товарного СКИ-3 от времени прогрева:
 1 – в сутках при 20°C; 2 – в часах при 100°C

При анализе и обсуждении экспериментальных данных в качестве опорных точек были приняты: изменение характеристической вязкости в результате первого спада характеристической вязкости $\Delta[\eta]_1$, изменение характеристической вязкости в результате второго спада характеристической вязкости $\Delta[\eta]_2$, общее снижение характеристической вязкости $\Delta[\eta]_{\text{общ}}$.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, согласуются с рассмотренными ранее [1, 2, 3] пятью зонами изменения характеристической вязкости и отмечены при 20 и 100°C у товарных полидиенов:

I – индукционный период, в котором не отмечено видимого присоединения кислорода;

II – первый спад характеристической вязкости, связанный с межмономерным разрывом макроцепей по слабым «дефектным» связям, а не с присоединением кислорода;

III – выход кривых на плато – сохранение или слабое изменение молекулярной массы – компенсация процессов деструкции структурированием при незначительном присоединении кислорода и расхождении CH_2 -групп;

IV – повторный спад характеристической вязкости, сопровождающийся активным присоединением кислорода и одновременным уменьшением доли CH_2 -групп – окислительная деструкция;

V – выход кривых на плато после повторного спада характеристической вязкости – стабилизация структуры образцов.

Подобным образом описывается кинетика окисления пересаженных полидиенов при 100°C.

Пересаженные полидиены нормативно чисто моделируют поведение пленок каучуков при термостатировании в условиях хранения и

переработки. На рис. 2 представлены изменения характеристической вязкости в образцах пленках пересаженного СКИ-3, окисленного при 20 и 100°C соответственно.

При 20°C у всех пересаженных полидиенов наблюдалась несколько иная кинетика старения, а поэтому нами выделены три этапа окисления (табл. 1), а именно:

1 – индукционный период;

2 – продолжительный спад характеристической вязкости, в начале которого отмечено присоединение кислородсодержащих групп и расхождение CH_2 -групп. Этот этап можно описать суммарным эффектом проявления зон II–III–IV;

3 – плато – стабилизация молекулярной массы, эквивалентная зоне V.

При анализе и обобщении результатов исследования здесь и далее были использованы следующие экстраполяционные параметры кинетики старения каучуков по зонам I–V:

$\tau_{k1} = \tau_{n2}$ – экстраполяционный период, соответствующий времени окончания индукционного периода (I) и начала межмономерной деструкции (II);

$\tau_{k2} = \tau_{n3}$ – окончание II и начало III периода;

$\tau_{k3} = \tau_{n4}$ – окончание III и начало IV периода;

$\tau_{k4} = \tau_{n5}$ – окончание IV и начало V периода;

τ_x – время потери растворимости пленок в толуоле.

Для трехэтапного окисления приняты следующие экстраполяционные параметры:

$\tau_{k1} = \tau$ – индукционный период;

τ_{k2-4} – межмономерно-окислительный распад цепей;

τ_5 – выход на плато, соответствующий $[\eta]_{\text{пред}}$, поскольку в ходе старения пленок при 20°C не достигалась потеря их растворимости при времени τ_x .

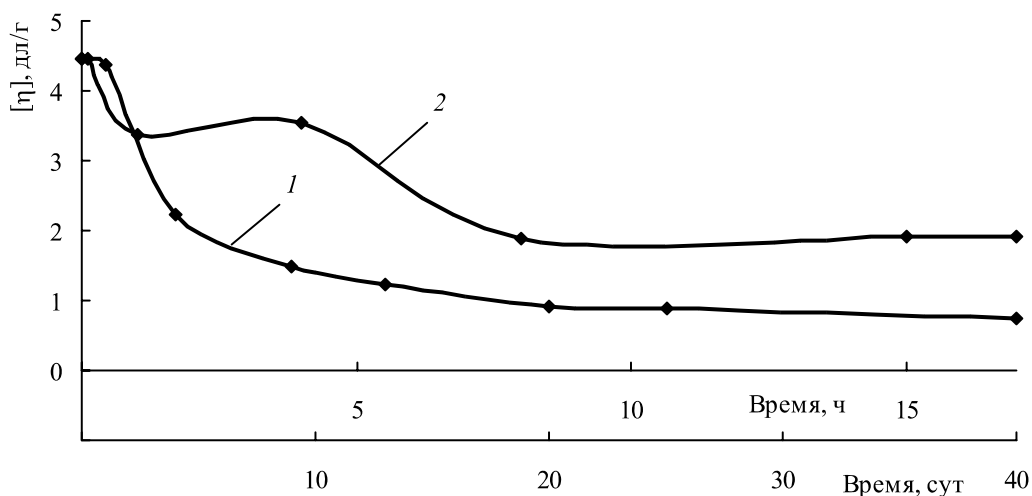


Рис. 2. Изменения характеристической вязкости пленок пересаженного СКИ-3 от времени прогрева: 1 – в сутках при 20°C; 2 – в часах при 100°C

Таблица 1

Изменения характеристической вязкости по периодам в зависимости от типа полимера

Каучук	20°C			100°C		
	$\Delta[\eta]_1$	$\Delta[\eta]_2$	$\Delta[\eta]_{\text{общ}}$	$\Delta[\eta]_1$	$\Delta[\eta]_2$	$\Delta[\eta]_{\text{общ}}$
Товарный						
СКИ-3	0,47	2,90	3,37	0,77	1,25	2,02
Переосажденный						
СКИ-3	3,60			0,91	1,64	2,55

Любую кривую зависимости характеристической вязкости от времени окисления можно разделить на пять участков (товарные полидиены при 20 и 100°C и переосажденные при 100°C): три линейных и два нелинейных (рис. 3). Каждый из участков, представляющих определенный этап изменения характеристической вязкости в процессе окисления, можно представить функцией конкретного вида. Для линейных участков это будет функция

$$f = ax + f_0,$$

для нелинейных

$$f = e^{ax} + f_0.$$

Описанные таким образом участки кривой характеризуются параметром a , определяющим спад характеристической вязкости, т. е. скорость деструктуризации полимера на определенном временном отрезке.

С помощью аппроксимации можно получить параметр a для каждого участка кривой. Таким

образом, появляется возможность количественного сравнения ингибированных и товарных полидиенов. Следует отметить, что первый участок, представляющий индукционный период, является отрезком, соединяющим две или более точек, а параметр a равняется тангенсу угла наклона этого отрезка. Параметры остальных участков вычисляются в результате аппроксимации предлагаемыми функциями.

Представим общий вид функции, описывающей кривую характеристической вязкости (рис. 3б–3е), как сумму значения вязкости в начальный момент времени и значений пяти функций на соответствующих участках:

$$y = \eta_{\text{max}} + f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5,$$

причем вид функции f_1 нам известен, а каждая из функций f_2 – f_5 аппроксимирует кривую вязкости в соответствующем временном интервале, в остальные моменты времени равняясь либо нулю, либо значению в крайней точке.

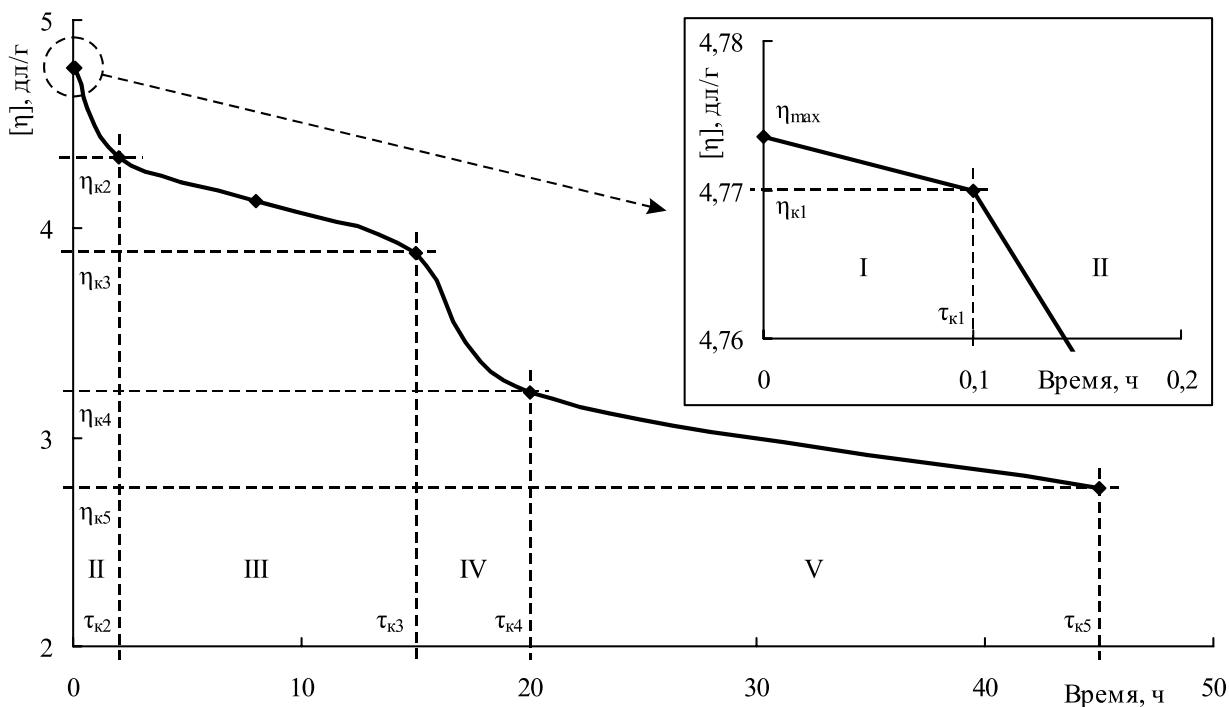


Рис. 3а. Обработка графического материала

$$f_1 = \begin{cases} ax, & \text{при } x < \tau_{k1} \\ a\tau_{k1}, & \text{при } x \geq \tau_{k1} \end{cases}$$

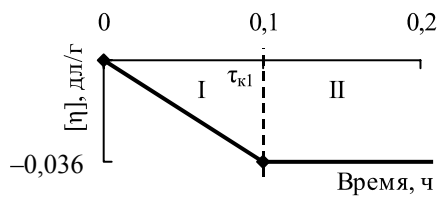


Рис. 3б. Графический вид функции f_1

$$f_2 = \begin{cases} 0, & \text{при } x < \tau_{k1} \\ (\eta_{k1} - \eta_{k2})(e^{b(x-\tau_{k1})} - 1), & \text{при } \tau_{k1} < x < \tau_{k2} \\ (\eta_{k1} - \eta_{k2})(e^{b(\tau_{k2}-\tau_{k1})} - 1), & \text{при } x \geq \tau_{k2} \end{cases}$$

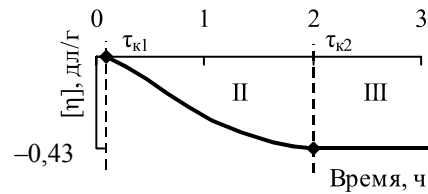


Рис. 3в. Графический вид функции f_2

$$f_3 = \begin{cases} 0, & \text{при } x < \tau_{k2} \\ c(x - \tau_{k2}), & \text{при } \tau_{k2} < x < \tau_{k3} \\ c(\tau_{k3} - \tau_{k2}), & \text{при } x \geq \tau_{k3} \end{cases}$$

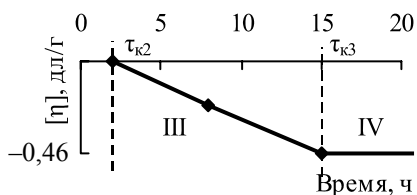


Рис. 3г. Графический вид функции f_3

$$f_4 = \begin{cases} 0, & \text{при } x < \tau_{k3} \\ (\eta_{k3} - \eta_{k4})(e^{d(x-\tau_{k3})} - 1), & \text{при } \tau_{k3} < x < \tau_{k4} \\ (\eta_{k3} - \eta_{k4})(e^{d(\tau_{k4}-\tau_{k3})} - 1), & \text{при } x \geq \tau_{k4} \end{cases}$$

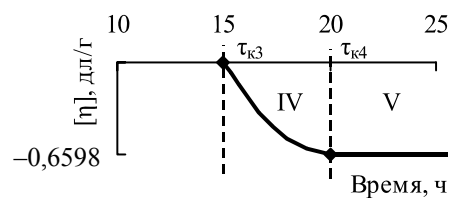


Рис. 3д. Графический вид функции f_4

$$f_5 = \begin{cases} 0, & \text{при } x < \tau_{k4} \\ e(x - \tau_{k4}), & \text{при } \tau_{k4} < x < \tau_{k5} \\ e(\tau_{k5} - \tau_{k4}), & \text{при } x \geq \tau_{k5} \end{cases}$$

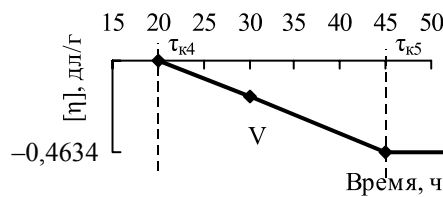


Рис. 3е. Графический вид функции f_5

С помощью математического пакета анализа экспериментальных данных Table Curve была проведена аппроксимация кривых ха-

рактеристической вязкости (рис. 4) и рассчитаны параметры соответствующих участков (табл. 2).

Таблица 2

Параметры участков кривых прогрева СКИ-3

Тип СКИ-3	20°C					100°C				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Товарный	-0,028	-0,8	-0,013	-0,23	-0,04	-0,036	-2,2	-0,035	-0,76	-0,018
Переосажденный	-0,077	-0,23	-0,011	-	-	-0,029	-6	0,05	-1	-0,001

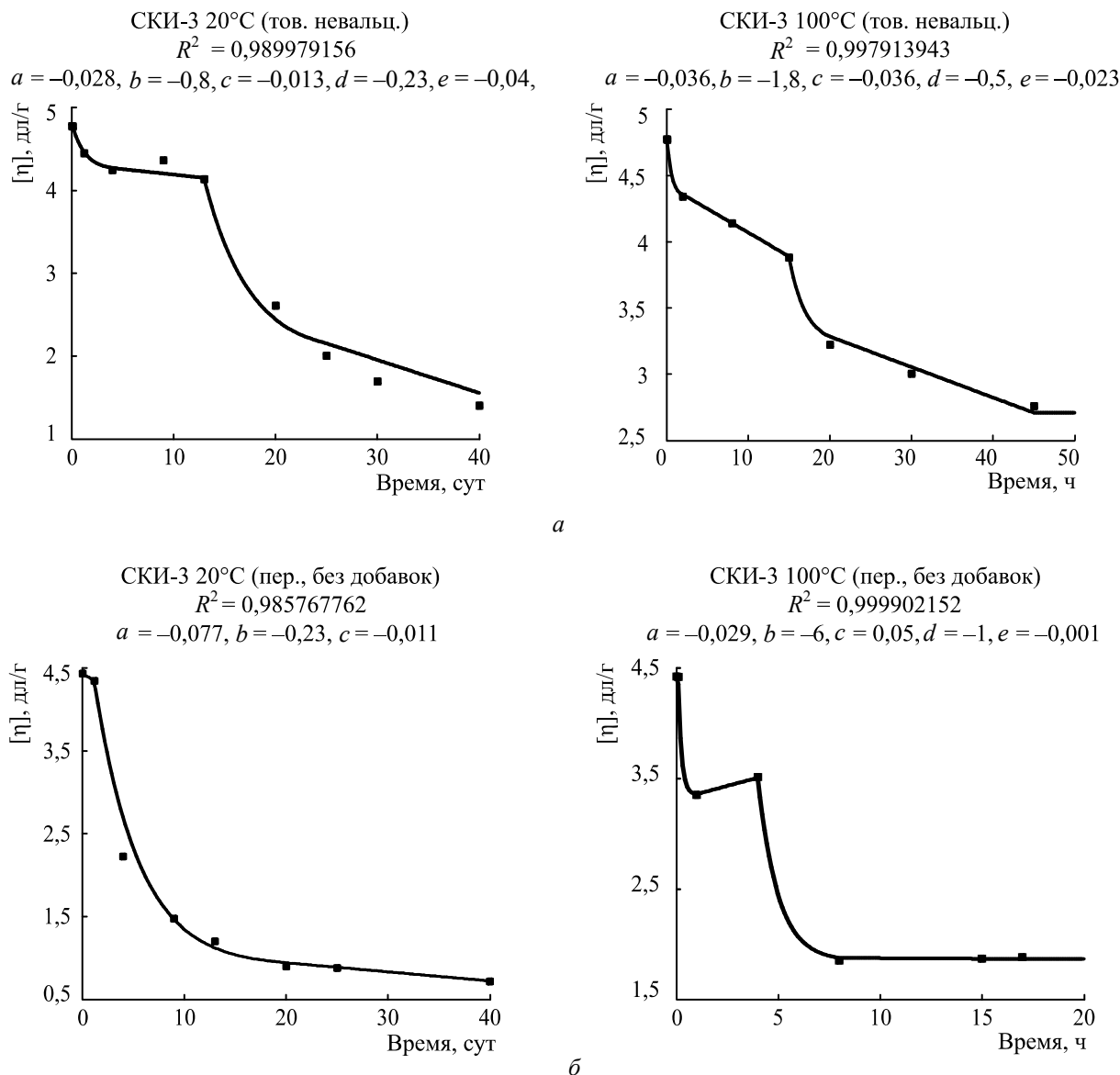


Рис. 4. Изменения характеристической вязкости пленок товарного (а) и пересажденного (б) SKI-3 от времени прогрева при 20 и 100°C

Заключение. Изучение старения товарных полидиенов при 20 и 100°C позволило определить основные тенденции и направления окисления пленок полидиенов. Получение объективной информации возможно только при сравнении химических процессов и их последствий в образцах с четко установленными параметрами структуры и состава. Установлены различия в кинетике старения ингибированных и пересажденных полидиенов. Согласно экспериментальным данным, имеющиеся в каучуках противостарители снижают эффекты старения, что связано с неконтролируемым присутствием в товарных эластомерах противостарителей.

Литература

1. Барабин, С. С. Свойства окисленных полидиенов в пленках различной толщины: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / С. С. Барабин. – Воронеж, 2010. – 190 л.
2. Чичварин, А. В. Изучение термоокислительных процессов в эластомерных системах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / А. В. Чичварин. – Воронеж, 2005. – 121 л.
3. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.

Поступила 20.03.2012

УДК 678.4.028

Ю. Ф. Шутилин, доктор технических наук, профессор (ВГУИТ);
О. В. Карманова, кандидат технических наук, доцент (ВГУИТ);
Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
 доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ)

О ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОМ ОПИСАНИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРАХ

Проведены исследования полидиенов с различной химической структурой и микроструктурой. Показана взаимосвязь молекулярно-структурных характеристик полидиенов с их макроскопическими свойствами в процессах термоокисления. Предложен экспериментально-формальный подход к обоснованию сшивания и глубины деструкции макромолекул карбоцепных линейных полидиенов. Получена экстраполяционная величина молекулярной массы участка цепи, который обеспечивает активацию химических реакций вулканизации и окисления. Число осколков цепей в результате разрывов макромолекулы предлагается рассчитывать с помощью критерия деструкции.

Researches of polydienes with a various chemical structure and a microstructure was conducted. The interrelation of molecular-structural characteristics of polydienes with their macroscopic properties during thermo-oxidation processes is shown. Is proposed experimental-formal approach to the substantiation of the destruction macromolecules of polydienes. The extrapolation value of the molecular weight of the chain, which ensures the activation of the chemical reactions of vulcanization and oxidation, was obtained. Criterion of destruction to calculate numbers of a splinter of chains as a result of macromolecule ruptures applied.

Введение. Способность полимеров вступать в химические реакции определяется их составом, природой связей, образующих основную цепь и боковые группы макромолекул, а также наличием в составе цепи или боковых группах активных функциональных соединений. Практическая важность изучения химических реакций полимеров заключается в том, что в результате можно получить информацию о возможности улучшения свойств ВМС при переработке и эксплуатации, о химических превращениях в технологии получения и эксплуатации изделий.

Химические реакции полимеров происходят при определенном сочетании внешних физических факторов – температуры, давления, деформации и т. д. Температура как мера интенсивности теплового движения определяет возможность перехода системы в другое состояние и необходимую для этого энергию. Механизмы переноса внутренней энергии в полимерах можно считать термофлуктуационными процессами, учитывающими релаксационно-кинетическое поведение макромолекул под влиянием температуры. Термофлуктуационный подход к описанию химических реакций в полимерах основан на известных физических представлениях о том, что в результате тепловых колебаний атомов происходит разрыв химических связей, в первую очередь «слабых», и последующее разрушение более прочных связей [1–2]. Повышение температуры способствует увеличению вероятности термофлуктуационного распада химической связи в макромолекуле, т. е. увеличивается вероятность образования первичных разрывов – дефектов структуры в полимерах.

Применение данного подхода при исследованиях процессов сшивания и деструкции эластомеров открывает новые перспективы объяснения хода и характера химических реакций, протекающих в эластомерных системах с участием активационных центров макромолекул.

Основная часть. Описанию структуры и свойств каучуков при окислительном старении уделено достаточно внимания [3–4], однако для обоснования термофлуктуационных представлений о химических реакциях полидиенов в ходе вулканизации требуется проведение дополнительных исследований.

Изучены молекулярно-структурные характеристики жидких полидиенов, способных вулканизоваться при пониженных (около 60°C) температурах. Были исследованы промышленные и специально синтезированные полибутадиены с молекулярной массой (ММ) от 700 до 38 000 ед. (табл. 1).

Таблица 1

Структура и свойства жидких полидиенов

Марка каучука	Содержание звеньев, %		ММ	ММР
	1,4-цис	1,2-звенья		
НМПБ	75–80	3–5	38 000	12,5
НМПБ-Н	78–82	3–5	35 000	11,0
СКДНС	78	5	12 000	10,0
ПБН1	75	5	4 000	2,3
ПБН2	72	7	3 500	2,3
ПБН3	73	5	2 500	2,1
СКДН-Н	76	9	1 500	2,2
ПБН4	74	6	1 100	2,0
ПБН5	73	5	700	1,8

Композиции, содержащие (мас. ч.) серу (10,0), тиурам (3,0), каптакс (3,0), дифенилгуанидин (3,0), прогревали в алюминиевых контейнерах в термостате, определяя твердость по Шору А (H_A) шестимиллиметровых образцов. Начало сшивания фиксировали по времени индукционного периода τ_i – времени начала подъема твердости, изменение которой в ходе эксперимента характеризовало кинетику вулканизации жидких полидиенов (рис. 1).

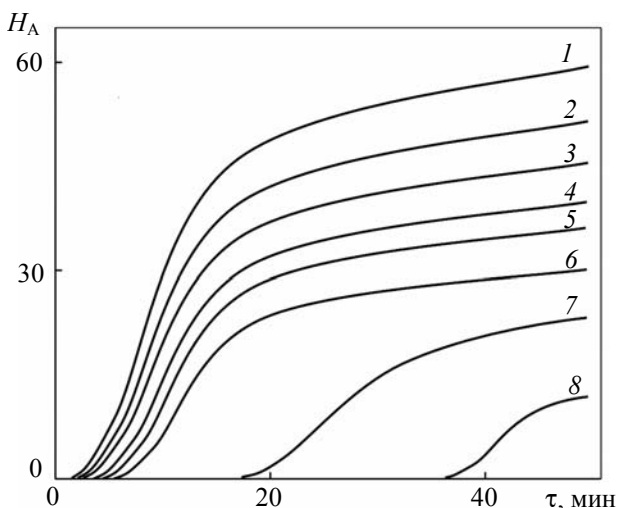


Рис. 1. Изменение твердости по Шору А (H_A) композиций на основе олигобутадиенов в ходе вулканизации при 60°C:

1 – НМПБ; 2 – НМПБ-Н; 3 – СКДНС; 4 – ПБН-1; 5 – ПБН2; 6 – ПБН3; 7 – СКДН-Н; 8 – ПБН-5

Прогрев при температурах 60–100°C привел к сшиванию всех исследуемых образцов, за исключением ПБН5, при замедлении начала (рис. 1 – увеличение индукционного периода) и снижении степени (максимальной твердости) вулканизации с уменьшением как температуры, так и ММ полибутадиенов. Более заметно эти закономерности проявились при 60°C.

Из графической зависимости $\tau_i = f(MM)$ (рис. 2) получено экстраполяционное значение $M_{кр} \approx 2$ тыс., которая определяет длину макромолекулы полибутадиена $L_{кр}$, при превышении которой при 60°C происходит (начинается) более эффективное сшивание жидкого каучука. Из предположения сшивания олигобутадиенов через их первичный, термофлуктуационный, распад можно считать, что в данном случае $M_{кр}$ соответствует статистически вероятному участку цепи, который гарантированно обеспечивает первоначальный ее разрыв с последующей активацией присоединения серы к макромолекулам.

Расчеты показали, что этой критической ММ соответствует число звеньев мономера бутадиена $n_{кр} = 2000 : 54 = 37$ в составе макромолекулы. Учитывая размеры сегмента Куна

$S = 7$ мономерных звеньев [5], можно предположить, что при $M_{кр} \geq 5S$ и 60°C в полибутадиене гарантированно начинаются термофлуктуационные процессы, приводящие к химическим реакциям взаимодействия серно-ускорительной группы с олигодиеном.

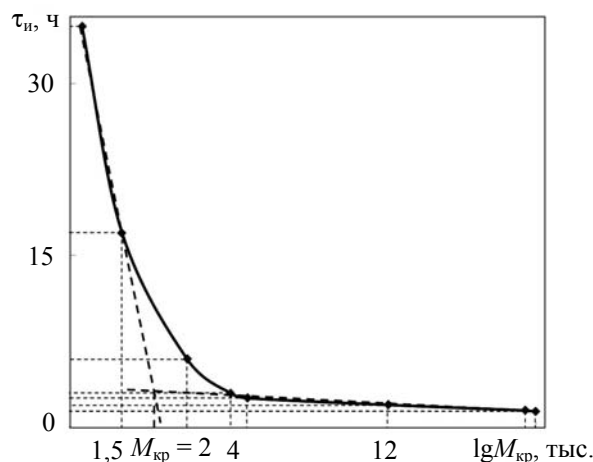


Рис. 2. Индукционный период τ_i вулканизации олигобутадиенов различной молекулярной массы при 60°C

Рассмотренный механизм сшивания олигобутадиенов подтверждается уменьшением (за счет деструкции) и далее увеличением (вследствие протекания межмолекулярных реакций) ММ высокомолекулярных полидиенов в ходе вулканизации. В данном случае при прогреве пленок олигобутадиенов последовательно происходят преимущественные термофлуктуационные превращения 1,4-структур в CH_2 -фрагменты цепей и/или другие процессы с предпочтительным участием *цис*-1,4-звеньев. В ИК-спектрах олигодиенов при взаимодействии их с серой не наблюдали полос поглощения, соответствующих появлению СО- и ОН-групп.

По нашему мнению, представления о $M_{кр}$ можно применить для обоснования термодеструкции карбоцепных линейных полидиенов. Если изобразить среднестатистическую вероятность N_p осуществления этих разрывов в форме кривой $N_p = f(MM)$, то началу ее подъема будет соответствовать величина $M_{кр}$ (рис. 3), а плато – среднестатистическая длина L_p (M_p) осколков цепи, на которые распадаются макромолекулы исследуемого полимера под действием начальных термофлуктуаций.

Возможно, что $L_p = M_p$ является той длиной цепи, на которой с вероятностью реализуется хотя бы один акт образования стабильного продукта первоначального термофлуктуационного разрыва макромолекул. В рамках рассмотренных представлений становится понятным увеличение числа осколков цепи при увеличении ММ поли-

меров: допустимое количество повреждений макромолекулы тем выше, чем длиннее цепь.

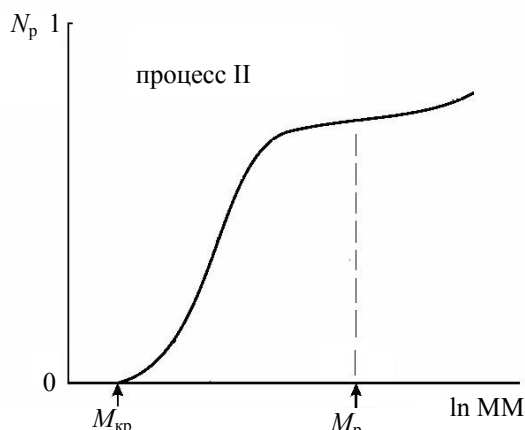


Рис. 3. Среднестатистические вероятности разрыва цепи N_p при увеличении молекулярной массы полидиенов

Разделив начальную $MM = M_\eta$ на M_p , можно получить критерий деструкции h_d , величина которого будет тем выше, чем длиннее макромолекула (табл. 2)

Таблица 2

**Критерии деструкции h_d
пленок (20 мкм) товарных полидиенов
(расчет по уравнению МКХ)**

Каучуки с исходной характеристической вязкостью	Температура прогрева, °С			
	80	100	120	140
НК $[\eta]_0 = 5,7$ дл/г	2,2	2,8	3,2	3,6
СКИ-3 $[\eta]_0 = 4,1$ дл/г	1,5	2,2	2,5	2,7
СКИЛ $[\eta]_0 = 4,7$ дл/г	1,6	2,3	2,4	2,5
СКДн $[\eta]_0 = 3,2$ дл/г	1,5	1,9	2,5	3,0
СКДт $[\eta]_0 = 2,3$ дл/г	1,2	1,2	1,3	1,4
СКДЛ $[\eta]_0 = 2,5$ дл/г	1,2	1,4	1,5	1,6

Принимая за основу принцип относительного сравнения и используя для этой цели уравнение [6] Марка – Куна – Хаувинка

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

предлагается следующая формула:

$$h_d = \frac{M_0}{M} = \alpha \sqrt{\frac{[\eta]_0}{[\eta]}}$$

где h_d – критерий деструкции из измерений характеристической вязкости; α – константа уравнения МКХ ($\alpha_{cp} = 0,75$ – величина, усредненная из расчетов 35 пар «полимер – растворитель»); $[\eta]$ – характеристическая вязкость образцов, исходная и текущая.

К достоинствам этого критерия следует отнести то, что он позволяет сравнивать эффек-

тивность распада (а также структурирования при $h_d < 1$) различных полимеров в разнообразных по своей природе химических реакциях и условиях их проведения.

Расчет M_p по уравнению

$$M_p = M_\eta / h_d$$

может быть применен для оценки любых молекулярно-структурных изменений линейных полимеров на различных этапах и условиях проведения химических реакций. В табл. 3 представлены расчетные характеристики продуктов термодеструкции эластомеров при 100°С с использованием критерия h_d из данных табл. 2.

Анализ данных свидетельствует о том, что для полиизопренов порядок величин M_p примерно совпадает, а для полибутадиенов наблюдается некоторое превышение значений M_p у менее регулярного и имеющего большую ММ титанового СКДт.

Таблица 3

**Расчетные значения
средневязкостной молекулярной массы
продуктов окисления полидиенов (при 100°С)**

Каучуки	M_η , тыс.	Подложка	Стекло, 20 мкм	Крошка
		КВг	20 мкм	Крошка
		M_p , тыс.	M_p , тыс.	M_p , тыс.
НК	865	256	247	577
СКИ-3	665	226	179	511
СКДн	298	157	137	221
СКДт	438	225	173	334

Необходимо учитывать, что M_p (L_p), N_p являются среднестатистическими величинами. Следует ожидать уменьшения вероятности образования продуктов реакции с меньшими или большими, чем M_p , значениями молекулярной массы.

Все изменения глубины деструкции обусловлены рядом факторов. Во-первых, степень чистоты исходных продуктов – добавки противостарителей [7] способствуют уменьшению $\Delta[\eta]$, т. е. увеличивают M_p или степень сохранения ММ и свойств полидиенов. Кроме того, применение в эксперименте различных партий каучуков может определить неконтролируемые изменения h_d . Во-вторых, видом исследуемого полимера – у полидиенов h_d намного выше, чем у этиленпропиленовых сополимеров [8]. В-третьих, условиями проведения эксперимента – пленки карбоцепных полимеров термоокисляются по h_d в меньшей степени, чем их экструдаты [9].

Таким образом, с увеличением ММ (в полидиенах) должны наблюдаться две последовательные реакции:

1) межмономерная деструкция, в которой участвуют отрезки цепи с $M_\eta = MM \gg M_{кр}$. Ее

результатом становятся статистически вероятные осколки макромолекул M_p с полезным выходом 1% для полибутадиенов при 60°C. Это позволяет утверждать, что даже при полном (100%) связывании каждого осколка цепи кислородом его количество будет сопоставимо с погрешностью осуществления большинства методов определения связанного кислорода в органических полимерах;

2) термоокислительная – оксидеструкция, в которой участвуют отрезки цепи со среднестатистически вероятной $MM = M_p$. Это предполагает накопление энергии на менее длинном участке макромолекул полидиенов.

Так как увеличение температуры химических реакций способствует углублению деструкции полимеров, величины L_p и M_p определяют значения критерия h_d , возрастающего при увеличении температуры. При этом чисто формальный подход к обоснованию h_d как глубины деструкции макромолекул определяет существенные различия в количестве осколков (т. е. величинах L_p и M_p) в середине и по завершению реакций в полидиенах. Увеличение температуры с 80 до 140°C приводит к увеличению h_d , т. е. к уменьшению L_p и M_p . Однако предположение о значительных различиях в длине L_p участка макромолекулы до ее статистически вероятного разрыва M_p в двух последовательных процессах – межмономерного и окислительного распада полидиенов, требует дальнейших исследований и обоснований.

Неравноценность энергий различных химических связей определяет разные варианты термофлуктуационного распада макромолекул. В полидиенах наиболее слабыми являются межмономерные C–C-связи. Это определяет «двухступенчатое» изменение (уменьшение) молекулярной массы при термоокислении: первый распад цепей обусловлен межмономерной, а второй – термоокислительной деструкцией макромолекул. Разрыв связей происходит преимущественно по дефектным – слабым местам вида 1,4-*цис-транс*-1,2-(3,4-) межмономерных переходов, на которых концентрируется термофлуктуационная энергия.

Заключение. Преобладание разрывов цепей над их сшиванием является суммарным резуль-

татом термофлуктуационного распада макромолекул в начале фактически любого (в том числе вулканизации) химического процесса в полимерах. На наш взгляд, является неоспоримыми начальный термофлуктуационный разрыв «слабых» связей линейных макромолекул с последующей передачей реакций на более сильные химические связи как начальный акт химической реакции во всех без исключения полимерных системах.

Литература

1. Бартенев, Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров / Г. М. Бартенев. – М.: Химия, 1984. – 280 с.
2. Нелинейная динамика зигзагообразных молекулярных цепей / А. В. Савин [и др.] // Успехи физических наук. – 1999. – Вып. 3. – С. 255–270.
3. Барабин, С. С. Свойства окисленных полидиенов в пленках различной толщины: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / С. С. Барабин. – Воронеж, 2010. – 190 л.
4. Чичварин, А. В. Изучение термоокислительных процессов в эластомерных системах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / А. В. Чичварин. – Воронеж, 2005. – 121 л.
5. Шутилин, Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: монография / Ю. Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., 2003. – 871 с.
6. Шляпников, Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю. А. Шляпников, С. Г. Кирюшников, А. П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
7. Казакова, А. С. Старение полидиенов в присутствии стабилизирующих добавок и их смесей: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / А. С. Казакова. – Воронеж, 2011. – 145 л.
8. Аномалии в растворимости при окислении пленок полимеров / Ю. Ф. Шутилин [и др.] // Каучук и резина. – 2011. – № 2. – С. 40–42.
9. Аномалии в растворимости образцов, полученных многократной экструзией / Ю. Ф. Шутилин [и др.] // Пластические массы. – 2011. – № 2. – С. 59–60.

Поступила 20.03.2012

УДК 541.64:678.01

И. С. Баулин, аспирант (БГТУ); **В. В. Яценко**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**С. Г. Михалёнок**, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);**Н. М. Кузьменок**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);**Т. А. Ковальчук**, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);**С. В. Нестерова**, ассистент (БГТУ); **Т. А. Бутько**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛА В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ТЕРМООКСИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучена возможность применения в качестве термостабилизаторов полиэтилена высокого давления (ПЭВД) впервые синтезированных производных пиразола: 1-ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1*H*-пиразола (добавка 1) и 4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1*H*-пиразола (добавка 2). Установлено, что введение в ПЭВД добавок 1 или 2 в количестве 0,05–0,10 мас. % увеличивает такие физико-механические показатели образцов, как прочность при разрыве в 1,2–1,5 раза и относительное удлинение в 2,3–3,0 раза по сравнению с нестабилизированными образцами. Синтезированные добавки эффективнее применяемого в промышленности термостабилизатора Тиоалкофен МБП.

The possibility of use as high-pressure polyethylene heat stabilizers of two first synthesized pyrazole derivatives (1-acetyl-4-methyl-3(5)-(2-(3-nitrophenyl)vinyl)-1*H*-pyrazole (stabilizer 1) and 4-benzoyl-3-(2-(4-nitrophenyl)vinyl)-1-tosyl-5-phenyl-1*H*-pyrazole (stabilizer 2)) has been studied. It is established that the introduction of 0,05–0,1 wt. % of stabilizer 1 or 2 to the high-pressure polyethylene leads to increase such physico-mechanical properties of the sample as tensile strength in 1,2–1,5 times and elongation in 2,3–3,0 times in comparison with the unstabilized sample. Synthesized substances are more effective than employed Tioalkofen MBP.

Введение. Тепловое воздействие на полимеры, в частности на полиэтилен высокого давления (ПЭВД), способствует их ускоренному разложению, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на физико-механических свойствах полимерных материалов и значительно снижает сроки эксплуатации изделий из них.

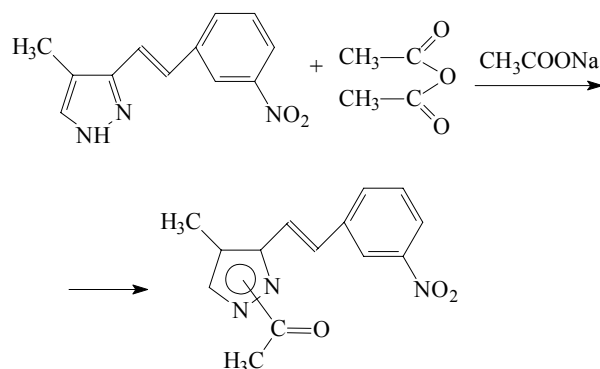
Процессы старения полимеров можно затормозить введением необходимого количества специальных химических веществ – стабилизаторов. Эти добавки заметно повышают стабильность материалов, их стойкость к внешним воздействиям, расширяют области применения полимерных изделий и увеличивают сроки их эксплуатации.

Очевидно, что при увеличении срока службы полимерных изделий значительно сокращаются материальные и энергетические затраты как на стадии получения последних, так и при переработке отходов.

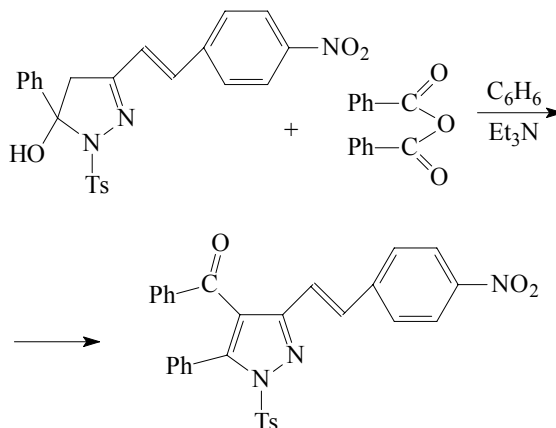
Основная часть. Данная работа посвящена исследованию возможности применения в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции полиэтилена высокого давления впервые синтезированных на кафедре органической химии УО «БГТУ» производных пиразола [1, 2].

В качестве добавок использовали 1-ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1*H*-пиразол (добавка 1) и 4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1*H*-пиразол (добавка 2).

Добавка 1 получена в результате ацетилирования 4-метил-(2-(3-нитрофенил)винил)-1*H*-пиразола уксусным ангидридом с выходом 92%:



Добавка 2 получена с выходом 81% действием бензойного ангидрида на 5-гидрокси-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-4,5-дигидропиразол:



Структура полученных соединений доказана с использованием современных физико-

химических методов анализа (ИК- и ПМР-спектроскопии). Данные спектров приведены в экспериментальной части. Так, в ИК-спектре добавки 2 отсутствует полоса поглощения гидроксильной группы, характерная для исходного синтона, и наблюдается полоса поглощения при 1648 см^{-1} , что свидетельствует о наличии карбонильной группы, сопряженной с ароматическим кольцом [3]. Полосы поглощения асимметричных и симметричных валентных колебаний связей S=O тозильного фрагмента проявляются при 1394 и 1170 см^{-1} соответственно. В ^1H ЯМР спектрах данного соединения исчезает АВ-спиновая система сигналов метиленовых протонов пиразолинового цикла, характерная для исходных субстратов, что свидетельствует о произошедшей дегидратации.

Испытания стабилизирующих свойств добавок проводили по следующей методике: на обогреваемые лабораторные микровальцы (температура горячего вала 140°C) помещали навеску полиэтилена высокого давления массой 30 г , и при интенсивном перемешивании до получения гомогенизированной массы добавляли заданное количество термостабилизатора (0,05, 0,1 и 0,2 мас. %). Из отвальцованного полотна на обогреваемом прессе при $t = 160\text{--}180^\circ\text{C}$ и давлении $3,2\text{ кгс/см}^2$ в течение 1–2 мин прессовали пленки, из которых были вырезаны равные полоски. Последние помещали в термошкаф, где их нагревали до 90°C в течение определенного времени (24, 48, 72 ч).

Поскольку изделия из ПЭВД эксплуатируются в основном в условиях, характеризующихся растягивающим усилием, то целесообразно было изучить влияние вводимых добавок на эластичность материала и его прочность при разрыве. Деформационно-прочностные характеристики материала определяли на разрывной машине РМИ-60 в соответствии с ГОСТ 11262–80 при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ и массе груза 30 кг .

Прочность при разрыве определяется по следующей формуле:

$$\sigma = F / S,$$

где σ – прочность при разрыве, МПа; F – усилие, Н; S – площадь поперечного сечения полимерного образца, мм^2 .

Площадь рассчитывается по следующей формуле:

$$S = h \cdot \delta,$$

где h – ширина рабочей зоны образца, мм, во всех опытах $h = 10\text{ мм}$; δ – толщина образца, мм.

Экспериментальные данные (изменение прочности на разрыв (МПа) и относительного удлинения (%)) полимерных образцов от време-

ни старения и содержания стабилизаторов 1 и 2) представлены на рис. 1–4.

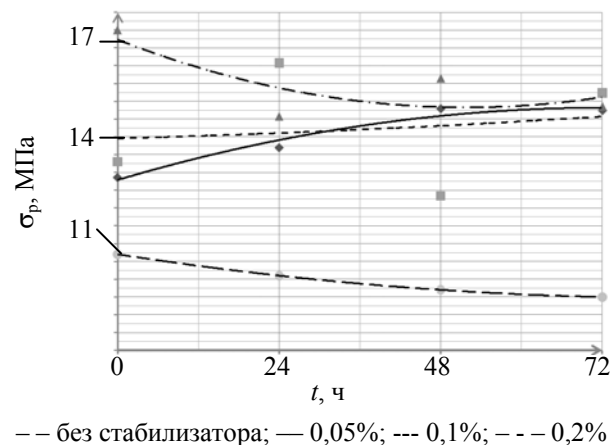


Рис. 1. Изменение прочности на разрыв полимерных образцов (σ_p , МПа) в зависимости от времени старения и процентного содержания добавки 1

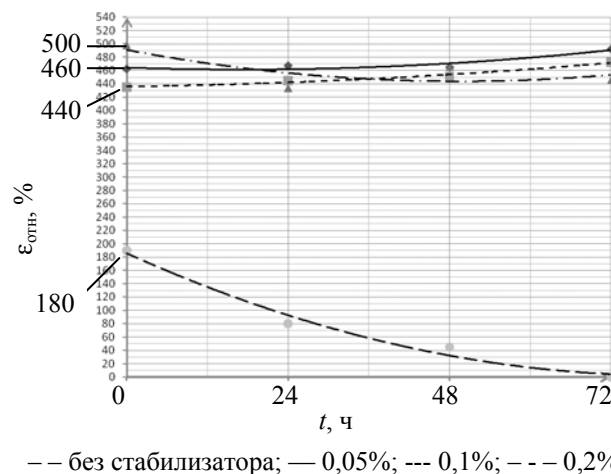


Рис. 2. Изменение относительного удлинения ($\epsilon_{отн}$, %) полимерных образцов в зависимости от времени старения и процентного содержания добавки 1

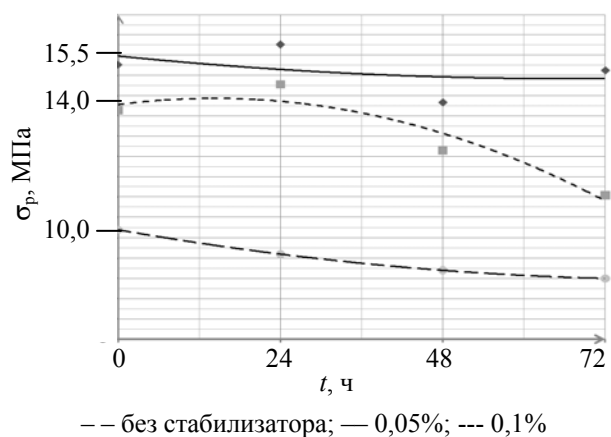


Рис. 3. Изменение прочности на разрыв полимерных образцов (σ_p , МПа) в зависимости от времени старения и процентного содержания добавки 2

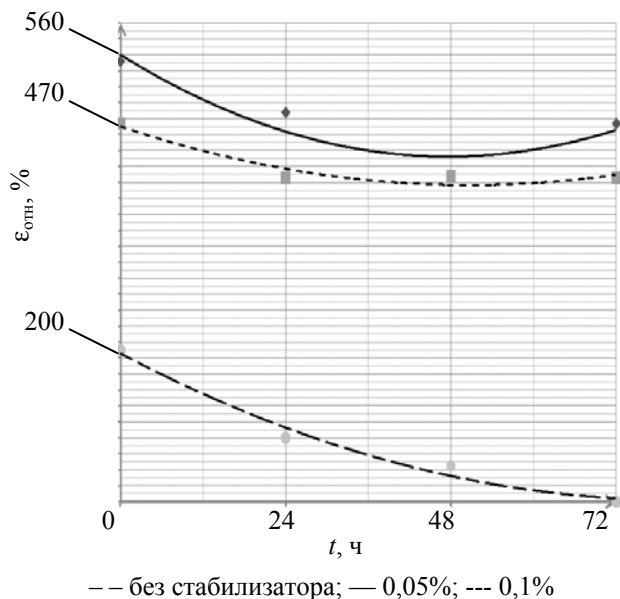


Рис. 4. Изменение относительного удлинения полимерных образцов ($\epsilon_{отн}$, %) в зависимости от времени старения и процентного содержания добавки 2

Анализ приведенной зависимости (рис. 1) позволяет сделать вывод, что введение добавки 1 повышает прочность на разрыв испытуемых образцов по сравнению с нестабилизированным полиэтиленом. В процессе старения модифицированных образцов прочность их повышается (при содержании стабилизатора 0,05–0,10 мас. %). Существует точка зрения, согласно которой молекулы добавок могут улавливать энергию извне [4]. Эта теория может быть применена к исследуемым нами веществам ввиду наличия в их структурах протяженных систем сопряженных связей. Можно также предположить, что молекулы добавок не только подавляют процесс термоокислительной деструкции ПЭВД, но и содействуют сшивке макромолекул полимера, которая увеличивает его прочность.

Согласно рис. 3 и 4, композиции с содержанием стабилизатора 2 в концентрации 0,05% проявляют хорошие прочностные свойства на протяжении всего периода старения. Для композиций с содержанием стабилизатора 0,1% при 72 ч старения прочность ухудшается, но она выше по сравнению с прочностью несостаренных образцов. Эластичность образцов несколько снижается по прошествии 72 ч старения, однако незначительно (рис. 4). Это можно объяснить преимущественно протеканием процесса сшивания, а не деструкции данных образцов при старении.

В целом, все композиции проявляют хорошие прочностные свойства до 48 ч старения. При увеличении продолжительности теплового облучения до 72 ч прочность образцов снижается. Эластичность сохраняется практически

на первоначальном уровне без ощутимых колебаний (рис. 2 и 4). Таким образом, наилучшие физико-механические показатели наблюдались у полимерных образцов, стабилизированных добавкой 1 в количестве 0,05–0,20 мас. %. Введение 1-ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1*H*-пиразола (стабилизатора 1) практически без изменения сохраняет эластичность исходного полиэтилена при старении до 72 ч включительно при сохранении высоких показателей прочности при разрыве.

Эффективность второго стабилизатора 4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1*H*-пиразола несколько ниже, но при этом значения ϵ и σ_r выше, чем у композиций с применением промышленно используемых стабилизаторов (например, при содержании в образцах полиэтилена высокого давления фотостабилизатора тинувина 0,8 мас. % коэффициент старения по прочности при разрыве равен 0,74) [5]. Коэффициенты старения по прочности исследуемых образцов, представленные в таблице, рассчитаны по формуле

$$K_{ст} = \sigma (\text{после старения}) / \sigma (\text{до старения})$$

Коэффициенты старения по прочности образцов ПЭВД, стабилизированных добавками 1–2 при их концентрации 0,1%

Добавка	Время старения		
	24 ч	48 ч	72 ч
1-Ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1 <i>H</i> -пиразол (стабилизатор 1)	1,2	0,93	1,15
4-Бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1 <i>H</i> -пиразол (стабилизатор 2)	1,05	0,93	0,84

Экспериментальная часть. ИК-спектры полученных соединений были записаны на ИК-Фурье-спектрометре «Nexus» («Nicolet») в таблетках KBr. Спектры ПМР растворов веществ в CDCl₃ с ТМС в качестве внутреннего стандарта получены на спектрометре «Bruker AVANCE» (400 МГц). Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ на пластинках с силикагелем «Kieselgel 60 F₂₅₄» (Merck), элюент: эфир – петролейный эфир, проявитель – пары йода или 4%-ный раствор KMnO₄.

Очистку растворителей проводили по стандартным методикам [6].

1-Ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1*H*-пиразол (добавка 1).

К 1,0 ммоль 4-метил-3-(2-(3-нитрофенил)винил)-1*H*-пиразола приливают 3,0 мл свежеприготовленного уксусного ангидрида и добавляют

0,1 г безводного ацетата натрия. При мягком нагревании (до 50°C) все растворяют и выдерживают в течение 5 ч и еще 10–20 ч без нагревания. Затем разбавляют водой вдвое, через 1 ч нейтрализуют 10%-ным раствором NaOH, отфильтровывают осадок и промывают водой. Выход составляет 92%. $T_{пл} = 180–182^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1731 (C=O), 1525 (NO_2), 1350 (NO_2).

ПМР-спектр (δ м. д., J Гц): 2,13 (3H, д, $J = 0,5$, 4- CH_3 -гет.), 2,52 (3H, д, $J = 0,5$, 5- CH_3 -гет.), 2,72 (3H, с, CH_3 -C=O), 7,14 (1H, д, $J = 16,4$, $\text{CH}=\text{C}$), 7,41 (1H, д, $J = 16,4$, $\text{HC}=\text{C}$), 7,54 (1H, м, C_6H_4), 7,82 (1H, м, C_6H_4), 8,13 (1H, м, C_6H_4), 8,39 (1H, м, C_6H_4).

4-Бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1H-пиразол (добавка 2).

Растворяют 0,226 г (1,0 ммоль) свежеприготовленного бензойного ангидрида в 10 мл бензола и добавляют 0,14 мл триэтиламина и 0,463 г (1,0 ммоль) 5-гидрокси-2-пиразолина, при этом раствор окрашивается в оранжевый цвет. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 3 ч, добавляя один раз бензойный ангидрид на кончике шпателя. После исчезновения исходного пиразолина реакционную смесь промывают водным раствором NaHCO_3 , затем водой, отгоняют при пониженном давлении бензол и оставшееся масло разбавляют смесью этанола и диэтилового эфира. После кристаллизации отфильтровывают 0,41 г светло-желтого 4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1H-пиразола. Выход составляет 81%. $T_{пл} = 114–115^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 1648 (C=O), 1517 (NO_2), 1595 (аром.), 1394 (S=O), 1342 (NO_2), 1170 (S=O), 925 (=CH).

ПМР-спектр (δ м. д., J Гц): 2,40 (3H, с., CH_3), 7,17–7,25 (10H, аром., $\text{CH}=\text{C}$), 7,36 (1H, м, C_6H_5), 7,51–7,58 (7H, м, аром., $\text{CH}=\text{C}$), 8,17 (2H, д, $J = 8,7$, C_6H_4 - NO_2).

Заключение. Полученные данные свидетельствуют о высокой термостабилизирующей активности добавок 1–2. Оптимальная концентрация указанных веществ, обуславливающая достаточные прочность и эластичность в процессе старения материала, составляет 0,05–0,10%. Установлено, что введение в ПЭВД добавок 1 (1-ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1H-пиразол) или 2 (4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1H-пиразол) в количестве 0,05–0,10 мас. % увеличива-

ет такие физико-механические показатели образцов, как прочность при разрыве в 1,2–1,5 раза и относительное удлинение в 2,3–3,0 раза по сравнению с нестабилизированными образцами. Синтезируемые вещества более эффективны, чем применяемый в промышленности термостабилизатор Тиоалкофен МБП [7].

Сохранение прочности и эластичности стабилизированных образцов ПЭВД обеспечивается подавлением процессов термоокислительной деструкции при участии молекул добавок 1 и 2 и их содействием в сшивке макромолекул. Не следует упускать из вида также предполагаемое возможное поглощение тепловой энергии сопряженными системами кратных связей, присутствующими в молекулах добавок 1 и 2, благодаря чему дезактивируются реакционные центры полимерных макромолекул.

Литература

1. Ковальчук, Т. А. Синтез NH-пиразолов и исследование их способности к солеобразованию / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 62–64.
2. Ковальчук, Т. А. Рециклизация 3-(2-арилвинил)-5-гидрокси-1-тозил-5-фенил-4,5-дигидропиразолов в реакции с уксусным ангидридом / Т. А. Ковальчук, Н. М. Кузьменок, А. М. Звонков // Весці АН Беларусі. – 2006. – № 2. – С. 54–57.
3. Преч, Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афольтер. – Пер. с англ. – М.: Мир: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 438 с.
4. Цвайфель, Х. Добавки к полимерам: справочник: 6-е изд. / под ред. В. Б. Узденского, А. О. Григорова. – СПб.: Профессия, 2010 г. – С. 1138.
5. Светостабилизация самозатухающего тальконаполненного полиэтилена / В. И. Развенков [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1986. – № 7. – С. 1648–1650.
6. Armarego, W. L. F. Purification of laboratory chemicals / W. L. F. Armarego, C. Chai, C. L. L. Chai. – 5-th ed. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – 609 p.
7. Николаева, Т. А. Полимерная композиция / Т. А. Николаева, М. М. Ревяко, Ю. А. Беспалова // РЖХим. – 1980. – № 22. – С. 8.

Поступила 23.03.2012

УДК 678.4.023

Т. Н. Кухта, заведующая лабораторией (РУП «Институт БелНИИС»);
Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
 доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ)

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК ИЗ ПОРОШКОВЫХ КРАСОК В ПРОЦЕССЕ ИСКУССТВЕННОГО КЛИМАТИЧЕСКОГО СТАРЕНИЯ

В настоящей статье рассмотрено совместное действие искусственных климатических факторов (УФ-облучения, влаги, температуры) на механические свойства и структуру поверхности полимерных пленок, полученных из порошковых красок. Описаны методы и аппаратура, использованные для их исследования. Обсуждено влияние химического строения пленкообразователя и отвердителя на структуру пространственной сетки, обуславливающую механические свойства пленки и их изменение под действием климатических факторов.

The combined effect of artificial climatic factors (ultraviolet irradiation, moisture, temperature) on mechanical properties and surface structure of polymer films derived from powder paints is studied. Methods and equipment for researches are described. The chemical aging influence of film-forming material and hardening agent on the spatial grid structure that defines mechanical properties of the film and change under climatic factors is reviewed.

Введение. В современных машиностроении и строительной индустрии все больше применяются покрытия из порошковых красок вместо покрытий из жидких органорастворимых лакокрасочных материалов. Стимулирующими факторами применения порошковых красок являются: высокие эксплуатационные характеристики покрытий; безотходная технология (возвращение отходов в производственный цикл); снижение экологической нагрузки из-за отсутствия органических растворителей; повышение производительности процесса получения покрытий и др. Для деталей машин и механизмов, элементов архитектурных конструкций важное значение имеет долгосрочное сохранение целостности защитных покрытий, которые регулярно подвергаются воздействию неблагоприятных погодноклиматических факторов. Сейчас наибольшее распространение получили порошковые краски на основе следующих пленкообразователей: эпоксидных смол; эпоксидно-полиэфирных олигомеров (сочетание эпоксидной и полиэфирной смол) гибридных пленкообразователей; ненасыщенных полиэфирных смол [1]. В последнее десятилетие на мировом рынке порошковых красок происходит изменения в пользу полиэфирных красок, так как наблюдается резкий рост цен на эпоксидные смолы, а следовательно, на эпоксидные и гибридные порошковые составы. Предполагают также то, что полиэфирные покрытия более атмосферостойкие, чем эпоксидные и эпоксиполиэфирные, поэтому им отдается предпочтение.

Полиэфирные порошковые краски в своем составе содержат один из двух отвердителей, сшивающих макромолекулы олигомера с образованием пространственной сетчатой структуры.

Один из них – триглицидилизоцианурат (ТГИЦ), применявшийся достаточно длитель-

ный период, признан в последние годы вредным реагентом.

Другой, пришедший на смену ему, – гидроксиалкиламид, считающийся безвредным и известный под торговой маркой «Примид». Таким образом, изучение покрытий из полиэфирных порошковых красок, отвержденных ТГИЦ и примидом, в сравнении с покрытиями из гибридных порошковых составов является актуальной задачей.

Методика эксперимента и анализ результатов испытаний. Цель настоящей работы – изучение совместного действия искусственных климатических факторов (УФ-облучения, влаги, температуры) на механические свойства и структуру поверхности полимерных пленок из полиэфирных порошковых красок, отвержденных примидом и ТГИЦ, а также гибридных порошковых красок.

Объектами исследования являлись пленки толщиной 0,3–0,4 мм, шириной (10 ± 2) мм и длиной 100 мм, полученные из порошковых красок, образцы:

- 1, 2, 3, 4 – полиэфирной, отвердитель примид, цвета красный, белый, зеленый, черный соответственно;
- 5, 6 – полиэфирной, отвердитель ТГИЦ, цвет зеленый, черный соответственно;
- 7, 8 – гибридной, цвет голубой и черный соответственно.

Пленки получали на фторопластовом листе, обеспечивающем минимальную адгезию и возможность отделения пленок от подложки лезвием. Порошковую краску наносили через сито. Для оценки долговечности проводились ускоренные климатические испытания по ГОСТ 9.401 (метод 3), моделирующие условия эксплуатации в умеренно-холодном климате.

Испытания проводили в климатической испытательной камере «Feutron» тип 3826/16 (Германия) по следующему циклу:

– увлажнение образцов при температуре $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(97 \pm 3)\%$ в течение 2 ч;

– увлажнение без обогрева при относительной влажности $(97 \pm 3)\%$ в течение 2 ч;

– замораживание при температуре минус $(30 \pm 3)^\circ\text{C}$ в течение 6 ч;

– облучение образцов при создании светового потока с поверхностной плотностью энергии интегрального излучения $(730 + 140) \text{ Вт/м}^2$ при поверхностной плотности потока ультрафиолетового излучения $(30 + 5) \text{ Вт/м}^2$ с периодическим орошением водой в течение 3 мин через каждые 17 мин в течение 5 ч;

– замораживание при температуре минус $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ в течение 3 ч;

– выдержка при температуре $15\text{--}30^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 80% в течение 6 ч.

Отбор образцов осуществляли через 25; 50; 75; 100 циклов.

Пористость пленок определяли по значениям их удельной поверхности, рассчитанной по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера). Изотермы адсорбции азота снимали на приборе NOVA 2200. Газообразный азот с рабочей температурой 77 К получался испарением жидкого азота. Погрешность измерений составляла не более 10% от значений удельной поверхности.

Механические испытания проводили на современной разрывной машине T 2020 DC 10 SH (Alpha Technologies UK, США).

Температура воздушной среды – 18°C , скорость движения верхнего захвата – 10 мм/мин, зажимная длина образцов – 54 мм, количество образцов в выборке – 10.

По диаграммам «напряжение при растяжении σ (МПа) – деформация при растяжении ϵ (%)» с помощью компьютерной программы прибора рассчитывали прочность при разрыве (σ , МПа), относительное удлинение (ϵ , %), модуль упругости Юнга (E , МПа) как среднее арифметическое десяти измерений.

Результаты механических испытаний пленок до воздействия на них искусственных климатических факторов представлены на рис. 1.

Анализ данных показывает, что более прочные и эластичные пленки образуются из полиэфирных красок, особенно отвержденных примидом. Прочность образцов 1–4 в среднем составляет 24,6 МПа, в то время как прочность образцов 7, 8 – всего 17,4 МПа. Относительное удлинение при разрыве – 2,35 и 1,66% соответственно. Модуль упругости 1610 и 1865 МПа.

Таким образом, пленки из полиэфирных порошковых красок прочнее пленок гибридных порошковых составов на 41%, эластичнее на 42%. Меньший на 16% модуль упругости поли-

эфирных пленок по сравнению с гибридными дает основание утверждать, что в покрытиях из полиэфирных порошковых красок будут развиваться меньшие внутренние напряжения из-за большей их релаксации в легче деформируемой пленке. В свою очередь, малые внутренние напряжения в пленке обеспечивают большую долговечность пленки (сроки эксплуатации покрытий без потери их защитных свойств).



Рис. 1. Деформационно-прочностные и упругие свойства пленок из порошковых красок

Сравнивая полиэфирные порошковые составы, содержащие различные отвердители, можно заметить, что примид предпочтительнее ТГИЦ. Пленки, отверждаемые примидом, прочнее пленок, отвержденных ТГИЦ, в среднем на 14%, эластичнее их на 16%. Это объясняется

различиями в молекулярной структуре примиды и ТГИЦ. Химическая реакция сшивания олигомерных молекул ненасыщенного полиэфиром молекулами примиды протекает медленнее, требует больших температуры и времени. Однако при этом образуется более однородная, прочная и эластичная полимерная сетка.

В результате прочность и относительное удлинение при разрыве выше, а модуль упругости ниже у пленок, отвержденных примидом. Покрытия из полиэфирных порошковых составов, содержащих примид, объективно должны быть более долговечными, чем покрытия, отвержденные ТГИЦ, по причине развития в них меньших внутренних напряжений.

Поскольку пленки из порошковых красок представляют собой химически сшитые пространственные сетчатые структуры, механическое разрушение их носит хрупкий характер. Наблюдается для каждого образца соотношение:

$$\sigma = K \cdot E \cdot \epsilon,$$

где $K = 0,0066-0,0063$ для образцов 1–4; $0,0062-0,0063$ для образцов 5, 6 и $0,0057-0,0055$ для образцов 7, 8.

В пространственно-сшитых или сетчатых полимерах большое влияние на их механические свойства оказывает соотношение между молекулярной массой отрезка между узлами сетки и молекулярной массой кинетического сегмента [2].

Если $M_{к.с} \ll M_c$ (цепь кинетики гибкая и сетка достаточно редкая), то изменение частоты сетки практически не сказывается ни на высокоэластической деформации, ни на температуре стеклования полимера. Если же $M_c > M_{к.с}$, то увеличение частоты сетки (уменьшение M_c) приводит к уменьшению высокоэластической деформации и повышению температуры стеклования [2].

При очень высокой частоте пространственной сетки высокоэластическая деформация невозможна и материал при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии. Изменение прочности и увеличение частоты сетки выражается, как правило, кривой с максимумом. Небольшое число поперечных связей не затрудняет распрямление цепей при деформации, которое приводит к увеличению прочности. Однако увеличение частоты свыше оптимальной препятствует ориентационным процессам при растяжении пленок, и их прочность начинает снижаться тем больше, чем больше частота сформированной пространственной сетки.

Согласно данным ДСК (рис. 2), наименьшей температурой стеклования обладают неагезированные пленки, полученные из полиэфирного пленкообразователя, отверженного при-

мидом ($T_{ст}$ образца № 2 составляет 62°C). При отверждении этого же пленкообразователя отвердителем ТГИЦ температура стеклования возрастает на 6°C (образец № 5 и 6 на рис. 3).

Наконец самой высокой температурой стеклования ($77-82^\circ\text{C}$) характеризуются образцы пленок № 7 и 8, полученные из гибридного пленкообразователя (сочетание эпоксидной и полиэфирной смол). Таким образом, наблюдается логическая взаимосвязь между значениями температур стеклования и прочности, модуля упругости, относительного удлинения при разрыве.

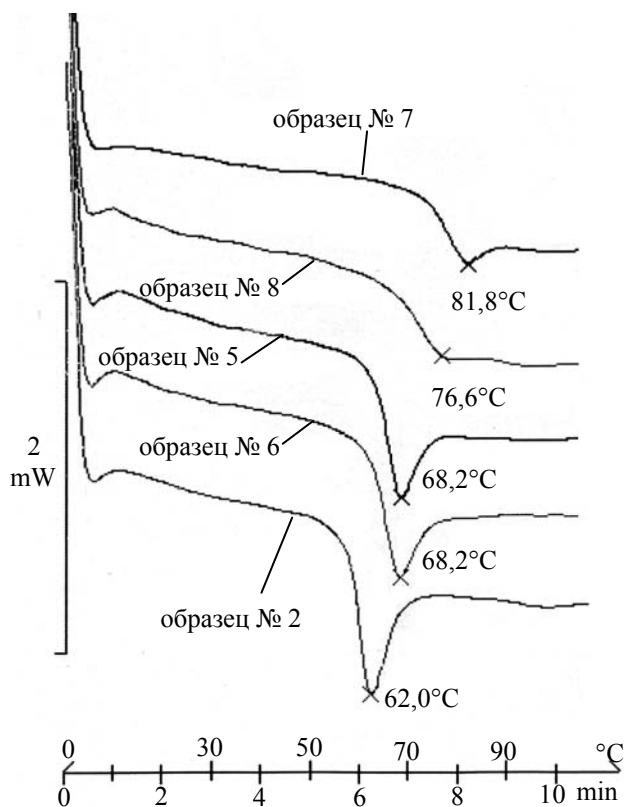


Рис. 2. ДСК пленок из порошковых красок

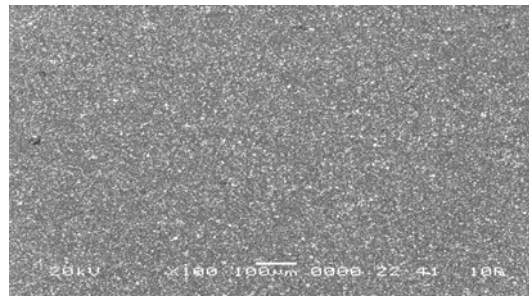
Морфологию поверхности пленок (для исследования использовалась поверхность пленки, контактирующая с воздухом, а не с фторопластовой подложкой, чтобы исключить влияние подложки) изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610LV (Jed, Япония).

Электронно-микроскопические снимки (рис. 3) свидетельствуют о различном характере поверхности пленок, а также размеров и формы частиц пигментов.

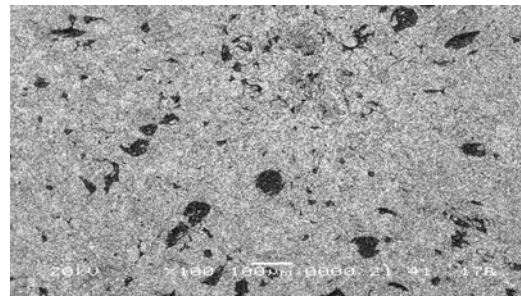
Поверхность пленок из полиэфирной порошковой краски, отвержденной примидом (образцы № 1, 4) гладкая, однородная.

Сетчатая структура сформировалась без значительных внутренних напряжений.

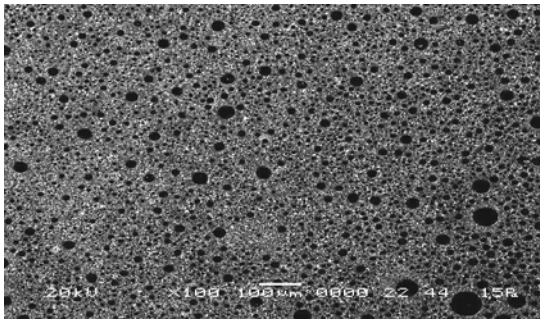
Поверхность пленки из гибридной краски (образец № 7) рельефная, сформирована в условиях больших внутренних напряжений.



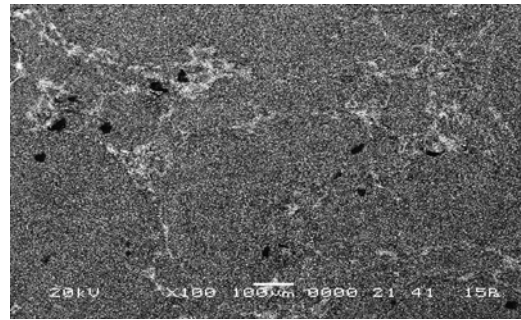
Образец № 1



Образец № 6

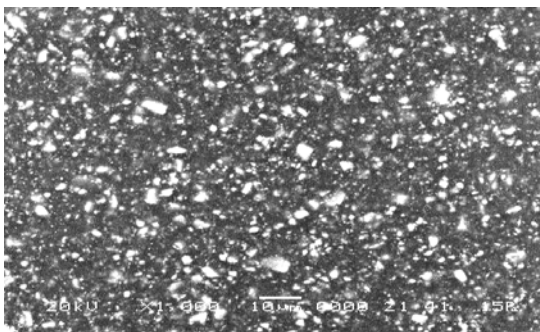


Образец № 4

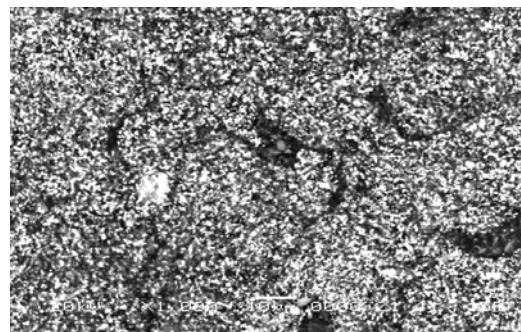


Образец № 7

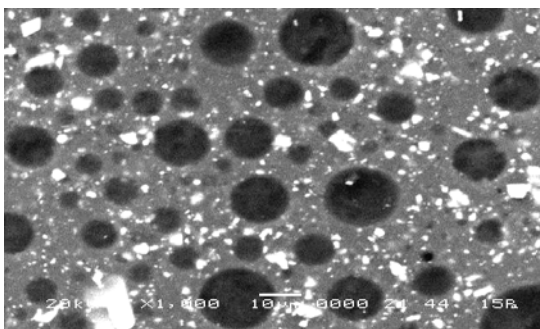
а



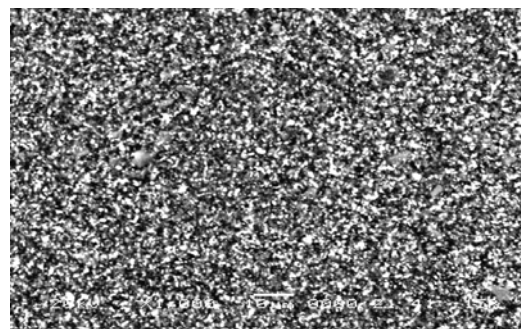
Образец № 1



Образец № 6



Образец № 4



Образец № 7

б

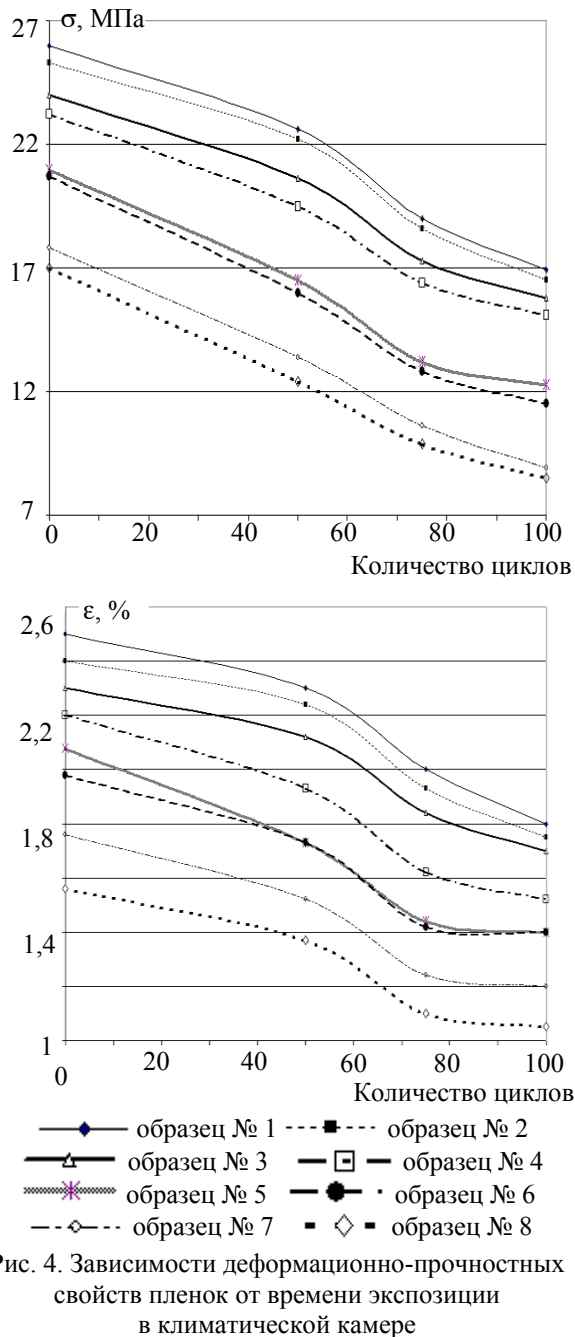
Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии полимерных пленок при увеличении:
а – 100-кратном; б – 1000-кратном

Пленки из полиэфирных порошковых составов, содержащих ТИГЦ, по характеру поверхности ближе к пленкам из полиэфирного олигомера, отвержденного примидом.

При воздействии погодных факторов на пленки в климатической камере жесткость пространственной сетки изменяется мало, поэтому модуль упругости варьируется в пределах не-

скольких процентов (не более 10%). Однако под действием тепла, УФ-излучения, влаги участки макромолекул между узлами сетки разрываются и ее деформируемость снижается. При практически линейном возрастании напряжения в пленке при ее растяжении и меньшим относительным удлинением при разрыве реализуется меньшая прочность. Поэтому с увеличе-

нием числа циклов, действующих на пленки, прочность и относительное удлинение убывают. Зависимости прочности и относительного удлинения при разрыве от времени экспозиции имеют схожий S-образный характер (рис. 4).



Поскольку кинетика радикальных реакций в твердых полимерах сильно зависит от степени сшивки макромолекул и механического напряжения на их химических связях [4], исследованные пленки различаются по скорости старения.

Так, пленки, полученные из полиэфирной смолы, содержащие примид (образцы № 1–4) сохраняют 65% исходной прочности и 72% относительного удлинения при разрыве после

воздействия на них 100 циклов в климатической камере.

Эти изменения для пленок из полиэфиров, отвержденных ТГИЦ, составляют 60 и 70% соответственно, а для гибридных пленок из эпоксиполиэфирной смолы – 50 и 67%.

Полученные нами данные для пленок из порошковых красок соответствуют положению кинетической теории прочности [5], согласно которому долговечность твердого тела, в том числе полимера, снижается с увеличением механического напряжения σ , действующего на химические углерод-углеродные связи в основной цепи макромолекул. Скорость разрушения возрастает, а долговечность пленок снижается по экспоненте:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma \cdot \sigma / R \cdot T),$$

где τ_0 – период колебаний атомов углерода, связанных химически, константа, равная 10–13 с; U_0 – потенциальный барьер разрыва химических связей; γ – структурно-чувствительный коэффициент; σ – внутреннее напряжение в полимерном материале; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная.

При испытании в климатической камере полимерные пленки периодически подвергались 100%-ному увлажнению. Важную роль в снижении прочностных и деформационных характеристик напряженных композиционных материалов играют жидкие среды, длительно действующие на них [6].

Реакция сшивки олигомерных молекул полиэфирного связующего в случае отверждения примидом осуществляется за счет химического взаимодействия концевых карбоксильных групп молекул смол с гидроксильными группами отвердителя (см. рис. 5, а).

При этом образуются сложные эфирные связи и выделяется вода, которая при больших толщинах пленок может образовывать дефекты в виде проколов. Однако этот негативный эффект можно свести к минимуму, используя в составе порошковых красок дегазирующие добавки, а также подобрав оптимальный температурно-временной режим формирования покрытий. Выполненная нами по методу БЭТ оценка пористости пленок показала, что она практически не зависит от химической природы использованного отвердителя. Значения удельной поверхности образцов пленок № 1–6 колебались от 10 до 11 м²/г, т. е. в пределах погрешности измерений. Поэтому можно считать, что пористость оказывала одинаковое влияние на все образцы пленок при их испытаниях. Различия же в механических свойствах и атмосферостойкости пленок из порошковых полиэфирных красок обусловлены разной природой поперечных

химических сшивок в пространственной сетке, т. е. отличиями в химическом строении молекул отвердителя.

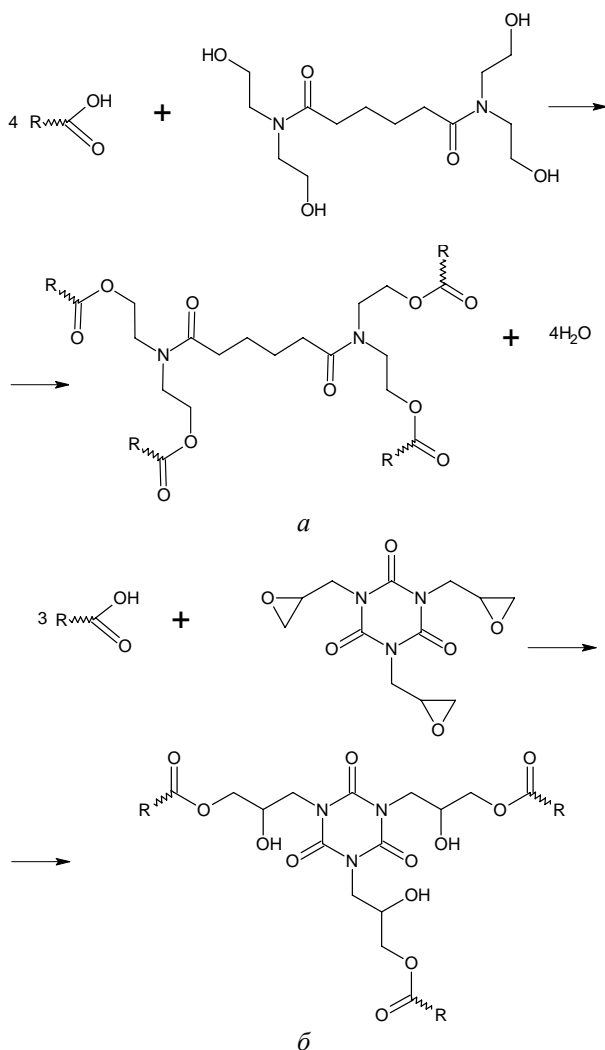


Рис. 5. Схемы отверждения полиэфирных смол примидом (а) и ТГИЦ (б)

Вместе с тем молекулярная структура примиды (алифатическое строение основы молекулы) обеспечивает сравнительно гибкие, подвижные поперечные связи пространственной сетки отвержденной пленки и, как следствие, хорошие механические свойства и высокую атмосферостойкость.

При отверждении той же порошковой полиэфирной краски ТГИЦ концевые карбоксиль-

ные группы связующего взаимодействуют с тремя эпоксидными группами отвердителя (см. рис. 5, б).

В результате отдельные молекулы полиэфирной смолы сшиваются в пространственную сетку без выделения летучего низкомолекулярного соединения. Повышенная реакционная способность эпоксидных групп ТГИЦ обеспечивает более легкую и быструю сшивку при меньших температурах и времени отверждения покрытий. Однако циклическая структура ТГИЦ обуславливает высокую жесткость поперечных сшивок в сетке, внутреннее напряжение в которой релаксирует медленно. В результате комплекс механических свойств пленок и их атмосферостойкость ухудшаются.

Заключение. Выполненные исследования показали, что из порошковых красок наиболее перспективными являются составы на основе полиэфирного пленкообразователя, содержащего примид в качестве отвердителя. Эти краски, по сравнению с другими, образуют пленки более прочные и эластичные, медленнее разрушающиеся под влиянием климатических факторов. Структура поверхности пленки гладкая, однородная, указывающая на отсутствие значительных внутренних напряжений в них.

Литература

1. Яковлев, А. Д. Порошковые краски / А. Д. Яковлев. – Л.: Химия, 1987. – 216 с.
2. Тагер, А. А. Физика-химия полимеров / А. А. Тагер; под. ред. А. А. Аскарского. – М.: Научный мир, 2007. – 573 с.
3. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / В. А. Кабанов (глав. ред.) [и др.]. – М.: Советская Энциклопедия, 1977. – Т. 3: П–Я. – 1977. – 1152 с.
4. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Булаченко. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
5. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
6. Шевченко, А. А. Физико-химия и механика композиционных материалов: учеб. пособие для вузов / А. А. Шевченко. – СПб.: Профессия, 2010. – 224 с.

Поступила 26.03.2012

УДК 667.633.2

Ф. В. Морев, аспирант (Белкоммунмаш);
Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);
Э. Т. Крутько, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДИАНОВЫХ СМОЛ ПОЛИИЗОЦИАНАТАМИ

Эпоксидные смолы и композиции, модифицированные соединениями, содержащими изоцианатные фрагменты, в последнее время представляют значительный научный и практический интерес. Однако только некоторые из них находят широкое применение. Уретановые фрагменты в молекулярной структуре эпоксидных звеньев олигомерных молекул обуславливают улучшение деформационно-прочностных свойств полимерных материалов. Целью данной работы являются разработка и исследование пленкообразующих композитов с улучшенными физико-механическими и химическими свойствами модификацией эпоксидианового олигомера полиизоцианатами.

Epoxy resin composition modified by compounds containing isocyanate fragments, in recent years are of considerable scientific and practical interest. However, only some of them are widely used. Urethane fragments in the structure of polymer materials cause the improvement of the deformation-strength properties of the latter. The aim of this work is the development and study of film-forming composites with improved physical, mechanical and chemical properties by modifying the epoxy oligomers by the polyisocyanates.

Введение. Эпоксидные и полиуретановые материалы обладают превосходными эксплуатационными свойствами, благодаря чему они нашли применение для получения высококачественных защитных покрытий [1]. Каждый из указанных типов полимеров имеет свои преимущества и недостатки: эпоксидные обладают малой усадкой при отверждении, высокой химической стойкостью, твердостью, прочностью, адгезией к полярным поверхностям и высокими диэлектрическими показателями, но уступают полиуретановым материалам по стойкости к ароматизированному топливу, стойкости к истиранию, адгезионной прочности к алюминию и цветным металлам. С другой стороны, полиуретаны имеют ограниченную стойкость к щелочам и кислотам и уступают эпоксидным полимерам по твердости и прочности.

Существуют различные пути взаимной модификации полимеров обоих типов, которые в настоящее время представлены в многочисленных публикациях, в основном в патентах, число которых прогрессивно возрастает. Анализируя имеющуюся литературу по данному вопросу, можно выделить следующие способы получения эпоксиуретановых покрытий: покрытия, получаемые с применением эпоксиуретановых олигомеров; покрытия, получаемые на основе гидроксилсодержащих эпоксидных олигомеров, изоцианатов и их аддуктов; покрытия, получаемые на основе олигоэпоксидов, полиизоцианатов и других реакционноспособных соединений; покрытия, получаемые без применения изоцианатов.

В работе [2] с целью повышения химической стойкости, а также улучшения эластичности эпоксидной композиции на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 в качестве модификатора были использованы блокированные изоцианаты.

Как показано авторами, при взаимодействии эпоксидной смолы с изоцианатом при повышенной температуре образуются термостойкие полиоксазолидоны. Это придает покрытию твердость, улучшает его механические и электрические характеристики, а формирующиеся наряду с полиоксазолидонами уретановые связи полимерного покрытия придают ему эластичность.

Известно, что варьируя химическое строение гидроксилсодержащего компонента и полиизоцианата, можно существенно изменять технологические режимы процесса отверждения (температуру, скорость сушки), а также эксплуатационные характеристики покрытий на основе. Учитывая разнообразие химического строения сырьевых компонентов, свойства антикоррозионных лакокрасочных материалов могут изменяться в широких пределах. В этой связи для целенаправленного регулирования свойств получаемых композиционных пленкообразующих систем на основе эпоксидов и полиизоцианатов необходимо расширение исследований в направлении изучения влияния количественного и качественного состава пленкообразующих эпокси-изоцианатных композиций на физико-механические свойства покрытий.

Основная часть. В данной работе представлены результаты комплексных исследований эксплуатационных характеристик покрытий на основе эпоксидной смолы, модифицированной алифатическим полиизоцианатом, перспективных для защиты металлоконструкций от коррозии в наиболее распространенной среде их эксплуатации – во влажной атмосфере. Известно, что в процессе эксплуатации в атмосферных условиях, отличающихся большим разнообразием факторов, происходит интенсивное разрушение полимерного покрытия и коррозия защищаемого металла.

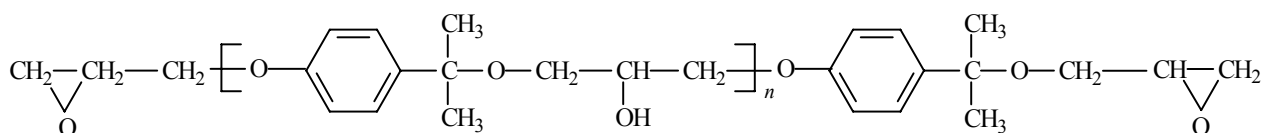


Схема 1

В связи с этим оценка стойкости покрытий в атмосферных условиях и прогнозирования их сроков службы является актуальной задачей.

В качестве объекта исследования использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 (схема 1), характеристики которой представлены в табл. 1

Таблица 1
Свойства эпоксидиановой смолы ЭД-20

Показатель	Значение
Средняя молекулярная масса	390–430
Содержание эпоксидных групп, %	19,9–22,0
Содержание гидроксильных групп, %, не более	1,7
Плотность при 20°C, кг/м ³	1166
Вязкость при 20°C, Па·с	13–28
Содержание летучих веществ, %, не более	1,0

Известно, что алифатические изоцианаты менее склонны к пожелтению под действием УФ-излучения, и поэтому они предпочтительны в лаковых композициях. В этой связи в качестве модификатора был выбран промышленно производимый алифатический полиизоцианат марки 2К 100. В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ТУ 6-02-594-85).

Пленкообразующие композиты получали путем введения в эпоксидиановую смолу ЭД-20 с отвердителем (ПЭПА) модификатора в количестве 1–5% от массы сухого остатка с последующим перемешиванием компонентов смеси до получения однородной массы. Из полученных лаковых растворов отливали пленки на металлические (медные, стальные) и стеклянные подложки. Покрытия наносили также методом пневматического распыления. Пластины со сформированными покрытиями перед испытаниями выдерживали в течение 7 сут при температуре 20–26°C.

Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора У1 в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765–73. Метод определения прочности пленок при ударе основан на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец.

Твердость лакового покрытия определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Сущность метода заключается в определении времени за-

тухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием.

Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140–78 методом решетчатого надреза. Сущность метода заключается в нанесении на готовое покрытие решетчатых надрезов с последующей визуальной оценкой состояния решетки покрытия.

Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства ШГ1 (ISO 1519, ГОСТ 6806–73). Для выполнения определения образец с покрытием медленно гнется вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°. На одном из диаметров цилиндров покрытие либо трескается, либо рвется. В этом случае считают, что покрытие имеет эластичность предыдущего диаметра испытательного цилиндра прибора, на котором оно не разрушается.

В эпокси-изоцианатных системах без катализатора основной реакцией при температуре менее 60°C является реакция уретанообразования за счет взаимодействия изоцианатных и вторичных гидроксильных групп эпоксиолигомеров (схема 2).

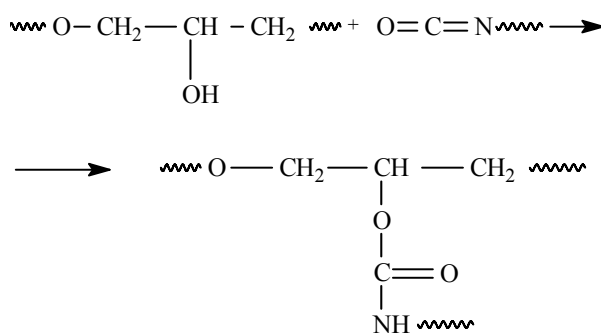


Схема 2

В случаях, когда формирование покрытий происходит в естественных условиях (без подвода тепла), процесс образования сетчатого полимера осложняется тем, что реакционная система может перейти в стеклообразное состояние, вследствие чего реакция отверждения практически прекращается. Таким образом, низкотемпературное отверждение эпоксиаминных композиций не позволяет получать покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками. Другим существенным недостатком

такого отверждения является его продолжительность. Поэтому формирование покрытий проводили не только в естественных условиях, но и при повышенной температуре. Для этого были выбраны два температурных режима: 7 сут без подвода тепла (температурный режим I) и 2 ч при 100°C (температурный режим II).

Для нахождения оптимального соотношения эпоксидный олигомер – модификатор был проведен комплекс физико-механических испытаний покрытий с различным содержанием модификатора. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, прочность при изгибе достигает максимального значения уже при содержании модификатора 2–3%. Ударная прочность также увеличивается при увеличении содержания модификатора в композиции в выбранном интервале концентраций модификатора. При этом твердость покрытия сохранялась на приемлемом уровне для применяемых в условиях эксплуатации лаковых покрытий.

Физико-механические свойства покрытий, сформированных при разных температурных режимах отверждения, существенно различаются. Повышение температуры отверждения влияет на характер концентрационных зависимостей физико-механических характеристик покрытий во всем изученном интервале соотношений компонентов. Так, покрытия, содержащие одинаковое количество модификатора и отвержденные при повышенной температуре, обладают большей относительной твердостью, ударной прочностью и меньшей эластичностью, чем покрытия, сформированные без подвода тепла. Такие изменения в характере зависимостей физико-механических свойств композиций можно объяснить значительным изменением уровня молекулярной подвижности и плотности упаковки при переходе к более «жестким» условиям отверждения. Однако повышение температуры отверждения не меняет общего характера прояв-

ления модифицирующего эффекта, а только определяет его величину.

Согласно адсорбционной теории, адгезионная прочность полимерных покрытий обусловлена образованием физических и химических связей между макромолекулами и активными центрами твердой поверхности. Наблюдаемое увеличение адгезионной прочности в разработанных нами композициях пленкообразователя, по-видимому, связано с повышением гибкости формирующейся полимерной сетки, что способствует более благоприятному расположению полимерных цепей относительно адгезионно-активных центров подложки. Также необходимо учитывать вклад в повышение адгезионной прочности уретановых групп, способных образовывать с металлической поверхностью связи координационного типа.

На прочность сцепления пленки с металлом оказывают влияние внутренние напряжения, возникающие в процессе формирования покрытий и обусловленные возникновением локальных связей между структурными элементами и адсорбционным взаимодействием пленкообразующего с поверхностью подложки. При введении модификатора значительно облегчается протекание релаксационных процессов в формируемой сетке в результате снижения плотности полимерной сшивки из-за боковых гибких уретановых ответвлений.

Увеличение содержания модификатора в эпоксидной смоле приводит к повышению ударной прочности покрытий. Такой эффект, вероятно, связан с увеличением уровня молекулярной подвижности за счет введения гибких уретановых звеньев в пространственную структуру полимерной матрицы, что способствует диссипации подводимой механической энергии удара [3].

Необходимо отметить, что содержание модификатора в эпоксидной смоле свыше 5 мас. % приводило к заметному газовыделению в смеси, и, как следствие, к дефектности полученной пленки.

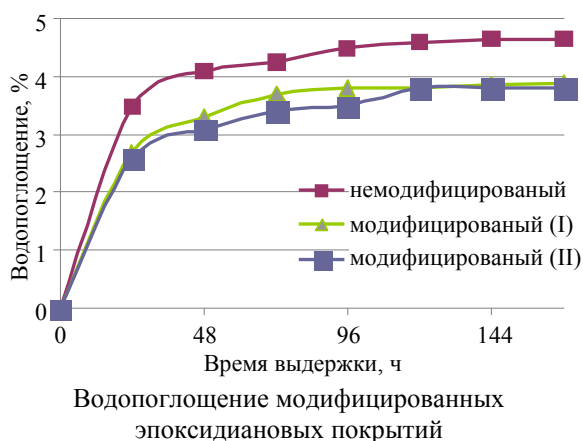
Таблица 2

Физико-механические свойства покрытий, модифицированных полиизоцианатом

Температурный режим	Содержание модификатора, %	Твердость, отн. ед.	Прочность при изгибе, мм	Прочность при ударе, см	Адгезия, балл
I режим	0,0	0,95	20	30	1
	1,0	0,74	12	30	1
	2,0	0,59	3	35	1
	3,0	0,49	1	45	1
	4,0	0,42	1	50	1
	5,0	0,37	1	50	1
II режим	0,0	0,96	15	35	1
	1,0	0,89	3	45	1
	2,0	0,72	1	50	1
	3,0	0,60	1	50	1
	4,0	0,52	1	50	1
	5,0	0,48	1	50	1

Также было обнаружено, что увеличение содержания полиизоцианата более 5 мас. % вызывает значительное ухудшение защитных характеристик покрытия вследствие их высокого водопоглощения, что можно объяснить повышенной пористостью и меньшей плотностью защитной пленки, вероятно, за счет значительного пластифицирующего эффекта модификатора. В связи с тем что стальные конструкции и устройства эксплуатируются не только внутри помещений, но и во внешней, зачастую агрессивно действующей на поверхность металла среде воды, представлялось целесообразным оценить водопоглощение защитных слоев формируемых покрытий из разработанных пленкообразующих эпоксидиановых композиций.

Водопоглощение определяли путем оценки сорбционной способности лакового покрытия по отношению к воде (см. рисунок).



Известно, что эпоксидные пленкообразующие обладают высокой химической стойкостью к действию концентрированных кислот и щелочей и широко применяются в химической промышленности, в связи с этим целесообразно изучить влияние модификатора на химическую стойкость полученных покрытий.

Было изучено влияние модификатора на защитные свойства покрытий, сформированных по различным температурным режимам. Относительная оценка защитных характеристик после экспозиции образцов в агрессивных средах в течение месяца, проведенная по методике [4], приведена в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, полученные композиты обладают улучшенными защитными свойствами по отношению к воде, 3%-ному NaCl, 10%-ному NaOH, 25%-ной H₂SO₄. Такие покрытия могут быть рекомендованы для применения в химической промышленности для защиты от коррозии резервуаров, реакторов, трубопроводов, работающих при непосредственном контакте с агрессивными средами.

Таблица 3

Результаты испытаний покрытий при экспозиции в различных средах в течение месяца

Содержание модификатора, %	Относительная оценка, %				
	H ₂ O	3%-ный NaCl	10%-ный NaOH	25%-ный H ₂ SO ₄	Неф-рас С2
0	60	40	50	20	100
3 (I режим сушки)	80	70	70	50	100
3 (II режим сушки)	80	70	70	50	100

Количественные испытания содержания модификатора более 5 мас. % изоцианата в эпоксидиановых композициях не проводились, поскольку пленки получались дефектными, по большому количеству пор из-за газовыделения, однако визуально была замечена склонность пленок к помутнению, что может свидетельствовать о значительном увеличении водопоглощения с увеличением содержания модификатора в составе пленкообразующей композиции.

Заключение. Синтезированы новые пленкообразующие композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и промышленно-производимого изоцианата. На их основе получены защитные покрытия с улучшенными адгезионными свойствами, повышенной ударпрочностью, влаго- и водостойкостью, а также повышенной устойчивостью в других более агрессивных средах.

Определено оптимальное содержание модификатора, при котором лаковая композиция обладает наиболее высокими деформационно-прочностными и защитными характеристиками.

Установлено, что полиизоцианатный модификатор катализирует процесс отверждения эпоксидиановых олигомеров и повышает их коррозионную стойкость.

Литература

1. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск: БГТУ, 2004. – 423 с.
2. Электроизоляционный лак для эмаль-проводов: пат. 2111994 РФ, С09D5/25 / М. С. Федосеев [и др.]; заявитель Ин-т техн. химии Урал. РАН. – 95122362/04; заявл. 26.12.95; опубл. 27.05.98 // Бюл. изобр. – 1998. – № 6.
3. Жарин, Д. Е. Влияние полиизоцианата на физико-механические свойства эпоксидных композитов / Д. Е. Жарин // Пластические массы. – 2002. – № 7. – С. 38–41.
4. Карякина, М. И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1977. – С. 240.

Поступила 26.03.2012

УДК 665.637.8

А. О. Шрубок, аспирант (БГТУ);
Е. И. Грушова, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
С. В. Нестерова, ассистент (БГТУ)

ОКИСЛЕННЫЕ БИТУМЫ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЫРЬЯ

Изучено влияние модификации гудронов стеаратом железа (III) на скорость процесса окисления и качество получаемых окисленных битумов. Установлены зависимости температуры размягчения полученных битумов от продолжительности окисления, динамической вязкости битумов от температуры. Определены пенетрация, индекс пенетрации, групповой состав и устойчивость к термоокислительному старению окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья. Установлено, что малые количества модификатора (до 1,5 мас. %) в сырье не оказывают влияние на скорость процесса окисления, а с увеличением содержания модификатора в сырье скорость процесса возрастает в 1,6–4,0 раза.

The effect of modification of tar by iron (III) stearate on the rate of the oxidation process and the quality of oxidized bitumen has been studied. The dependence of the softening temperature of bitumen from the oxidation time, the dynamic viscosity of bitumen on the temperature have been obtained. Penetration, penetration index, group composition and thermal-oxidative stability of oxidized bitumen modified with iron (III) stearate tar fractions have been determined. Established that the small quantities of modifier (up to 1.5 wt. %) in the raw material did not influence the the rate of oxidation, and with increasing content of the modifier in the raw material rate of the process increasing in 1.6–4.0 times.

Введение. Современные технологии получения окисленных битумов характеризуются применением различных эффективных способов воздействий на коллоидную структуру нефтяного сырья и товарных окисленных битумов [1]. С целью снижения материальных затрат на производство качественной продукции широкое распространение получают технологии интенсификации процесса окисления за счет использования модифицированного сырья [2]. Кроме интенсификации процесса окисления важной задачей остается получение качественного, соответствующего современным нормативам битума. В качестве модификаторов сырья предложено использовать вещества, которые или положительно влияют на качество получаемых продуктов, или позволяют сократить затраты на производство окисленного битума за счет сокращения времени окисления.

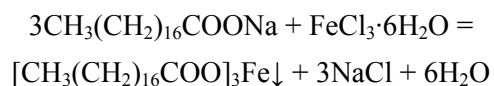
К числу первых модификаторов можно отнести такие модификаторы, как экстракт селективной очистки масел, индустриальное или антраценовое масло, фракции C₂₁–C₂₅ синтетических жирных кислот [2]. В качестве вторых могут быть использованы катализаторы окисления, например хлорид железа (III) [2], соли металлов переменной валентности [3]. Данные модификаторы интенсифицируют процесс окисления. В результате снижается время и энергетические затраты на производство окисленного битума. Однако применение хлорида железа (III) может вызвать коррозию аппаратуры за счет образования HCl по следующей схеме:



В данной работе представляло интерес подобрать такой модификатор, который, с одной стороны, интенсифицировал бы процесс окисления, а с другой – обеспечивал бы получение качественного товарного битума. Анализ литературных данных [1–3] показал, что в качестве такого модификатора могут быть использованы соли металлов переменной валентности различных карбоновых кислот.

В связи с вышеизложенным, целью работы являлось исследование влияния модификатора, представляющего собой железные соли стеариновой кислоты, на процесс получения окисленных битумов и на качественные показатели готовых битумов.

Основная часть. В качестве сырья процесса окисления использовали гудрон производства ОАО «Нафтан» (Беларусь) (табл. 1), модификатором сырья являлся стеарат железа (III), синтезированный по схеме:



К растворенному в горячей воде хозяйственному мылу (587 г), содержащему 72 мас. % стеарата натрия, при нагревании и перемешивании постепенно приливали растворенный в воде шестиводный хлорид железа (III) (125 г). Образовавшийся клейкий осадок, состоящий, согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 1), из целевого продукта и примесей стеариновой кислоты и ее натриевой соли, отфильтровали, промывали горячей водой. После высушивания и размельчения получали мелкозернистый порошок.

Таблица 1

**Свойства исходного сырья –
нефтяного гудрона (ОАО «Нафтан»)**

Показатель	Значение
Относительная плотность, ρ_{20}^{20}	1,007
Температура н. к., °С	>450
Пенетрация при 25°С, 0,1 мм	>290
Температура размягчения, °С	34,3
Групповой состав, мас. %:	
асфальтены	7,5
масла	68,4
смолы	24,1

Модификатор в количестве 0,5; 1,5; 3,0 и 5,0 мас. % вводили в подогретый до 60°С нефтяной гудрон при перемешивании. Окисление полученной сырьевой смеси проводили в лабораторном реакторе периодического действия при температуре 245°С, расходе воздуха 1400 мл/мин, продолжительности окисления 8 ч.

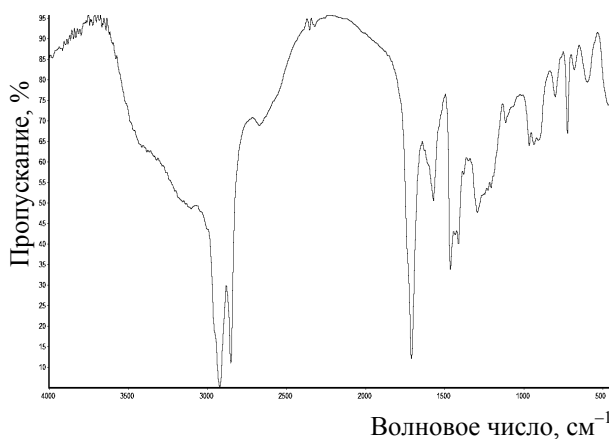


Рис. 1. ИК-спектр синтезированного стеарата железа (III)

Зависимости температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления при использовании немодифицированного сырья и сырья модифицированного стеаратом железа в количестве 0,5; 1,5; 3,0 и 5,0 мас. % представлены на рис. 2.

Согласно представленным зависимостям, введение в гудрон в качестве модификатора стеарата железа (III) оказывает каталитическое действие на процесс окисления, возрастающее с увеличением концентрации модификатора в сырье. Так, при использовании в качестве модификатора сырья стеарата железа (III) в количестве 5,0 мас. % время окисления может быть сокращено в 4 раза. Кроме того, при малых концентрациях модифицирующей добавки скорость окисления не изменяется, а при концентрации 5,0 мас. % изменяется вид и наклон прямой, характеризующей скорость изменения температу-

ры размягчения в процессе окисления. Это свидетельствует об изменении характера протекающих реакций деструкции и полимеризации.

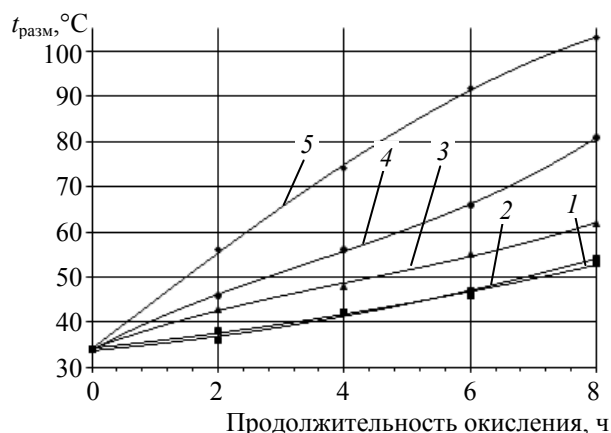


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения окисленных битумов от продолжительности окисления:

1 – окисленный битум из немодифицированного гудрона;
2, 3, 4, 5 – окисленный битум из гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) в количестве 0,5, 1,5, 3,0 и 5,0 мас. % соответственно

Согласно [1], введение в гудрон 2,0 мас. % хлорида железа катализирует процесс окисления и позволяет сократить время процесса в 1,74 раза. Как видно из рис. 2, при введении стеарата железа (III) в сырье в количестве 3,0 мас. % время окисления уменьшается в 1,7 раза, что свидетельствует о более высокой эффективности хлорного железа.

В условиях жесткой эксплуатации дорожных битумов, т. е. при периодическом воздействии напряжений сдвига, сжатия и перепада температуры, происходит разрушение дорожного покрытия, и сопротивление дорожного полотна таким нагрузкам во многом зависит от пластичности и растяжимости дорожного битума. Одним из наиболее важных показателей пластичности и твердости нефтяных дорожных битумов является пенетрация, а для характеристики степени структурированности дорожного битума применяют такой показатель, как индекс пенетрации I_p , который характеризует устойчивость битума к температурным депрессиям и рассчитывается по эмпирической зависимости [2]:

$$I_p = \frac{20 \cdot t_{RaB} + 500 \cdot \log P - 1952}{t_{RaB} - 50 \cdot \log P + 120},$$

где t_{RaB} – температура размягчения, °С; $\log P$ – логарифм пенетрации (по основанию 10) при 25°С (в единицах 0,1 мм).

В табл. 2 представлены значения пенетрации и индекса пенетрации для полученных окисленных битумов.

Таблица 2

Пенетрация и индекс пенетрации

Используемое сырье для получения окисленного битума	Пенетрация	Индекс пенетрации
Нефтяной гудрон	57,1	0,6
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (0,5 мас. %)	74,2	0,5
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (1,5 мас. %)	43,8	1,8
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (3,0 мас. %)	35,6	3,6
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (5,0 мас. %)	29,2	5,6

Согласно табл. 2, введение стеарата железа (III) в нефтяной гудрон приводит к получению окисленных битумов с низкими значениями пенетрации и более высоким индексом пенетрации. Увеличение индекса пенетрации свидетельствует о меньшей тепловой чувствительности полученных битумов, что характерно для битумов типа гель [1]. Следовательно, введение стеарата железа (III) в качестве модификатора сырья приводит к структурированию дисперсной системы битума и образованию сплошного каркаса из агрегированных частиц дисперсной фазы с иммобилизованной внутри каркаса дисперсионной средой. Такие битумы могут найти применение при производстве кровельных и строительных материалов.

Кроме того, индекс пенетрации для окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья с содержанием стеарата железа (III) более 1,5 мас. % при продолжительности окисления 8 ч, по всем показателям соответствует требованиям для кровельных и строительных битумов (ГОСТ 9548 и ГОСТ 6617).

Качество дорожного полотна зависит не только от свойств отдельных используемых материалов, но и от условий и качества их смешивания, укладки и уплотнения, которые во многом зависят от вязкости вяжущего. Измерение динамической вязкости полученных образцов битумов проводили на ротационном вискозиметре Brookfield DV-II+IV Pro (шпиндель SC4-21/13R, объем пробы 7,1 мл) при скорости вращения шпинделя 0,5 об./мин в интервале температур 50–120°C. Зависимость динамической вязкости полученных окисленных битумов от температуры представлены на рис. 3. Как видно из представленных зависимостей, с увеличением концентрации стеарата железа (III) в сырье процесса окисления динамическая

вязкость битумов возрастает, что, по-видимому, обусловлено образованием каркасной сетки из асфальтеновых комплексов.

Коллоидная структура и реологические свойства окисленных битумов во многом зависят от их группового химического состава.

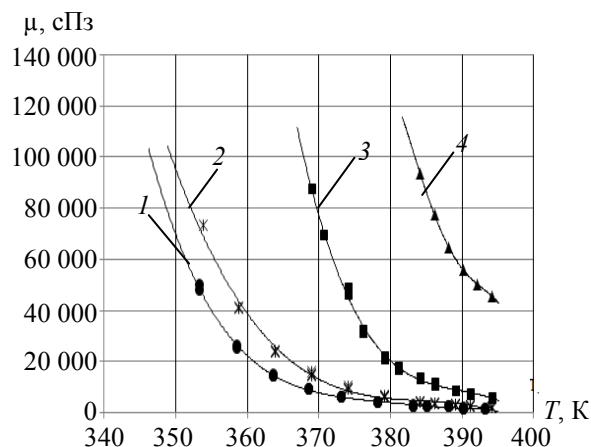


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости окисленных битумов от температуры: 1 – окисленный битум из немодифицированного гудрона; 2, 3, 4 – окисленный битум из гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) в количестве 0,5, 1,5 и 3,0 мас. % соответственно

В зависимости от строения и химических свойств компонентов битума в последних могут образовываться структурные элементы, которые будут предопределять поведение битумного материала в условиях эксплуатации. Изменение в групповом составе в процессе окисления характеризуют скорость и степень превращения веществ за счет реакций полимеризации и деструкции. В табл. 3 представлены экспериментальные данные определения группового состава полученных окисленных битумов по методу Маркуссона [4].

Таблица 3

Групповой химический состав

Используемое сырье для получения окисленного битума	Состав окисленного битума		
	Асфальтены	Мас-ла	Смо-лы
Нефтяной гудрон	18,8	61,5	19,7
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (0,5 мас. %)	19,6	59,0	21,4
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (1,5 мас. %)	25,7	54,9	19,4
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (3,0 мас. %)	27,7	53,4	18,9
Нефтяной гудрон + стеарат железа (III) (5,0 мас. %)	33,7	52,7	13,6

Таблица 4

Термоокислительная стабильность окисленных битумов

Объект	Термоокислительная стабильность		
	Изменение массы, мас. %	Изменение температуры размягчения, °С	Остаточная пенетрация, %
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона	0,13	4,6	76,5
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона, содержащего 0,5 мас. % стеарата железа (III)	0,05	3,5	82,5
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона, содержащего 1,5 мас. % стеарата железа (III)	0,05	4,1	81,1
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона, содержащего 3,0 мас. % стеарата железа (III)	0,06	5,1	74,8
Битум, полученный окислением нефтяного гудрона, содержащего 5,0 мас. % стеарата железа (III)	0,1	5,7	74,5

Из представленных экспериментальных данных видно, что увеличение количества стеарата железа (III) в исходном гудроне, по-видимому, интенсифицирует скорость реакций полимеризации, поликондессации, так как происходит увеличение содержания асфальтенов в конечных продуктах за счет превращения масел и смол. При одинаковом времени окисления битумы, полученные из модифицированного сырья, содержат большее количество асфальтенов, а по содержанию масел и смол уступают битуму, полученного традиционным способом. Как известно, увеличение количества асфальтенов в окисленных битумах свидетельствует об образовании структурной сетки из асфальтенов и снижении термочувствительности полученного битума, что подтверждает выдвинутое нами предположение об образовании битумов типа «гель» при окислении модифицированного сырья. Такие битумы обладают жесткой структурой, низкой тепловой чувствительностью и могут найти применение в качестве строительных и теплоизоляционных материалов.

Долговечность службы битумного вяжущего зависит от его стойкости к термоокислительному старению. Устойчивость к старению определяется методом испытания при нагреве в тонком слое при 163°С в течении 5 ч [2]. Результаты определения устойчивости окисленных битумов к термоокислительному старению представлены в табл. 4. Исследование термоокислительной стабильности полученных окисленных битумов показало, что введение в нефтяной гудрон стеарата железа (III) приводит к уменьшению таких показателей, как масса и остаточная пенетрация, и увеличению температуры размягчения по сравнению с окисленным битумом, полученным по традиционной технологии. Наибольшей стабильностью обладает битум, полученный окислением гудрона, модифицированного стеаратом железа (III) в количестве 0,5 мас. %. При увеличении содержа-

ния стеарата железа (III) в сырье термоокислительная стабильность уменьшается незначительно и находится в пределах требований по термоокислительной стабильности битумов (СТБ EN 12591, ГОСТ 9548 и ГОСТ 6617).

Заключение. Таким образом, выполненные исследования позволили установить, что применение стеарата железа (III) в качестве модификатора сырья оказывает каталитическое действие на процесс окисления и позволяет сократить время окисления в 1,6–4,0 раза и, соответственно, снизить временные, материальные и энергетические затраты на производство. Показано, что в процессе окисления нефтяного гудрона, модифицированного стеаратом железа (III), происходит возникновение сложной структурной сетки из асфальтенов, в результате чего образуются битумы типа «гель». Полученные битумы соответствуют всем требованиям существующих стандартов и могут быть использованы в качестве дорожного, строительного и кровельного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № X12M-051).

Литература

1. Грудников, И. Б. Производство нефтяных битумов / И. Б. Грудников. – М.: Химия, 1983. – 189 с.
2. Поконова, Ю. В. Нефтяные битумы / Ю. В. Поконова – СПб.: Синтез, 2005. – 154 с.
3. Способ получения окисленного битума: пат. 14164 Респ. Беларусь, МПК (2009) С 10 С 3/00 / А. И. Юсевич, В. М. Дашкевич, А. О. Шрубко, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова, Н. Р. Прокочук; заявитель Белорус. гос. технол. ун-т. – № а 20091538; заявл. 28.10.09; опубл. 30.04.11 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2011. – № 2. – С. 98.
4. Исагулянц, В. И. Химия нефти / В. И. Исагулянц, Г. М. Егорова. – М.: Химия, 1965. – 517 с.

Поступила 25.05.2012

УДК 628.336.515

Л. П. Шевченко, старший преподаватель (ПГУ);
О. Е. Шестопалова, кандидат технических наук, доцент (ПГУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ МЕТАНОГЕНЕЗА ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НЕФТ ТЕПЕРЕРАБОТКИ

Изучены кинетические закономерности процесса метаногенеза (анаэробного сбраживания) органосодержащих отходов очистных сооружений нефтепереработки, а также смесей этих отходов с растительными. Разработана кинетическая модель процесса и методика расчета ее коэффициентов по экспериментальным данным. Исследованы зависимости коэффициентов кинетической модели от исходного состава отходов и температуры процесса. Получена зависимость для расчета времени сбраживания, обеспечивающего требуемую величину конверсии органического вещества отходов.

The kinetics mechanism of oil-refining industry sewage organic waste anaerobic digestion is investigated. The kinetics model and its coefficients calculation by experiments results are devised. The process temperature and initial waste composition variations of kinetics model coefficients are researched. The dependence for calculation anaerobic digestion time ensuring the required waste organic matter conversion is obtained.

Введение. Изучение кинетических закономерностей процесса метаногенеза (анаэробного сбраживания) как одной из деструктивных стадий в процессе комплексной переработки органосодержащих отходов играет определяющую роль в расчете эффективности процесса в целом [1, 2]. Знание кинетики необходимо для определения оптимального значения начальной концентрации органического субстрата, расчета времени пребывания и габаритов метантенка, а также для оценки диффузионных ограничений и требований к перемешиванию. Следует учесть, что процесс метаногенеза характеризуется высокими значениями времени пребывания органического субстрата в метантенке (несколько десятков суток) и требует значительных габаритов аппарата. Поиск возможных способов повышения эффективности и ускорения метаногенеза – важная практическая задача комплексной переработки органосодержащих отходов.

Основная сложность моделирования кинетики анаэробного сбраживания заключается в многостадийности процесса, ограничивающей возможность использования классических уравнений ферментативной кинетики Моно и Михаэлиса – Ментен для формального описания одновременно протекающих стадий: кислотного гидролиза и щелочного сбраживания субстратов. Один из вариантов формального учета единовременности и взаимного влияния процессов кислото- и метанообразования основан на введении функции субстратного ингибирования. Важной особенностью периодических процессов анаэробной ферментации в сравнении с непрерывными является отсутствие притока свежего органического субстрата. Скорости развития микроорганизмов кислотной и

щелочной стадий существенно различаются (в десятки раз). Поэтому скорость реакций преобразования органического вещества отходов на разных этапах осуществления процесса зависит от концентрации продуктов жизнедеятельности микроорганизмов отдельных стадий, что также требует учета в кинетической модели. Помимо названных особенностей следует учитывать сложность контроля концентрации биомассы в ферментационной среде (требуется использование микроскопических методов), а также ее крайне незначительный прирост.

Целью исследований кинетики метаногенеза органосодержащих отходов нефтепереработки являлась разработка методики расчета коэффициентов кинетической модели процесса и времени осуществления процесса, обеспечивающего заданную величину конверсии органического вещества отходов в процессе обработки.

Основная часть. В качестве объектов метаногенеза использовались органосодержащие отходы промышленных очистных сооружений нефтепереработки (ОАО «Нафтан», г. Новополоцк). Важной особенностью этих отходов является непостоянство их состава и характеристик (влажности, плотности, содержания органического вещества и т. д.), обусловленное производственными факторами, а также различием во времени и условиях пребывания отходов на очистных сооружениях. Нами было установлено, что конверсия органического вещества в процессе метаногенеза зависит от срока хранения отходов на иловых площадках – для отходов с большим сроком хранения конверсия органического вещества меньше.

Помимо названных объектов также исследовались смеси отходов нефтеперерабатываю-

щей промышленности с растительными – картофельной кожурой, измельченной до крупности 0,5 мм (как аналог городских бытовых отходов). Смесь готовилась путем добавки растительных отходов к основной массе отходов очистных сооружений ОАО «Нафтан» (в соотношении 1 : 10 по массе).

В качестве базового уравнения для описания кинетических закономерностей метаногенеза было выбрано уравнение Герберта для кинетики периодического процесса (аналог проточного реактора идеального вытеснения) [3]:

$$-\frac{dS}{d\tau} = \frac{K_1 \cdot S}{1 + K_2 \cdot S} + K_3, \quad (1)$$

где S – относительная массовая концентрация органического вещества в составе отходов, грамм органического вещества на грамм вещества отходов, дол. ед.; τ – время, сут; K_1 – коэффициент скорости превращения органического вещества, г/(г·сут); K_2 – коэффициент субстратного ингибирования процесса органическим веществом отходов, г/г; K_3 – коэффициент ингибирования процесса продуктами метаболизма, г/(г·сут).

Рассмотрим предельное состояние анаэробной обработки, соответствующее $\tau \rightarrow \infty$, $S \rightarrow S_\infty = \text{const}$, для которого (1) запишется как

$$S_\infty = -\frac{K_3}{K_1 + K_2 \cdot K_3}. \quad (2)$$

Полученное соотношение констант (2) имеет физический смысл предельной концентрации остаточного органического вещества осадка при бесконечном времени анаэробной обработки.

Проинтегрируем уравнение (1) от 0 до $\tau_{\text{кон}}$, где τ – время завершения процесса, с учетом того, что для τ от 0 до $\tau_{\text{кон}}$ концентрация органического вещества в составе отходов изменяется в пределах от S_0 до $S(\tau_{\text{кон}})$, где $S_0 = S(0)$ – начальная массовая относительная концентрация органического вещества в составе отходов, дол. ед. Получим:

$$\left(\frac{1}{K_2} + S_\infty \right) \ln(S - S_\infty) \Big|_{S_0 - S_\infty}^{S - S_\infty} + (S - S_0) = -\left(\frac{K_1}{K_2} + K_3 \right) \tau. \quad (3)$$

Определение кинетических коэффициентов анаэробной ферментации K_1 , K_2 и K_3 из уравнения (1) начинается с уточнения значения предельной остаточной концентрации органического вещества S_∞ . За начальное приближе-

ние к этому значению в анализе результатов экспериментов мы выбирали концентрацию на момент завершения эксперимента [3]. Искомое значение остаточной концентрации органического вещества принималось по соответствию максимуму значения квадрата коэффициента корреляции между экспериментальными и расчетными значениями $S(\tau)$.

Экспериментальные и расчетные данные кинетики анаэробной ферментации, полученные для отходов разного происхождения и состава, представлены в табл. 1. Найденные значения коэффициентов кинетической модели обеспечивают приемлемую точность совпадения экспериментальных и расчетных значений $S(\tau)$ (квадрат коэффициента корреляции для разных типов отходов составил от 0,80 до 0,99).

Анализ зависимости коэффициента прямой биохимической реакции K_1 от температуры сбраживания (см. табл. 1) показывает его увеличение с ростом температуры от +23 до +55°C для всех анализируемых отходов. Наибольшие значения K_1 имеет для смеси отходов нефтепереработки с растительными.

Растительная добавка (картофельная кожура) оказывает на скорость анаэробного сбраживания осадков очистных сооружений действие, аналогичное дополнительному нагреву: увеличивает скорость прямой биохимической реакции (рост K_1 при высокой температуре (+55°C) в 3 раза, а при 23°C почти в 30 раз), одновременно снижая субстратное ингибирование (K_2).

При температурах 23 и 55°C наблюдалось снижение субстратного ингибирования соответственно в 2,2 и 2,7 раза, в то время как рост температуры в том же пределе на тех же отходах, но без добавки, уменьшал ингибирование лишь на 30%. Таким образом, растительная добавка проявляет большую эффективность в снижении субстратного ингибирования, чем температурный фактор.

Абсолютное значение коэффициента K_2 , характеризующего скорость ингибирования субстратом, с ростом температуры уменьшается. Оно также изменяется с ростом начальной концентрации органического вещества. С ростом значений исходного содержания органического вещества в составе отходов растет и абсолютное значение K_3 .

Влияние растительной добавки сказывается на изменении абсолютного значения K_3 : при низких температурах оно больше в 10 раз, а при высоких – в 2 раза. Причем минимум ингибирования продуктами метаболизма (наименьшее значение K_3) наблюдается при температуре +33°C.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные кинетических исследований анаэробного сбраживания

Тип отходов (влажность; S_0 ; О/Н)	Эксперимент		Расчетные значения кинетических коэффициентов и предельной концентрации органического вещества			
	Температура, °C \pm 1,5	Конверсия органического вещества, %	S_{∞} , дол. ед.	K_1 , г/г·сут	$-K_2$, г/г	$-K_3$, г/г·сут
Отходы нефтепереработки (0,963; 0,0245; 1,96)	23	22,45	0,0171	0,0018	40,47	$9,8 \cdot 10^{-5}$
	33	33,88	0,0161	0,0296	30,79	$9,5 \cdot 10^{-4}$
	55	37,55	0,0153	0,0303	34,00	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Отходы нефтепереработки (0,945; 0,0378; 2,2)	23	10,00	0,0353	0,0011	25,23	$3,5 \cdot 10^{-4}$
	33	18,00	0,0319	0,0059	23,22	$7,3 \cdot 10^{-4}$
	55	21,60	0,0294	0,0311	18,88	$2,01 \cdot 10^{-3}$
Отходы нефтепереработки (0,936; 0,0405; 1,72)	55	26,00	0,0266	0,0151	12,74	$6,1 \cdot 10^{-4}$
Отходы нефтепереработки (0,919; 0,0517; 1,76)	55	21,40	0,0389	0,0330	5,30	$1,62 \cdot 10^{-3}$
Отходы нефтепереработки (0,869; 0,0855; 1,89)	55	37,50	0,0478	0,0280	4,99	$1,76 \cdot 10^{-3}$
Смесь отходов нефтепере- работки с растительными (0,933; 0,0471; 2,37)	23	23,00	0,0373	0,0483	11,59	$3,17 \cdot 10^{-3}$
	33	32,00	0,0323	0,0550	8,08	$2,28 \cdot 10^{-3}$
	55	36,00	0,0308	0,1118	6,90	$4,38 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Характеристики отходов, приведенные в колонке «тип отходов», соответствуют влажности образца отходов, начальной массовой относительной концентрации органического вещества в составе отходов (S_0) и соотношению массовых долей органического вещества отходов к неорганическому (О/Н). Соответствующие значения приведены в указанном порядке в скобках после наименования типа отхода.

Таким образом, снижение ингибирования продуктами метаболизма, помимо регулирования значения K_3 температурой, также можно обеспечить за счет изменения организации процесса, а именно периодически выводить из системы часть сбраживаемых отходов и вводить растительную добавку для стимулирования процессов ферментации трудно сбраживаемых отходов нефтепереработки.

Как уже отмечалось выше, полученные экспериментальные данные и результаты расчета коэффициентов кинетической модели (табл. 1) показывают существенные различия значений коэффициентов кинетической модели, в особенности K_2 и K_3 , для различных типов отходов. Это, по-видимому, объясняется как различным соотношением исходной органики и неорганики в отходах, так и различной природой органики в отходах, что создает дополнительные сложности в проектировании метантенков и выборе технологических режимов обработки данных отходов – значения коэффициентов кинетической модели требуют постоянного уточнения.

Проанализируем зависимости предельного значения остаточной концентрации органи-

ческого вещества S_{∞} и значений коэффициентов кинетической модели от исходного состава для отходов очистных сооружений с начальной концентрацией органического вещества от 0,0245 до 0,0855 дол. ед. при термофильном режиме сбраживания (см. данные табл. 1 для +55°C). Предельное значение S_{∞} тем выше, чем выше начальная концентрация органического вещества, и при этом во всех опытах конверсия органического вещества не превышает 40%.

Предел сбраживания зависит от исходного содержания органического вещества, поскольку существует некий вид органики, который не подвергается сбраживанию при данных условиях, а требует дополнительных видов обработки для разложения. Кроме того, в рассматриваемых опытах состав сбраживаемых отходов имеет различное соотношение массовых долей органического вещества отходов к неорганическому (О/Н) и отличается количеством исходного содержания абсолютно сухого вещества (C_0) и, соответственно, качественной характеристикой органического вещества, зависящей от срока и условий хранения отходов на очистных сооружениях. Введем в качестве ме-

ры «старения» отходов безразмерную величину соотношения S_0/C_0 .

Для термофильного режима сбраживания ($T = +55^\circ\text{C}$) на отходах очистных сооружений нефтепереработки константа K_1 имеет практически одно и то же значение вне зависимости от исходного содержания органического вещества и его качественных характеристик. Следовательно, по аналогии с кинетикой биокаталитических процессов, где максимальная скорость роста микроорганизмов принимается как константа при максимальном насыщении субстратом, примем максимальное значение коэффициента скорости сбраживания для отходов нефтепереработки при термофильном режиме сбраживания $K_1 = 0,033$ постоянным для всех типов отходов.

Специфический характер изменения скорости сбраживания на рассматриваемых образцах отходов можно объяснить субстратным ингибированием ферментативных реакций, которые проходят как в области нехватки субстрата (конкурентное ингибирование), так и в области, превышающей значения лимитируемого количества субстрата (неконкурентное ингибирование).

Значения величин скорости процесса увеличиваются с увеличением значения коэффициента K_2 , т. е. при низких значениях концентраций органического вещества. При высоких значениях исходной органики в большей степени начинает сказываться влияние второго слагаемого уравнения (1) – коэффициента K_3 . В нашем случае для $S_0 \geq 0,04$ дол. ед. и при соотношении О/Н = $2 \pm 0,4$ абсолютные значения коэффициента K_2 изменяются от 5,30 до 12,74. В области низких концентраций исходного органического вещества ($S_0 < 0,03$ дол. ед.) значения константы $|K_2| > 20$, т. е. в этом случае скорость процесса в большей степени определяется величиной первого слагаемого уравнения (1). Исследование зависимости K_2 от S_0 для отходов с усредненным составом (О/Н = $2 \pm 0,4$) позволило получить ее аппроксимацию функцией, показанной на рис. 1, и выражение для ее расчета:

$$-K_2 = 0,0646 \cdot S_0^{-1,66}. \quad (4)$$

Исследуем влияние исходного содержания органики и ее природы на скорость протекания химических реакций, которое связано с ингибированием процесса сбраживания продуктами метаболизма (второе слагаемое (K_3) уравнения (1)). Нами установлено, что ингибирование более всего проявляется на высоких концентрациях органического вещества и зависит от влажности отходов. В результате блокирования

продуктами метаболизма доступа микроорганизмов к свежему субстрату происходит снижение скорости сбраживания. Также сказывается «старение» отходов, т. е. расходование части органического субстрата на иловых площадках в аэробных условиях. Ранее проведенными исследованиями была показана практическая целесообразность ведения процесса на высоких плотностях субстрата, поскольку, несмотря на торможение скоростей процесса сбраживания, итоговая производительность процесса сбраживания по целевому продукту была выше [4].

Для описания зависимости K_3 от введенной меры «старения» отходов с использованием метода наименьших квадратов была получена зависимость вида:

$$K_3 = -0,656 \cdot \left(\frac{S_0}{C_0}\right)^3 + 0,089 \cdot \left(\frac{S_0}{C_0}\right)^2 - 0,00029 \cdot \frac{S_0}{C_0}. \quad (5)$$

Исследование полученной зависимости (5) в рассматриваемом диапазоне концентраций органического вещества подтвердило, что с ростом начальной концентрации скорость анаэробной ферментации снижается за счет ингибирования продуктами сбраживания.

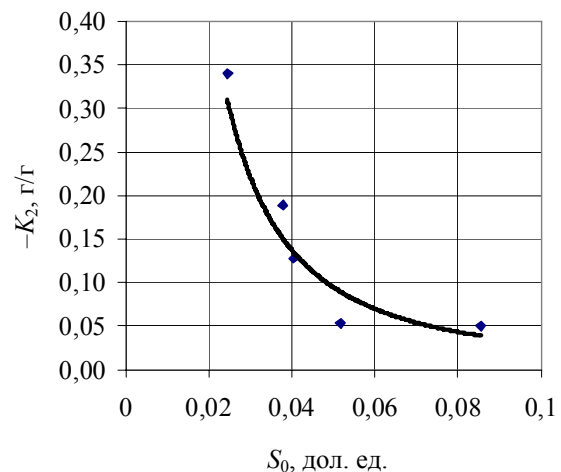


Рис. 1. Зависимость коэффициента субстратного ингибирования K_2 от начальной концентрации органического вещества для отходов с усредненным составом в термофильном режиме сбраживания

С использованием представленной зависимости (4) получим подстановкой в (1) окончательную форму предлагаемой кинетической модели метаногенеза органосодержащих отходов нефтепереработки, в которой K_3 определяется с использованием (5):

$$-\frac{dS}{d\tau} = \frac{0,033 \cdot S_0^{1,66} \cdot S}{S_0^{1,66} - 0,0646 \cdot S} + K_3. \quad (6)$$

Результаты расчета по разработанной модели для S_{∞} , предельной конверсии и конверсии при $\tau = 20$ сут для отходов нефтепереработки

Тип отходов (влажность; S_0 ; O/H)	Результаты расчета			Экспериментальная конверсия на 20-е сутки, %
	S_{∞} , дол. ед.	Предельная конверсия, %	Конверсия на 20-е сутки, %	
0,963; 0,0245; 1,96	0,0157	35,90	33,90	36,30
0,945; 0,0378; 2,2	0,0269	28,90	25,40	22,20
0,936; 0,0405; 1,72	0,0274	32,20	27,40	19,75
0,919; 0,0517; 1,76	0,0346	33,20	25,50	16,80
0,869; 0,0855; 1,89	0,0447	47,70	31,60	30,00
0,86; 0,091; 1,88	0,0407	55,30	35,70	29,50
Смесь с растительной до- бавкой 0,933; 0,0471; 2,37	0,0305	35,20	34,60	33,70

Интегрированием (6) получим формулу для расчета времени осуществления процесса до заданной величины конечной концентрации органического вещества в составе отходов:

$$\tau = \int_S^{S_0} \frac{S_0^{1,66} - 0,0646 \cdot S}{K_3 \cdot S_0^{1,66} + (0,033 \cdot S_0^{1,66} - K_3 \cdot 0,0646) \cdot S} dS. \quad (7)$$

Также из (6), аналогично выводу уравнения (2), можно получить формулу расчета предельной концентрации остаточного органического вещества осадка при бесконечном времени анаэробной обработки S_{∞} :

$$S_{\infty} = \frac{K_3 \cdot S_0^{1,66}}{0,033 \cdot S_0^{1,66} + 0,0646 \cdot K_3}. \quad (8)$$

С использованием модели (6) и уравнения (8) были получены данные для расчета значений предельной конверсии органического вещества (при $\tau \rightarrow \infty$) и конверсии на 20-е сутки осуществления процесса при $T = 55^\circ\text{C}$ для отходов с разным начальным содержанием органического вещества, а также для смеси отходов с растительной добавкой (см. табл. 2). Как видно, значения S_{∞} для термофильного режима сбраживания, рассчитанные с использованием (8), практически совпадают со значениями, полученными по экспериментальным данным (см. столбец S_{∞} из табл. 1). Аналогично расчетные значения конверсии на 20-е сутки с удовлетворительной точностью совпадают с экспериментальными данными (см. табл. 2 и рис. 2).

Как следует из рис. 2, уже на 11-е сутки для смеси отходов достигается конверсия метаногенеза более 30%, а для отходов нефтепереработки – более 20%. Даже второй результат вполне удовлетворителен для технологии комплексной переработки органосодержащих от-

ходов [4], где следующей деструктивной стадией является термодеструкция, на которой происходит удаление всей оставшейся после метаногенной обработки органики. При этом, с добавкой растительных отходов, можно уменьшить время сбраживания до требуемой величины конверсии или увеличить конверсию органического вещества органосодержащих отходов при определенном времени сбраживания.

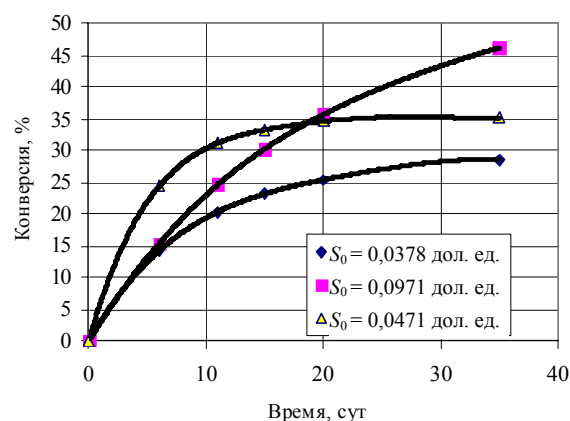


Рис. 2. Изменение расчетной конверсии органического вещества отходов очистных сооружений нефтепереработки ($S_0 = 0,0378$ и $0,0971$ дол. ед.) и их смеси с растительной добавкой ($S_0 = 0,0471$ дол. ед.) во времени для термофильного режима сбраживания

Заключение. Проведенные исследования показали, что для описания метаногенеза органосодержащих отходов можно использовать модификацию уравнения Герберта с кинетическими коэффициентами, учитывающими индивидуальные характеристики отходов (S_0 , S_0/C_0 , O/H). Экспериментальные данные и результаты моделирования позволили установить следующее:

– на скорость сбраживания влияет как температурный фактор, так и исходный состав сбраживаемых отходов (органосодержащего субстрата);

– добавление растительных отходов в сбраживаемый продукт увеличивает скорость сбраживания (кинетический коэффициент K_1 увеличивается в 3 раза), что позволяет сократить время процесса.

Приведенные результаты подтверждают возможность использования разработанной кинетической модели для описания и прогнозирования протекания процесса анаэробного сбраживания отходов нефтепереработки, в том числе для расчета времени сбраживания, обеспечивающего требуемую величину конверсии органического вещества отходов.

Литература

1. Андреева, Р. А. Комплексная переработка органосодержащих отходов в высококалорийный топливный газ – важное направление

решения экологических и энергетических задач республики Беларусь: обзор. информ. / Р. А. Андреева, Г. Н. Абаев. – Минск: М-во природ. ресурсов и охраны окружающей среды, 2001. – 47 с.

2. Роль метаногенной стадии в составе КПОО / Р. А. Андреева [и др.] // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 мая 2008 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2008. – С. 237–240.

3. Шевченко, Л. П. Методика расчета кинетических констант анаэробного сбраживания некоторых органосодержащих отходов / Л. П. Шевченко, Р. А. Андреева, Г. Н. Абаев // Вестник Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Прикладные науки. – 2004. – № 12. – С. 75–80.

4. Статкевич, С. А. Моделирование стадии термодеструкции комплексной переработки органосодержащих отходов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / С. А. Статкевич. – Новополоцк, 1999. – 229 л.

Поступила 26.03.2012

УДК 678.074

В. Д. Полоник, аспирант (БГТУ);
Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);
Ж. С. Шашок, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Исследовано влияние политетрафторэтилена марки Ф4, а также продукта термогазодинамического синтеза марки «Форум» на технические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18. Выявлено, что данные модифицирующие добавки способствуют повышению теплостойкости и сопротивления истиранию вулканизатов, а также снижению степени набухания в агрессивных средах эластомерных композиций.

The effect of PTFE F4 and the product of thermal gas-dynamic synthesis "Forum" on the technical properties of the elastomer compositions based on butadiene-nitrile rubber NBR-18 are investigated. The addition of modifying agents improves following characteristics: the heat-ageing resistance of vulcanized rubber, swelling resistance in hydrocarbon liquids and abrasion resistance of elastomeric compositions.

Введение. Эластомеры являются одним из важнейших конструкционных материалов в современном машиностроении. Изделия из них широко применяются в качестве уплотняющих элементов в различных машинах и механизмах. При этом работоспособность последних во многом определяется качеством изделий и ресурсом их работоспособности [1].

Несмотря на высокую значимость создания новых рецептур резин, целесообразно осуществлять модификацию серийно выпускаемых резиновых смесей. Это позволяет изготавливать резинотехнические изделия с учетом конкретных условий их эксплуатации. Анализ литературных данных показывает, что наиболее распространенным способом модификации полимерных материалов, в том числе и резин, является введение в состав композиций компонентов в виде порошков.

Основная часть. Целью работы было исследование влияния политетрафторэтилена (ПТФЭ, фторопласт) марки Ф4, а также продукта термогазодинамического (ТГД) синтеза политетрафторэтилена (ультрадисперсный политетрафторэтилен, УПТФЭ) марки «Форум» на технические свойства эластомерных композиций.

Объектом исследований являлась наполненная эластомерная композиция на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука с содержанием связанного нитрила акриловой кислоты 17–23%. Вулканизирующая система состояла из N,N'-дитиодиморфолина (2,3 мас. ч.), Тиурама Д (1 мас. ч.) и Сульфенамида Ц (1,5 мас. ч.). Наполнителем являлась комбинация технического углерода марок П-514 и П-803 в дозировках 40 и 90 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука соответственно. Данная эластомерная ком-

позиция предназначена для производства масло-, бензостойких резинотехнических изделий различного назначения.

Модифицирующие добавки вводились в дозировках от 0,1 до 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Объектом сравнения являлись вулканизаты, не содержащие добавок.

Определение физико-механических показателей вулканизатов до и после теплового старения определялись согласно ГОСТ 270–75 и ГОСТ 9.024–74. Определение сопротивления резин истиранию при скольжении проводилось по ГОСТ 426–77, а исследования стойкости к действию агрессивных сред – по ГОСТ 4.030–74.

Плотность поперечного сшивания модифицированных вулканизатов определяли по уравнению Флори – Ренера на основании данных равновесного набухания в толуоле при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ [2].

Политетрафторэтилен представляет собой рыхлый, легко комкующийся порошок белого цвета, частицы которого имеют волокнистую структуру. Обладает высокой агрессивностойкостью, теплостойкостью, низким коэффициентом трения. ПТФЭ – кристаллический полимер с температурой плавления кристаллитов, равной 327°C , и температурой стеклования аморфных участков от -100°C до -120°C [3].

Продукт «Форум» получают путем термического воздействия на базовый полимер. При этом протекает деструкция макромолекул ПТФЭ в наиболее напряженных участках с последующей сублимацией фрагментов различной формы и массы. Получаемый продукт осаждается на стенках камеры в виде аэрозоля и представляет собой субстанцию, состоящую из

сферообразных частиц размером 3–200 нм [4]. Исследования, проведенные в работах [4–7], показывают, что частицы ультрадисперсного политетрафторэтилена имеют блочную структуру, состоящую из полимерной и олигомерной фракций с различной молекулярной массой и температурой плавления, обладают повышенной адгезией к металлическим поверхностям и частичной растворимостью полимера (спирт, ацетон).

Уплотнительные резинотехнические изделия во время эксплуатации подвергаются действию повышенных температур. При этом происходят необратимые изменения вулканизационных структур, связанные с дополнительным структурированием эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

С целью определения влияния модифицирующих добавок на стойкость к тепловому старению были определены физико-механические показатели исследуемых композиций до и после воздействия повышенных температур. Исследуемые образцы были подвергнуты тепловому старению в течение 72 ч при температуре 125°C. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что с увеличением содержания фторопласта в эластомерной композиции незначительно увеличивается условная прочность при растяжении. При дозировке фторопласта от 0,3 до 0,5 мас. ч. наблюдается увеличение условной прочности при растяжении на 12% по сравнению с образцами без добавки.

В ходе исследований было выявлено увеличение теплостойкости исследуемых композиций: при дозировке 0,4 мас. ч. политетраф-

торэтилена коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве возрастает в 1,1 раза.

Введение добавки ультрадисперсного политетрафторэтилена не оказывает значительного влияния на физико-механические показатели исследуемых эластомерных композиций. В то же время увеличивается их стойкость к действию повышенных температур. Так, при дозировке 0,4 мас. ч. УПТФЭ коэффициенты старения по условной прочности при растяжении и относительному удлинению составляют 1,27 и 0,89, тогда как у образца сравнения – 1,0 и 0,75 соответственно.

Увеличение теплостойкости образцов, вероятно, связано с взаимодействием частиц модифицирующей добавки с макромолекулами каучука. При этом за счет образования дополнительной сетки связей формируется структура, устойчивая к действию повышенных температур [5].

Введение добавок во всех дозировках приводит к снижению твердости вулканизатов. Так, минимальное значения этого показателя наблюдается у образцов, содержащих 0,5 мас. ч. ультрадисперсного политетрафторэтилена (72,8 усл. ед. Шор А) и 0,5 мас. ч. политетрафторэтилена (72 усл. ед. Шор А).

Набухание резин является диффузионным процессом, при котором происходит поглощение жидкости поверхностным слоем образца до достижения максимального равновесного набухания [8].

В табл. 2 представлены результаты определения концентрации поперечных связей, а также степени набухания исследуемых эластомерных композиций.

Таблица 1

Физико-механические показатели исследуемых резин

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Коэффициент старения по условной прочности	Коэффициент старения по относительному удлинению	Твердость по Шору А, усл. ед.
Без добавки	10,7	200,0	1,00	0,75	77,4
0,1 ПТФЭ	11,3	210,0	0,99	0,81	75,9
0,2 ПТФЭ	10,1	180,0	1,12	0,80	74,5
0,3 ПТФЭ	12,3	210,0	1,15	0,81	73,4
0,4 ПТФЭ	12,0	200,0	1,18	0,82	72,5
0,5 ПТФЭ	12,0	210,0	1,15	0,81	72,0
0,1 УПТФЭ	11,0	200,0	1,06	0,80	76,6
0,2 УПТФЭ	11,3	220,0	1,01	0,82	75,4
0,3 УПТФЭ	10,9	200,0	1,16	0,80	74,7
0,4 УПТФЭ	10,5	180,0	1,27	0,89	73,4
0,5 УПТФЭ	10,8	190,0	1,21	0,79	72,8

Таблица 2

Степень поперечного сшивания вулканизатов

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Равновесная степень набухания, %	Концентрация поперечных связей $n \cdot 10^{-19}$, моль/см ⁻³
Без добавки	21,8	7,87
0,1 ПТФЭ	20,7	8,36
0,2 ПТФЭ	20,3	8,42
0,3 ПТФЭ	19,4	8,44
0,4 ПТФЭ	18,9	8,46
0,5 ПТФЭ	19,0	8,42
0,1 УПТФЭ	19,6	8,71
0,2 УПТФЭ	18,5	8,23
0,3 УПТФЭ	18,3	8,31
0,4 УПТФЭ	17,5	8,75
0,5 УПТФЭ	16,7	9,97

Из представленных данных видно, что применение фторопласта во всех дозировках как модифицирующей добавки приводит к снижению степени набухания эластомерных композиций в бензине. Так, наименьшее значение показателя достигается при дозировке 0,4 мас. ч. и составляет 18,9%, тогда как у образца сравнения – 21,8%. При этом наблюдается максимальная концентрация поперечных связей ($8,46 \cdot 10^{-19}$ моль/см³).

Введение в состав эластомерной композиции ультрадисперсного политетрафторэтилена также снижает степень набухания вулканизатов. Равновесная степень набухания при дозировке 0,5 мас. ч. снижается в 1,3 раза, а концентрация поперечных связей увеличивается в 1,27 раза по сравнению с образцом, не содержащим модифицирующей добавки. По-видимому, это связано с тем, что при взаимодействии радикальных продуктов термодеструкции фторопласта с макрорадикалами эластомерной матрицы образуется более плотная сетка связей, что и приводит к увеличению стойкости к действию агрессивных сред.

Резиновые смеси на основе бутадиеннитрильных каучуков применяют для изготовления резинотехнических изделий, работающих в условиях истирания, поэтому определение влияния фторсодержащих модифицирующих добавок на истираемость исследуемых резин представляет практический интерес.

Абразивный износ характеризуется царапаньем острыми выступами шероховатой поверхности истирающего тела. На истираемой поверхности образуются параллельные полосы,

совпадающие с направлением скольжения. Резинотехнические изделия, работающие в режиме трения, должны обладать высокой износостойкостью. Одним из путей снижения износа резин и повышения их работоспособности является повышение сопротивления истиранию и снижение коэффициента трения.

Результаты определения сопротивления истиранию исследуемых резин приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты определения истирания резин

Дозировка добавки, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Истираемость, мм ³ /Дж	Сопротивление истиранию, Дж/мм ³
Без добавки	0,1190	8,40
0,1 ПТФЭ	0,0908	11,01
0,2 ПТФЭ	0,0857	11,67
0,3 ПТФЭ	0,0828	12,07
0,4 ПТФЭ	0,0742	13,47
0,5 ПТФЭ	0,0776	12,89
0,1 УПТФЭ	0,0884	11,31
0,2 УПТФЭ	0,0834	11,99
0,3 УПТФЭ	0,0758	13,20
0,4 УПТФЭ	0,0723	13,82
0,5 УПТФЭ	0,0706	14,16

Анализ представленных данных показывает, что применение фторопласта в качестве модифицирующей добавки позволяет снизить истираемость вулканизатов, что приводит к повышению их износостойкости. Так, максимальное значение сопротивления истиранию достигается при дозировке 0,4 мас. ч. ПТФЭ. При этом истираемость снижается в 1,6 раза по сравнению с немодифицированными образцами. Следует отметить, что при дозировке 0,5 мас. ч. наблюдается некоторое увеличение истираемости резин.

Применение ультрадисперсного политетрафторэтилена также позволяет снизить истирание вулканизата. При этом с увеличением дозировки модифицирующей добавки наблюдается увеличение стойкости эластомерных композиций к абразивному износу. Наибольшее значение показателя сопротивления истиранию ($14,16$ Дж/мм³) достигается при дозировке 0,5 мас. ч.

По-видимому, это связано с взаимодействием частицы модифицирующей добавки с компонентами эластомерной композиции. При этом возможно образование поверхностного

слоя, обладающего повышенной стойкостью к абразивному износу [6, 9].

Заключение. Таким образом, модификация фторорганическими соединениями эластомерных композиций на основе бутадиеннитрильных каучуков с эффективной вулканизирующей системой является эффективным методом повышения технических свойств готовых изделий. При этом улучшается комплекс характеристик, особенно важных для резинотехнических изделий: возрастает стойкость резин к тепловому старению и действию агрессивных сред, а также сопротивление истиранию. Наилучшим комплексом технологических и технических свойств обладают образцы резин, содержащие ультрадисперсный политетрафторэтилен в дозировке 0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Литература

1. Трение и износ плазмохимически модифицированных эластомеров / Э. Ф. Абдрашитов [и др.] // Трение и износ. – 2001. – Т. 22, № 2. – С. 190–196.
2. Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко-Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КГТУ, 2002. – 604 с.
3. Петрова, Н. Н. Резины на основе пропиленоксидного каучука и политетрафторэтилена / Н. Н. Петрова. В. В. Портнягина // Каучук и резина. – 2007. – № 4. – С. 8–10.
4. Бузник В. М. Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом / В. М. Бузник, В. Г. Курявый // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LI, № 3. – С. 131–139.
5. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение) / В. М. Бузник [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 259 с.
6. Структура и свойства фторсодержащих нанокомпозитов на основе вулканизированных каучуков / А. В. Струк [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз-тэх. навук. – 2011. – № 1. – С. 25–31.
7. Введение в физику нанокомпозиционных машиностроительных материалов: монография / С. В. Авдейчик [и др.]; под науч. ред. В. А. Лиопо, В. А. Струка. – Гродно: ГГАУ, 2009. – 439 с.
8. Федюкин Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
9. Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами / В. Г. Назаров [и др.] // Рос. хим. журн. (Журн. хим. общества им. Менделеева). – 2008 – Т. LI, № 3. – С. 45–55.

Поступила 26.03.2012

УДК 621.74.045

Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси,
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ);
Н. Д. Горщарик, инженер (БГТУ); **А. Ю. Ключев**, кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник (Институт физико-органической химии НАН Беларуси);
Н. Г. Козлов, доктор химических наук, доцент (Институт физико-органической химии
НАН Беларуси); **Е. И. Рожкова**, студент (БГТУ); **И. А. Латышевич**, инженер
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВАХ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ

В статье приведены результаты исследования модифицированной канифоли как компонента модельных составов для точного литья. За последние пять лет достигнуты успехи в получении новейших продуктов из канифоли. Новые канифольные продукты существенно отличаются от канифоли по физико-химическим свойствам, обладают определенными преимуществами, позволяют расширять сферу внедрения и нивелируют недостатки канифоли. Поэтому разработка и исследование новых модельных композиций для точного литья с учетом достижений в области синтеза вторичных канифольных продуктов является актуальной задачей и способствует устранению отставания в этой области от зарубежных аналогов.

В статье показано, что в зависимости от применяемого сырья и условий получения можно изготавливать модельные составы с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств. Возможность производства модифицированных канифольных продуктов на химических предприятиях Беларуси открывает широкие перспективы для разработки и выпуска новых модельных составов.

Result of research of the modified rosin as component of modeling structures for exact molding is given in article. The last five years successes in receiving the latest products from rosin are reached. New rosin products essentially differ from rosin on physical and chemical properties, possess certain advantages, allowing to expand the sphere of introduction and level rosin shortcomings. Therefore development and research of new modeling compositions for exact molding taking into account achievements in the field of synthesis of secondary rosin product is an actual task and promotes backlog elimination in this area from foreign analogs.

In article it is shown that depending on applied raw materials and conditions of physic-mechanical and operational properties. Possibility of production of the modified rosin products at the chemical companies of Belarus opens wide prospects for development and release of new modeling structures

Введение. Стратегия совместного развития нефтехимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности (программа перспективного развития концерна «Белнефтехим», Минск, 2010 год) требует разработок новых композиционных составов с использованием полимерных, нефте- и лесохимических продуктов.

Метод литья по выплавляемым моделям, благодаря преимуществу по сравнению с другими способами изготовления отливок, получил значительное распространение в машиностроении и приборостроении. Метод позволяет максимально приблизить отливки к готовой детали, а в ряде случаев получить литую деталь, дополнительная обработка которой перед сборкой не требуется. Вследствие этого резко снижаются трудоемкость, стоимость изготовления изделий, уменьшается расход металла и инструмента, экономятся ресурсы.

Неоспоримым фактом для промышленного производства модельных составов (МС) и разработки новых конкурентоспособных МС с

улучшенными эксплуатационными свойствами является следующее: точное литье всегда будет востребовано машиностроением. В настоящее время на рынке стран СНГ присутствуют высокоэффективные МС, представленные фирмами «Кинд Коллинз» (США) и «Паракаст» (Германия). Россией представлены МС, производимые ООО «Промарматура» (г. Новочеркасск), компанией ООО ПКФ «Аир Компани» (г. Нижний Новгород), ФРГП «Салют» (г. Москва), ООО «Экохим» (г. Шебекино) и т. д.

В Республике Беларусь единственным производителем МС является ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь). Производимые им модельные составы марок ЗГВ-101, ЗГВ-102 и ЗГВ-103 (поставляемые на машиностроительные предприятия Российской Федерации) применяются для получения сложных по конфигурации отливок из любых литейных сплавов без механической обработки или с минимальной доводкой, что значительно снижает стоимость изготовления деталей за счет экономии металла,

идушего в стружку, и сокращения объема механических работ. Однако по своим физико-механическим свойствам производимые отечественные и российские МС уступают аналогичным зарубежным аналогам. Поэтому, ввиду высокой значимости деталей машиностроения, производимых по технологии точного литья, крупнейшими моторостроительными предприятиями России принято решение закупать дорогостоящие составы из дальнего зарубежья производства «Кинд Коллинз» (США) и «Паракаст» (Германия). Таким образом, производство МС для Беларуси является ориентированным на экспорт.

В зависимости от вида литья к МС предъявляются различные требования: минимальная зольность; однородная структура; возможность многократного использования; минимальное взаимодействие с огнеупорной оболочкой; плотность состава менее 1000 кг/м^3 ; минимальная продолжительность затвердевания МС в пресс-форме; хорошая текучесть МС в пастообразном состоянии; хорошая жидкотекучесть МС при выплавке из форм; относительно невысокая температура плавления (до 80°C); минимальная усадка при охлаждении и расширении при нагревании; обеспечение моделью чистой и глянцевого поверхности; обеспечение деталью после пресс-формы необходимой прочности и твердости во избежание деформации и повреждения на всех технологических операциях.

Для лопаточного литья – более жесткие требования; для крупногабаритного литья – средние требования; для фасонного литья – менее жесткие требования.

Основная часть. С целью разработки новых высокоэффективных МС нами проведен глубокий анализ патентной и научной литературы по рецептурам, способам получения и возможностям применения МС в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям.

Как показал проведенный анализ, наиболее известны модельные массы, содержащие в качестве ингредиентов парафин, стеарин, буроугольный воск и целевые добавки [1].

Основными недостатками парафиностеариновых моделей являются значительная объемная и линейная усадка, высокий коэффициент объемного расширения при нагревании, низкая прочность и твердость. Как результат, из-за того что тепловое расширение модельной композиции опережает ее расплавление, в форме возникают трещины и требуется один или несколько слоев огнеупорного покрытия.

С целью снижения усадки и повышения прочности модели в состав модельной массы вводят твердый мелкодисперсный наполнитель – углеродсодержащий материал, который пол-

ностью выгорает при прокатке керамической формы [2].

Однако указанный модельный материал мало экономичен, так как не предполагает повторного применения.

Известен состав модельной массы [3], который с целью снижения усадки и повышения прочности модели, сокращения времени ее выплавки содержит высокотеплопроводный металл в порошкообразном виде при следующих соотношениях компонентов, мас. %: легкоплавкая органическая составляющая 25,0–60,0 (парафин, стеарин, буроугольный или торфяной воск либо их сочетание); высокотеплопроводный металл в порошкообразном состоянии 40,0–75,0 (алюминиевый порошок марок ПАК-3 или ПАК-4).

Для снижения усадки модельной композиции модельный материал используют в виде смеси порошков компонентов фракции 0,1–1,6 мм [4].

Предложены изделия для моделирования, получения литейных форм и их использования в любых других областях, получаемые путем горячего смешения воска и порошкообразного наполнителя. Данные модельные составы пригодны для многократного применения [5].

Повысить геометрическую и размерную точность модели можно за счет изготовления ее из порошкообразного парафина фракции 0,1–1,6 мм. Проводят холодное спекание композиции за счет прессования. Пористость модели при этом составляет 3–10% [6].

Известна модельная композиция [7], в которую вводят до 40–70% воздуха. В результате удается повысить размерную и геометрическую точность моделей за счет стабилизации и уменьшения усадки модельной массы до 0,5–0,6% при расширении введенного воздуха, снизить расход модельной массы на 30–50%, снизить давление запрессовки с 2–5 до 1 атм., уменьшить массу крупногабаритных моделей. Несмотря на появление синтетических материалов, наибольшее применение для изготовления выплавляемых моделей имеют естественные воски [8]. Модельный состав одной из таких композиций [9] содержит, мас. %: сырой парафин – 72,5; очищенный пчелиный воск – 15; сырой монтанвоск – 10; канифоль – 2,5.

Применение восковых моделей при литье по выплавляемым моделям описаны в источниках [10, 11, 12, 13, 14].

Модельная восковая масса используется при литье по выплавляемым моделям для изготовления ортопедических имплантатов с текстурированной поверхностью [15].

Известен воскообразный материал, содержащий углеводород с насыщенной цепью с соотно-

пением содержания С : Н как 5,839 : 6,018, который используют для изготовления модели для метода литья по выплавляемым моделям [16].

Известен способ отливки деталей браслетов по выплавляемым восковым моделям [17], получения ювелирных изделий с драгоценными камнями [18]. Восковые модели используют также при отливке трубного соединения [19] и других изделий [20, 21].

Запатентован состав [22] для изготовления выплавляемых моделей, в котором пчелиный воск заменен дешевым микрокристаллическим воском (продукт переработки нефти, смеси парафинистых, изопарафинистых и нафтеновых углеводородов). Компоненты состава, мас. %: монтанвоск – 50; микрокристаллический воск – 30; церезин – 10; канифоль – 10.

Повысить чистоту поверхности моделей и отливки можно за счет применения композиции состава, мас. %: парафин – 20,0–30,0; полиэтилен – 1,0–2,0; триэтаноламин или дибутилфталат – 0,15–0,30; канифоль – 35,0–39,0; церезин – остальное. При этом улучшается однородность композиции при сохранении ею хороших прочностных свойств [23].

Известен состав модельной массы [24], содержащей диспергатор, керамический порошок, фракцию диаметром менее 500 нм (нанодисперсия) в количестве 2–74% от объема всей смеси, фракции диаметром более 500 нм (микродисперсия) в количестве 3–74% от объема всей смеси, металлический порошок, состоящего из металлов и/или сплава, и/или внутриметаллических соединений, одной или нескольких добавок, органического или неорганического связующего.

Известна парафиновая композиция [25] для литья по выплавляемым моделям, содержащая в качестве наполнителя полиэтилентерефталат в количестве 5–50% от массы композиционного материала. Полиэтилентерефталат уменьшает коэффициент температурного расширения композиции, что способствует повышению точности размеров отливки. Полиэтилентерефталат не реагирует с материалами формы, позволяет легко удалять композицию из формы, уменьшает опасность растрескивания обложечной формы и при обжиге не образует значительного количества смолы.

Для повышения прочности моделей и снижения усадки в качестве наполнителя модельная композиция [26] содержит порошок графита и дополнительно канифоль и церезин при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: буроугольный воск – 27–40; церезин – 10–16; канифоль – 30–40; графит – остальное.

Для многократного применения для изготовления выплавляемых моделей сложной объ-

емной формы при получении точных художественных отливок используют состав [27], содержащий ненасыщенные углеводороды, в которых соотношение содержания углеводорода и водорода составляет 5,830 : 9,018, а общее содержание углерода и водорода в углеводороде составляет 98,5–100,0%.

При изготовлении лопаток турбин с внутренним охлаждением отливки получают литьем по выплавляемым моделям, которые имеют повышенное качество поверхности. Для этого в выплавляемой модели [28] в качестве наполнителя используют сферические частицы определенного материала. При этом уменьшается себестоимость производства отливки, улучшается качество поверхности, уменьшается процент разрушения литейных стержней. Размер частиц от 10 до 70 мкм. Сферические частицы требуют приложения меньшего усилия для заполнения полости формы.

Получить модели высокого качества (высокая точность размеров, чистота поверхности, стабильная геометрия) с последующим получением сложных тонкостенных моделей с глянцево-поверхностью и точной геометрией позволяет модельная композиция [29], содержащая, мас. %: церезин – 15,0–29,0; полиэтиленовый воск – 15,0–20,0; сополимер этилена с винилацетатом (5–12 мас. %) – 1,0–5,0; вода – 2,0; парафин – остальное. Совместное соединение полимера и воды при заданном соотношении компонентов модельной композиции позволяет получать модели высокого качества.

Известна модельная композиция [30] на основе парафина и дополнительно содержащая полиэтилен и канифоль при следующих соотношениях ингредиентов, мас. %: парафин – 55,5–56,5; буроугольный воск – 20,0–22,0; битум нефтяной – 6,0–7,0; полиэтилен – 3,5–4,5; канифоль – 10,0–13,0. Для уменьшения «утяжин» в модельную композицию может быть введен дополнительно полиэтиленовый воск ПВ-300 в количестве 5–7 мас. %.

Известна модельная композиция [31] для выплавляемых моделей на основе парафина, буроугольного воска, битума нефтяного, триэтанолamina и дополнительно содержащая полиэтилен, полиэтиленовый воск и канифоль при следующих соотношениях компонентов, мас. %: парафин – 44,0–46,0; буроугольный воск – 17,0–18,0; битум нефтяной – 5,0–6,0; триэтаноламин – 3,0–4,0; полиэтилен – 3,0–4,0; полиэтиленовый воск – 13,0–16,0; канифоль – 10,0–11,0.

Для изготовления по выплавляемым моделям лопаток газотурбинных установок применяют модельные композиции [32] на основе парафина и буроугольного воска, дополнитель-

но содержащие полипропилен, асфальт бутановой деасфальтизации и канифоль при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: парафин – 45,0–47,0; буроугольный воск – 21,0–22,0; полипропилен – 0,8–1,5; асфальт бутановой деасфальтизации – 12,0–13,0; канифоль – 17,5–20,2.

Известна модельная композиция для выплавляемых моделей [33], содержащая в качестве пластификатора воскообразную модельную массу, в качестве наполнителя – техническую мочеви́ну, в качестве эмульгатора – неионогенное поверхностно-активное вещество, калиевую селитру при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: воскообразная модельная масса – 10,0–85,0; техническая мочеви́на – 9,0–70,0; неионогенное поверхностно-активное вещество – 5,0–10,0; калиевая селитра – 1,0–10,0. Использование данной модельной массы позволяет снизить энергозатраты, повысить прочность модели, сократить брак изделий.

Для получения качественных тонкостенных ажурных моделей толщиной менее 1 мм и снижения себестоимости композиции используют следующую рецептуру [34], мас. %: церезин – 18; полиэтилен – 1,6; нефтяной битум – 0,3; канифоль – остальное.

С целью улучшения смачиваемости огнеупорной суспензии, увеличения теплостойкости и прочности, а также понижения коэффициента линейного расширения разработана композиция [35], содержащая, мас. %: синтетический церезин – 11; буроугольный воск – 6; тонкоизмельченную мочеви́ну – 48; парафин – 30,5; канифоль – 4,5, а также композиция [36], содержащая, мас. %: парафин – 58; буроугольный воск – 30; полиэтилен – 2; канифоль – 10. Однако последний состав при повышенной температуре помещений имеет недостаточную прочность и повышенный процент усадки. С целью устранения вышеуказанных недостатков вместо полиэтилена используется полиэтиленовый воск. При этом соотношение компонентов в композиции [37] составляет, мас. %: парафин (основа) – $60 \pm 2,5$; буроугольный воск – 10 ± 1 ; полиэтиленовый воск – 20 ± 1 ; канифоль – 10 ± 1 .

Согласно изобретению [38], для повышения сопротивления изгибу и уменьшения линейной осадки был запатентован следующий состав, мас. %: нефтяной парафин – 45,0–55,0; буроугольный воск – 35,0–45,0; канифоль – 10,0–15,0.

Известен модельный состав [39], содержащий, мас. %: касторовый воск – 30,0–60,0; парафин – 10,0–20,0; воск из рисовых отрубей – 5,0–20,0; полибутан – 2,0–10,0; канифоль –

5,0–20,0; а также состав [40], содержащий, мас. %: церезин – 20–22; монтанвоск – 10–12; парафин – 38–40; стеарин – 28–30.

Широкое применение нашел модельный состав [41] на основе буроугольного воска, содержащий, мас. %: буроугольный воск – 45–55, церезин – 10–40, кристаллический воск – 15–45, стеарин – 5, неочищенный парафин – 15.

Для литья лопаток газотурбинных двигателей предложена модельная композиция [42], которая содержит парафин, буроугольный воск и поливинилбутиловый эфир в количестве 1,0–20,0% от общей массы композиции. Данная композиция обеспечивает получение сложных тонкостенных моделей высокой точности с повышенной прочностью и трещиностойкостью.

Известна композиция [43] для изготовления моделей для литья лопаток газотурбинных двигателей. Композиция содержит твердый углеводород и/или воск в количестве 0,1–70,0 мас. %, и/или сополимер с температурой плавления до 300°C в количестве 0,05–20,0 мас. %, а также нефтеполимерную смолу в количестве до 100,0 мас. %. Низкая температура каплепадения смолы, а следовательно, высокая жидкоподвижность позволяет получить модели отливок с повышенной геометрической точностью и твердостью.

Предложена композиция [44] для литья по выплавляемым моделям лопаток газотурбинного двигателя и других деталей сложной конфигурации. Композиция содержит твердый углеводород и/или воск в количестве 0,1–80,0 мас. %, и/или полимер с температурой плавления до 300°C в количестве 0,05–30,0 мас. %, а также термополимерную смолу в количестве до 100,0 мас. %. Введение термополимерной смолы позволяет повысить прочность композиции для широкой номенклатуры моделей отливок с повышенной геометрической точностью.

Для получения модели пористостью 1,5–3,0% [45] проводят прессование порошкообразного парафина без предварительного нагрева формы. Модельный материал при этом спекается практически без фазовых деформаций с образованием открытой капиллярной пористости, которая компенсирует расширение модели в процессе ее нагрева при выплавке из керамической оболочки. При этом обеспечивается повышенная размерная и геометрическая точность моделей и отливок.

Повысить качество моделей можно путем введения в модельную композицию [46] на основе парафина, буроугольного воска, битума БНК 45/90, канифоли, полиэтилена высокого давления, буроугольного воска ПВ-300 дополнительного количества полиэтиленового воска

и триэтаноламина при следующих соотношениях ингредиентов, мас. %: парафин марок П1, В2, В3, В4 – 44,0–46,0; буроугольный воск – 17,0–18,0; битум нефтяной БНК 45/90 – 5,0–6,0; полиэтилен высокого давления – 3,0–4,0; полиэтиленовый воск ПВ-300 – 13,0–16,0; триэтаноламин – 3,0–4,0; канифоль – 10,0–11,0. Получаемые модельные композиции В-1, ВИАМ-102 соответствуют заявляемым составам по величине линейной усадки и термостойкости, но уступают им по трещиностойкости, возвратности массы, наличию «утяжин», а также позволяет использовать существующие пресс-формы для изготовления моделей.

Известны следующие модельные составы марок МАИ-9Ш [47] и МАИ-2Ш [48], содержащие в больших количествах канифоль, которая значительно улучшает терморезистивные свойства, а также формоустойчивость моделей. Состав МАИ-9Ш, мас. %: парафин – 9–20; полиэтилен – 1,0–4,0; церезин – 0,8–4,0; битум – 0,2–1,0; канифоль – 73–89; а состав МАИ-2Ш содержит, мас. %: церезин – 3,0–20,0; полиэтилен – 1,0–2,5; битум – 1,0–4,0; пек – до 10,0; канифоль – 77,0–89,0.

Повысить качество моделей, отливок, экологичность процесса изготовления выплавляемых моделей можно за счет исключения из модельного состава твердого наполнителя (карбамид); а уменьшить величину линейной усадки модельной композиции – за счет введения в нее буроугольного воска и канифоли, дополнительно полипропилена и асфальта бутановой деасфальтизации при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: парафин – 45,0–47,0; полипропилен – 0,8–1,5; асфальт (АБД) – 12,0–13,0; буроугольный воск – 21,0–22,0; канифоль – 17,5–20,0 [49]. Кроме того, для повышения жесткости моделей в предлагаемую модельную композицию может быть дополнительно введен полиэтиленовый воск в количестве 5,0 мас. %.

Новая композиция [50] превосходит ее по трещиностойкости, возвратности массы, экологичности, не взаимодействует с керамическим покрытием и позволяет использовать существующие пресс-формы для изготовления выплавляемых моделей.

На рис. 1 представлен графический обобщенный групповой состав МС, включающий полный набор необходимых компонентов, которые в расплавленном состоянии находятся в гомогенном эмульгированном виде.

Как видно из данных рис. 1, наиболее известные модельные составы содержат в качестве ингредиентов: парафин, буроугольный воск, церезин, этилцеллюлозу, торфяной воск, полистирол, карбамид, борную кислоту, канифоль.

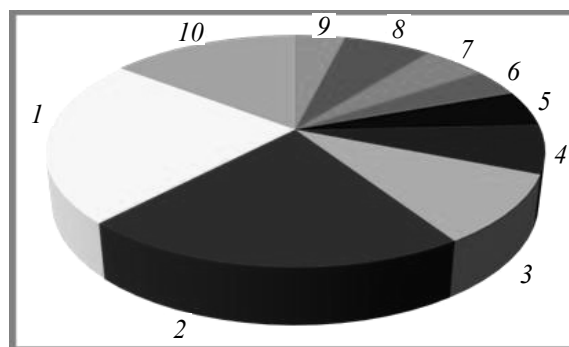


Рис. 1. Графическое изображение обобщенного группового состава МС:

- 1 – парафин; 2 – буроугольный воск; 3 – церезин;
4 – полиэтиленовый воск; 5 – торфяной воск;
6 – полимерные добавки; 7 – борная кислота;
8 – этилцеллюлоза; 9 – карбамид; 10 – канифоль

Парафин придает моделям пластичность и устойчивость к образованию трещин. Он наиболее дешевый и недефицитный компонент модельного состава. Буроугольный воск обладает высокой прочностью и твердостью, значительной хрупкостью, способствует образованию твердой блестящей поверхности модели. Церезин обладает более высокой пластичностью и теплостойкостью, чем парафин. Церезин хорошо сплавляется с парафином и стеарином при температуре 70–80°C, с буроугольным воском – при 100–110°C, с канифолью – при 140°C. Этилцеллюлоза – разновидность простых эфиров целлюлозы, мелкокристаллический белый или светло-желтый порошок, применяется как пластификатор и упрочнитель парафиностеариновых составов, а также составов с канифолью и церезином. Торфяной воск обладает более высокой прочностью и теплостойкостью. К недостаткам торфяного воска относятся хрупкость, повышенная вязкость в расплавленном состоянии. Полиэтилен увеличивает термостойкость и прочность модельного состава, хорошо сплавляется со стеарином и канифолью. Полистирол – термопластичный материал, используемый не только в качестве самостоятельного материала для изготовления моделей, но и как компонент модельного состава, повышающий его теплостойкость и механическую прочность. Карбамид – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – техническая мочеви́на, при нагреве не проходит стадию размягчения. Обеспечивает малую линейную усадку и высокую прочность модели. Борная кислота обеспечивает малую линейную усадку и высокую прочность модели. Канифоль (Кн) состоит в основном из смоляных кислот. Это хрупкая стекловидная масса. Применяется для придания модельным составам повышенной прочности и термостойкости. При большом содержании канифоли в модельном составе он

приобретает хрупкость, прилипает к оснастке, утрачивает технологические свойства при многократном использовании.

В настоящее время в рецептурах МС на ОАО «Завод горного воска», кроме традиционно используемых парафина, церезина, бурогольного воска, применяется живичная канифоль. В модельных составах канифоли содержится, мас. %: ЗГВ-101 – 10; ЗГВ-102 – 5; ЗГВ-103 – 10; В5К – 5 [51].

Присутствующие в Кн смоляные кислоты (абиединовая, левопимаровая, палюстровая, неоабиединовая, дегидроабиединовая, пимаровая, изоимаровая) придают ей уникальные свойства: стойкость к воздействию воды; высокие пленкообразующие свойства; растворимость во многих органических растворителях; хорошее совмещение со многими полимерными материалами; пластичность, относительная адгезия.

Однако недостатками канифоли являются: кристаллизация в растворах, полимерных композициях, пропиточных составах и маслах вследствие большого содержания в канифоли абиединовой кислоты; относительно не высокие устойчивости к термоокислительной деструкции, теплоустойчивости, стойкости к окислению кислородом воздуха в полимерных композициях. В виду того что сосновая живица является сезонным продуктом (добывается весной, летом и осенью, а также в различных географических местах (Беларусь, Россия, Китай, Бразилия)), получаемая из нее Кн обладает различным химическим составом и различными физико-химическими свойствами.

Одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства МС и делающих их стабильными, является использование в композициях модифицированных канифолей. Так, ранее проведенные поисковые работы по использованию модифицированной Кн (МКн) – диспропорционированной канифоли – в МС показали, что диспропорционированная канифоль улучшает эксплуатационные свойства МС.

Проведенные нами работы (1990–2005 гг. УО БГТУ, ИФОХ НАН Беларуси, ХТЦ НАН Беларуси, ИХНМ НАН Беларуси) показали, что в зависимости от глубины химического модифицирования Кн органическими реагентами (диспропорционирование, полимеризация Кн, конденсирование параформом, диенофильными кислотами, эфиры, амиды, имиды на их основе) можно получить продукты, обладающие высокой пластичностью, устойчивостью к термоокислительной деструкции, высокой вязкостью, температурой размягчения, высокими пленкообразующими свойствами, отсутствием склонности к кристаллизации, во многих случаях

низким кислотным числом ($KЧ = 160–170$ мг КОН/г, $MКн = 5–6$ мг КОН/г). По своим физико-химическим свойствам МКн выгодно отличаются от Кн, и для их получения (в зависимости от модификации) необходим температурный интервал $140–270^{\circ}C$.

Впервые для получения МС была использована (табл. 1) диспропорционированная канифоль с $T_p = 65,0^{\circ}C$ и $KЧ = 163,0$ мг КОН/г, модифицированная триэтанолмином. Конечный продукт модификации, согласно ГОСТ 12.1.007, по степени воздействия на организм относится к 4-му классу опасности – веществам малоопасным, что делает возможным его использование в рецептурах модельных составов для точного литья. Физико-химические свойства полученных образцов диспропорционированной живичной канифоли и ее солей определяли по методике [52].

Для определения величины параметров термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и ее триэтанолминовой соли были использованы методы динамической термогравиметрии [53].

Исследования проведены на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-103 в режиме программированного нагрева образца. Образец массой 0,1 г нагревали в платиновом тигле на воздухе со скоростью $5^{\circ}C/мин$. Шкала весов – 100 мг, гальванометра ДТА – 1/3, гальванометра ДТГ – 1/10.

Как видно из данных табл. 1, с увеличением времени диспропорционирования канифоли наблюдается максимальное снижение в ней содержания смоляных кислот с сопряженными двойными связями (до 2,4–3,0%) и увеличение содержания термостабильных де-, ди- и тетрагидроабиединовых кислот (до 81,1–82,0%) (продолжительность реакции 2–4 ч, температура $(220 \pm 5)^{\circ}C$, содержание йодсодержащего катализатора 0,5–1,0 мас. %). Наиболее термостабильным образцом является диспропорционированная канифоль ДЖК₂ ($T_d^{cp} = 281,0^{\circ}C$).

Это можно объяснить тем, что с увеличением глубины диспропорционирования (продолжительность проведения реакции более 2 ч) наблюдается процесс декарбоксилирования смоляных кислот, который снижает температуру размягчения T_p и устойчивость к термоокислительной деструкции T_d^{cp} исследуемых образцов диспропорционированной канифоли.

Далее диспропорционированную канифоль, например ДЖК₂, после ее получения при охлаждении в реакторе в интервале температур $100–140^{\circ}C$ смешивают с триэтанолмином, выдерживают при заданной температуре 0,5–1,0 ч с целью получения ее триэтанолминовой соли со свойствами: $KЧ = 2–4$ мг КОН/г, $T_p < 30^{\circ}C$.

Таблица 1

Состав и физико-химические характеристики диспропорционированной канифоли

Образец	Продолжительность диспропорционирования, ч	Состав смоляных кислот		Свойства продукта		$T_{д}^{ДТГ}$, °С	$T_{д}^{ДТА}$, °С	$T_{д}^{ср}$, °С	$E_{д}$, кДж·моль ⁻¹
		Кислоты с сопряженными двойными связями	Смесь де-, ди- и тетрагидроабетиновой кислот	T_p , °С	КЧ, мг КОН/г				
СЖК	—	77,6	7,0	72,0	172,0	230,0	210,0	220,0	70,0
ДЖК _{0,5}	0,5	40,0	44,8	69,0	168,0	245,0	260,0	252,5	80,0
ДЖК ₁	1	5,0	80,0	67,0	165,0	263,0	275,0	269,0	91,0
ДЖК ₂	2	3,0	81,1	65,0	163,0	272,0	290,0	281,0	100,0
ДЖК ₃	3	2,8	81,9	62,0	159,0	264,0	280,0	272,0	96,0
ДЖК ₄	4	2,4	82,0	60,0	156,0	262,0	278,0	270,0	91,0

Примечания: СЖК – сосновая живичная канифоль;

ДЖК_{0,5}, ДЖК₁, ДЖК₂, ДЖК₃, ДЖК₄ – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии йодсодержащего катализатора (0,5–1,0 мас. %) при $T = (220 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 0,5; 1; 2; 3 и 4 ч соответственно с последующим ее вакуумированием при $P = 20\text{--}30$ мм рт. ст.;

T_p – температура размягчения образцов (°С);

КЧ – кислотное число, мг КОН/г;

$T_{д}^{ДТГ}$ – температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии;

$T_{д}^{ДТА}$ – температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления;

$T_{д}^{ср} = (T_{д}^{ДТГ} + T_{д}^{ДТА}) / 2$ – температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА;

$E_{д}$ – энергия активации термоокислительной деструкции.

Триэтаноламиновая соль представляет собой вязкую светло-коричневого цвета массу, растворимую в органических растворителях и воде.

Затем вводят нагретые до температуры плавления церезин, полиэтиленовый и буроугольный воски, парафин и выдерживают компоненты до образования (получения) модельного состава. Конечный продукт выливают в картонные формы, где он окончательно застывает.

Параметры термостойкости триэтаноламиновых солей канифоли по данным динамической термогравиметрии приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры термостойкости солей канифоли по данным динамической термогравиметрии

Образец	$T_{д}^{ДТГ}$, °С	$T_{д}^{ДТА}$, °С	$T_{д}^{ср}$, °С	$E_{д}$, кДж·моль ⁻¹
СЖК	230	210	220	70
ТАССЖК	314	310	312	90
ДЖК	272	290	281	100
ТАСДЖК	324	389	357	120

Как видно из данных табл. 2, использование солей диспропорционированной канифоли значительно повышает устойчивость к термоокислительной деструкции $T_{д}^{ср}$ получаемых ее триэтаноламиновых солей. Так, $T_{д}^{ср}$ для соли ТАСДЖК (полученной на основе диспропор-

ционированной живичной канифоли ДЖК₂) в среднем на 45°С выше аналогичной $T_{д}^{ср}$ для соли ТАССЖК (полученной на основе живичной канифоли).

На основе полученной соли ТАСДЖК с различным ее содержанием (от 4,0 до 22,5 мас. %) были получены экспериментальные МС, рецептуры которых приведены в табл. 3.

Таблица 3

Рецептуры модельных составов

Пример	Экспериментальный состав, мас. %					
	Буроугольный воск «Romonta»	Церезин	Парафин	Полиэтиленовый воск ПВ-200	Диспропорционированная канифоль	Триэтаноламин
1	33,0	17,6	41,2	8,2	—	—
2	31,5	17,0	39,5	8,0	2,5	1,5
3	30,5	16,3	38,1	7,6	5,0	2,5
4	29,3	15,7	36,6	7,4	7,5	3,5
5	28,0	15,0	35,0	7,0	10,0	5,0
6	26,8	14,4	33,6	6,7	12,5	6,0
7	25,5	13,7	32,0	6,3	15,0	7,5
8*	35,0	20,0	30,0	2,0	10,0**	3,0

* Пример 8 – прототип [51];

** В рецептуре МС использована немодифицированная канифоль.

При этом соотношения в них компонентов, (см. примеры 2–7): буроугольный воск, церезин, парафин, полиэтиленовый воск и ДЖК – были рассчитаны пропорционально рецептуре МС, приведенной в примере 1 (см. табл. 3).

Определение физико-механических характеристик модельных составов: предела прочности, теплоустойчивости, массовой доли золы, температуры каплепадения и линейной усадки – проводили по методике [54].

Физико-механические характеристики полученных модельных составов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Физико-механические характеристики полученных модельных составов

Пример	Предел прочности при статическом изгибе при температуре $(19 \pm 1)^\circ\text{C}$, МПа	Теплоустойчивость, $^\circ\text{C}$	Массовая доля золы, мас. %	Температура каплепадения, $^\circ\text{C}$	Линейная усадка, %
1	9,5	44,0	0,14	99,0	1,2
2	9,0	48,0	0,12	97,0	1,1
3	8,8	52,0	0,10	93,0	1,0
4	8,5	54,0	0,07	92,0	0,9
5	8,0	56,0	0,05	91,0	0,8
6	6,5	57,0	0,05	89,0	0,9
7	6,0	58,0	0,05	87,0	0,8
8*	7,0	49,0	0,10	95,0	0,9

* Пример 8 – прототип.

Следует отметить, что образцы МС, полученные на основе диспропорционированной талловой канифоли (в табл. 4 не приводятся), обладают такими же физико-механическими характеристиками, как и образцы МС, полученные с использованием диспропорционированной живичной канифоли.

Введение в рецептуру МС диспропорционированной канифоли от 2,5 до 15,0 мас. %, что соответствует содержанию соли ТАСДЖК от 4,0 до 22,5 мас. % (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и триэтаноламина), значительно улучшает физико-механические характеристики состава (см. табл. 4). Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы экспериментальные составы соответствуют требованиям [54]. С увеличением введения в модельный состав диспропорционированной канифоли, а значит, и с повышением содержания соли ТАСДЖК, в нем значительно увеличивается теплоустойчивость МС (с 48,0 до 58,0 $^\circ\text{C}$).

Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе МС с 9,0 до 6,0 МПа.

Как видно из данных табл. 3 и 4, наиболее оптимальными МС являются составы, рецептуры которых приведены в примерах 3–5. По своим физико-механическим характеристикам (пределу прочности 8,0–8,8 МПа и теплоустойчивости 52,0–56,0 $^\circ\text{C}$) эти МС значительно превосходят прототип [51].

Полученные результаты исследования легли в основу разработки рецептуры и технологии получения модельного состава марки ЗГВ-103М.

Технологическая схема процесса получения модельного состава ЗГВ-103М для точного литья представлена на рис. 2. Получение МС осуществляется на установке (см. рис. 2), состоящей из следующего оборудования: реактор из нержавеющей стали с обогреваемой рубашкой 1, снабженный мешалкой 3 с мотор-редуктором и загрузочным люком, расположенном на крышке с уплотнителем, внизу реактор снабжен сливным патрубком, перекрываемым вентилем; теплогенератор 5, заполненный теплоносителем (силиконовое масло) с установленными в нем электронагревателями, автоматическим датчиком – регулятором температуры и циркуляционным насосом 2 с электроприводом; приемник из картонного барабана для выгрузки продукта.

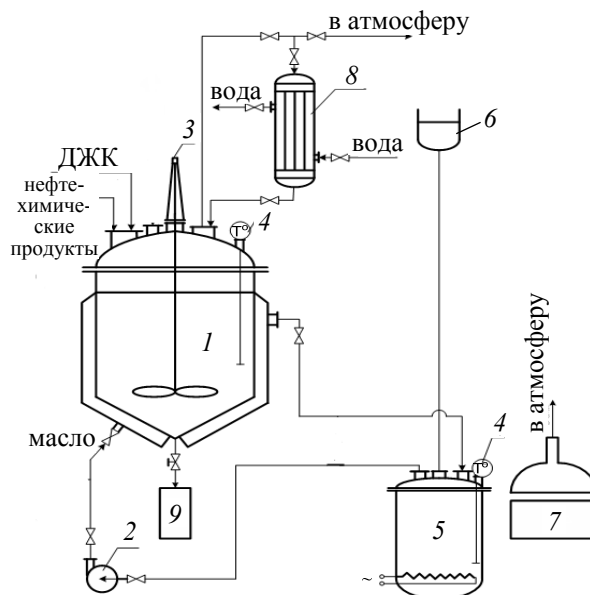


Рис. 2. Технологическая схема получения МС для точного литья:

- 1 – реактор с обогреваемой рубашкой;
- 2 – циркуляционный насос; 3 – мешалка;
- 4 – термометр; 5 – теплогенератор;
- 6 – емкость с теплоносителем;
- 7 – емкость для дробления канифоли;
- 8 – холодильник; 9 – сборник

Вспомогательное оборудование включает: весы, термометр для измерения температура в рубашке реактора (на рис. 2 не обозначены), два термометра 4 для контроля температуры теплоносителя в теплогенераторе и для измерения температуры реакционной смеси, металлический сборник 9 с крышкой для возможного аварийного слива расплава реагентов, емкость для дробления канифоли 7.

Получение ЗГВ-103М осуществляют при следующем соотношении компонентов: буроугольный воск – 28,1 кг, церезин – 15,1 кг, полиэтиленовый воск – 7,03 кг, парафин нефтяной – 35,2 кг и триэтанолламин – 5 кг, диспропорционированная сосновая живичная канифоль – 10 кг. Заданное количество парафина загружают в реактор и включают обогрев, при достижении температуры 80–85°C включают мешалку и перемешивают до получения однородной массы. Далее при перемешивании в реактор загружают буроугольный воск и церезин и температуру реактора поднимают до 85–90°C. При температуре 90–100°C в реактор загружают полиэтиленовый воск и диспропорционированную сосновую канифоль, которые сплавляют с композицией при повышении температуры до 105–115°C и постоянном перемешивании. С целью снижения кислотного числа и придания композиции пластифицирующих свойств в реактор загружают триэтанолламин, который взаимодействует с диспропорционированной канифолью в расплаве при температуре 105–115°C.

Гомогенизацию модельного состава осуществляют в течение 60 мин при температуре 105–115°C. В процессе реакции контролируют температуру и интенсивность перемешивания. Контроль за ходом реакции осуществляют путем отбора проб и определения их температуры каплепадения и кислотного числа. При достижении реакционной смесью заданных температуры каплепадения и кислотного числа мешалку реактора и обогрев выключают, рас-

плав охлаждают до температуры 70–80°C, открывают вентиль сливного патрубка и готовый продукт ЗГВ-103М сливают в картонные бабыны через фильтр с размером ячейки 0,16×0,16 мм.

Опытные образцы МС, полученные с использованием диспропорционированной живичной канифоли, прошли успешные лабораторные и расширенные производственные испытания на машиностроительных предприятиях Российской Федерации (г. Москва) и были рекомендованы для их производства на ОАО «Завод горного воска» (Республика Беларусь, г. п. Свислочь) с последующим их использованием в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям [55].

Заключение. Анализ комплекса эксплуатационных свойств разработанного модельного состава в сравнении с промышленными составами ЗГВ-101 и ЗГВ-103 (см. табл. 5) показал следующее.

1. По показателю «усадка» новый модельный состав не уступает промышленным аналогам. Усадка обусловлена фазовым переходом «жидкость – твердое тело». При этом чем ближе сближаются молекулы компонентов модельных составов друг к другу, тем больше усадка. Многие химические модификации одного из основных компонентов базовых модельных составов ЗГВ-101 и ЗГВ-103 – сосновой живичной канифоли (СЖК) – не повлияли отрицательно на этот важный показатель. Значение величины усадки находятся в требуемых пределах: 1%.

2. Важнейший показатель модельных составов – прочность на изгиб ($\sigma_{\text{н}}$) – удалось существенно улучшить. Химически модифицируя СЖК, удалось создать композиции, в которых межмолекулярные взаимодействия в системах увеличены по трем направлениям их объема. В результате устойчивость нового модельного состава в силовых полях существенно возросла.

Таблица 5

Физико-механические характеристики промышленных и разработанного модельного составов

Наименование образца	Термостойкость					$\sigma_{\text{р}}$, МПа	$E_{\text{р}}$, МПа	$\epsilon_{\text{р}}$, %	$T_{\text{к}}$, °С	ПТР, г/10 мин	a , кДж/см ²	σ , МПа	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	Y , %
	$T_{5\%}$, °С	$T_{10\%}$, °С	$T_{20\%}$, °С	$T_{50\%}$, °С	$E_{\text{д}}$, кДж/моль									
ЗГВ-101	252	277	309	339	87	2,6	550	1,1	85	0,20	3,7	4,5	4,0	0,9
ЗГВ-103	255	272	295	335	87	2,8	510	1,2	87	0,23	3,8	5,0	4,0	0,9
ЗГВ-103М	242	269	300	332	83	2,9	580	1,0	88	0,28	4,2	5,4	4,3	0,9

Примечания. ЗГВ-101, ЗГВ-103 – образцы промышленных модельных составов, содержащие немодифицированную СЖК; ЗГВ-103М – разработанный модельный состав, содержащий ДЖК; $E_{\text{д}}$ – энергия активации деструкции; $\sigma_{\text{р}}$ – прочность на растяжение; $E_{\text{р}}$ – модуль упругости; $\epsilon_{\text{р}}$ – относительное удлинение при разрыве; $T_{\text{к}}$ – температура каплепадения; ПТР – предел текучести расплава; a – удельная ударная вязкость; σ – напряжение при изгибе; $\sigma_{\text{сж}}$ – прочность на сжатие; Y – усадка.

3. Важнейшим эксплуатационным свойством модельных составов является их теплостойкость (в градусах Цельсия) [54]. По показателю теплостойкости новый модельный состав в значительной степени превосходит известные составы, что можно объяснить повышением межмолекулярного взаимодействия между компонентами системы.

4. Разработанный модельный состав с высокими показателями «ударная вязкость» и «прочность при статическом изгибе» за счет усиления межмолекулярных взаимодействий между компонентами, входящими в их состав, становится менее хрупким, менее жестким, более пластичным. Поэтому модельный состав отличается от базовых составов, характеризуется более высоким значением прочности на растяжение (σ_p , МПа), прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$, МПа) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p , %) и меньшими значениями модуля упругости при растяжении (E_p , МПа). Таким образом, удалось создать композицию, которая соответствует требованиям по показателю «усадка», превосходит промышленные аналоги ЗГВ-101 и ЗГВ-103 по устойчивости ко всем видам механических воздействий.

5. Показатель текучести расплава (ПТР, г/10 мин) является важнейшей характеристикой технологических свойств пластических масс, указывающей на способность жидкой массы заполнять формы, в том числе и сложной конфигурации.

6. Устойчивость нового модельного состава к старению обеспечивает возможность его многократного использования по целевому назначению.

Как показали проведенные исследования, использование модифицированной канифоли в рецептурах модельных составов обеспечивает повышенные эксплуатационные свойства последних. Наличие же в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли (ОАО «Лесохимик»), а также возможность ее переработки во вторичные продукты (ОАО «Лесохимик» и ОАО «Завод горного воска») делают потенциально возможным разработку и выпуск новых высокоэффективных конкурентоспособных композиций для точного литья.

Литература

1. Литье по выплавляемым моделям: монография / под ред. Я. И. Шкленника [и др.]. – М.: Машиностроение, 1971. – С. 145–146.

2. Casting wax compositions: пат. № 1090772 (GB), МКИ В41В13/0 / D. A. Farley [GB]; заявитель Campbell Technical Waxes Ltd. – № 19630023481; заявл. 12.02.62; опублик. 15.11.67 // Евразийская па-

тентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

3. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. № 554930 (SU), МКИ В22С7/02 / Д. С. Лемешко. – Заявл. 31.10.68; опублик. 25.04.77 // Официальный бюллетень Государственного комитета Совета Министров по делам изобретений и открытий. – 1977. – № 15. – С. 30.

4. Paste composition useful in reusable compositions obtained by mixing under heat a filler in powder form and a wax: пат. № 2883881 (FR), МКИ С08L91/08; В44С3/04; С08К3/00; С08L91/00; В44С3/00 / V. A. Renaud. – Заявл. 29.03.05; опублик. 06.10.06 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

5. Способы изготовления выплавляемых моделей: пат. № 2218233 (РФ), МКИ В22С7/02 / И. Г. Сапченко; заявитель Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН. – № 200125245/02; заявл. 05.10.00; опублик. 10.12.03 // БИПМ. – 2003. – № 34. – С. 456.

6. Способы изготовления выплавляемых моделей: пат. № 2203763 (РФ), МКИ В22С7/02 / И. Г. Сапченко; заявитель Институт машиноведения и металлургии ДВО РАН. – № 2000123680/02; заявл. 14.09.00; опублик. 10.05.03 // БИПМ. – 2003. – № 13. – С. 291.

7. Способ изготовления выплавляемых деталей: а. с. № 1045996 SU, МКИ В22С 7/00 / В. А. Рыбкин, Р. Ф. Юсупов, Е. М. Косицын, Ю. А. Степанов; заявитель Московское техническое училище им. Н. Э. Баумана. – Заявл. 29.09.81; опублик. 07.10.83 // Официальный бюллетень Государственного комитета по делам изобретений и открытий. – 1983. – № 37. – С. 39–40.

8. Патент RU № 20061430, 2008.

9. Doskar, J. Feingießverfahren. Teil II. Werkstoffe für die Modellherstellung / J. Doskar, J. Gabriel // Giesserei-Praxis. – 1965. – № 11. – С. 223–231.

10. Investment casting: пат. № 1611978 (EP), МКИ В22С9/04; В22С7/02; В22С9/10; В22С9/24; В22С7/00; В22С9/22 / C. R. Verner [US], J. A. Snyder [US], J. T. Beals [US], S. D. Murray [US], M. T. Turkington [US]; заявитель United Technologies Corporation. – № 867230; заявл. 13.06.05; опублик. 04.01.06 // Информ. бюллетень ЕРО [Электронный ресурс]. – М., 2006. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

11. Method for producing a casting of high thermal load: пат. № 1645347 (EP), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В23Р15/04; F01D5/18 / A. Beek [US], P. Ernst [CH], R. Fried [CH], H.-J. Roesler [DE]; заявитель Alston Technology

Ltd. [CN]. – № 20010412; заявл. 12.04.01; опубл. 12.04.06 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

12. Wax or plastic stem for radional production of pattern tree for invest ment casting: пат. № 19749592 (DE), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22С23/00; В22С7/00 / А. Ludwig [DE]. – Заявл. 10.11.97; опубл. 15.07.99 // Информ. бюллетень ЕРО [Электронный ресурс]. – М., 1999. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

13. A method of making a ceramic shell mould and a method of casting: пат. № 2335157 (GB), МКИ В22С9/04 / М. W. Gartland; заявитель Rolls-Royce. – № 19990002487; заявл. 14.03.98; опубл. 15.09.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

14. Casting using a wax model produced with an auxiliary casting die: пат. № 2326363 (GB), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22D15/02; В22D19/04; В22D19/16; В22D25/02; В22С7/00 / А. Rosmann, J. Wortmann; заявитель Motoren Turinen Union [DE]. – № 199800013346; заявл. 19.06.98; опубл. 23.12.98 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

15. Investment casting: пат. № 5906234 (US), МКИ В22С7/00; А61F2/30; В22С7/02; В22С9/04 / В. W. Mastrorio [US], D. A. Fifolt [US]; заявитель Jonson Jonson Professional Inc. – № 081734603; заявл. 22.10.96; опубл. 25.05.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

16. Wax material and molding method using the same: пат. № 2922417 (JP), МКИ G09B19/10; В22С7/02; В22С9/04; C08L91/00; C08L91/06; В22С7/00 / Itou Minako. – Заявл. 21.04.94; опубл. 03.10.95 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

17. Method of casting bangl parts; пат. № 5868192 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22D25/02; В22С7/00; В22D25/00 / Е. Rabinovich [US]. – № 08/822547; заявл. 19.03.97; опубл. 09.02.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

18. Method of casting metal around gems to form articles of jewelry: пат. № 5881795 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22D19/00; В22D25/02; В22С7/00 / С. L. Uptain [US]. – № 08/758996;

заявл. 02.12.96; опубл. 16.03.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

19. Lost wax pattern for casting of tube joint: пат. № 2905357 (JP), МКИ В22С7/02; В22С7/00 / Ueda Yoshinori, Nakaishi Masao, Tayama Noriyuki. – Заявл. 16.05.93; опубл. 08.11.94 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

20. Trangular spoke sprue: пат. № 5893405 (US), МКИ В22С9/04; В22С9/00; В22С9/08; В29С33/00; В29С33/42; В22С7/02 / R. P. Berger [US]; заявитель Belle de St. Claire (Chatsworth, CA). – № 08/957123; заявл. 24.10.97; опубл. 13.04.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

21. Production process of wax pattern: пат. № 5921309 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22С7/00 / Nishida Masakatsu [JP], Sassa Koji [JP], Kokubun Tsuyoki [JP], Ishida Akio [JP], Tamura Itaru [JP]; заявитель Mitsubishi Steel Mfg. Co. Ltd. – № 08/946103; заявл. 02.10.97; опубл. 13.07.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

22. Hmota na vytavitelné modely: пат. № 101746 (CZ), МКИ В22С7/02 / J. Gabriel. – Заявл. 13.08.59; опубл. 15.11.61.

23. Композиция для изготовления выплавляемых литейных моделей: пат. № 955611 (SU), МКИ В22С7/02 / М. И. Воробьева, Ю. М. Жукова. – Заявл. 28.02.81; опубл. 20.03.05 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

24. Process for the production of a muffle for investment casing or model casting and composition of such a muffle: пат. № 1579934 (EP), МКИ В22С1/08; В22С1/18; В22С1/00; В22С1/16 / T. Wiest [DE], S. Dierkes [DE], M. Schlueter [DE]; заявитель Herbst Bremer Goldschlaegererei. – № 20050006684; заявл. 26.03.2005; опубл. 28.09.2005 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

25. Filler material and wax composition for use in investment casting: пат. № 6485553 (US), МКИ В22С7/02; В22С7/00 / Р. А. Guinn [US]; заявитель The Kindt-Collins Company. – № 09/642411; заявл. 21.08.00; опубл. 26.11.02 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

26. Модельная композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. № 616037 (SU), МКИ В22С7/02 / А. А. Зайчиков, Т. В. Зайчикова, В. Т. Здобнов, Г. И. Зуев. – Заявл. 19.07.76; опубл. 25.07.78 // Бюллетень изобретений. – 1978. – № 27. – С. 38.

27. Molding method using wax-like substance: пат. № 5950703 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22С7/00 / Itou Nabhikhi [JP]. – № 09/112188; заявл. 09.07.98; опубл. 14.09.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

28. Investment casting with improved as-cast surface finish: пат. № 5983982 (US), МКИ В22С7/02; В22С9/04; В22С7/00 / J. M. Vihtelic [US], A. J. Graham [US], R. L. McCormick [US], A. Carpenter [US]; заявитель Howment Research Corporation. – № 081736534; заявл. 24.10.96; опубл. 16.11.99 // Евразийская патентная информационная система. – М., 1998. – Режим доступа: <http://www.eapatis.com>. – Дата доступа: 05.06.2012.

29. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02060854 (РФ), МКИ В22С7/02 / Наговицына Н. И. [РФ]; заявитель Производственное объединение «Ижевский механический завод». – Заявл. 09.01.92; опубл. 27.05.96 // Официальный бюллетень комитета Российской Федерации по патентам и товарным знакам. – 1996. – № 27. – С. 187.

30. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02080204 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский, М. М. Дорошенко, Е. С. Сумин [РФ]. – Заявл. 13.01.93; опубл. 27.05.97 // Официальный бюллетень Российского агентства по патентам и товарным знакам. – 1977. – № 15. – С. 74.

31. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 020088370 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский [РФ], М. М. Дорошенко [РФ], Е. И. Сумин [РФ]; заявл. 07.04.95; опубл. 27.08.97 // Бюллетень изобретений. – 1997. – № 15. – С. 78.

32. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 02088371 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский [РФ]. – Заявл. 14.04.95; опубл. 27.08.97 // Бюллетень изобретений. – 1997. – № 24. – С. 261.

33. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 021123902 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. А. Дубровский [РФ]. – Заявл. 13.11.97; опубл. 27.12.98.

34. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: а. с. № 831343 (SU), МКИ В22С7/02 / В. Г. Бовин, В. Д. Ровнова, К. П. Баско, Т. П. Жабрева, А. Д. Беренц, Е. Я. Гамбург, Т. М. Мухина, В. М. Степанов, В. В. Бондарев,

Е. Б. Глотов, Е. Б. Варшавер, Ю. В. Думский [РФ]; заявитель Московский авиационный институт им. Серго Орджоникидзе. – Заявл. 15.11.79; опубл. 23.05.81 // Официальный бюллетень государственного комитета СССР по делам изобретений и открытий. – 1981. – № 19. – С. 39.

35. Модельная композиция для выплавляемых моделей: а. с. № 688272 (SU), МКИ В22С7/02 / Р. М. Ишмаков, А. Г. Сафиуллин, В. Н. Сапожников [РФ]. – Заявл. 20.12.74; опубл. 30.09.79 // Бюллетень изобретений. – 1979. – № 36. – С. 31–32.

36. Модельный состав для литья по выплавляемым моделям: пат. № 148205 (SU), МКИ В31С8/07 / И. И. Лупырев, С.-К. С. Дреер, Я. М. Дитятковский, И. П. Заруцкий, П. Р. Куратов, М. В. Сладкова [РФ]. – Заявл. 24.04.61; опубл. 09.12.62 // Бюллетень изобретений. – 1962. – № 12. – С. 51.

37. Состав для изготовления моделей в производстве литья по выплавляемым моделям: а. с. № 2638616 (SU), МКИ В22С7/02 / Л. О. Маркон, А. Ф. Шевченко, В. А. Петренко [РФ]. – Заявл. 23.06.67; опубл. 10.02.70.

38. Způsob odlévání odlitku ze stmrčtivého materiálu při jeho tuhnutí: а. с. № 38664 (ЧССР), МКИ В22D27/04, b22d15/00 / J. Saip, K. Sýkora, Z. Motloch, Z. Kosňovský. – Заявл. 26.09.85; опубл. 14.10.88.

39. Восковые модели для точного литья: пат. № 499297 (JP), МКИ В22С7/02 / Йосинари Хидэо, Суэнага Тихиро, Сато Хидэки, Цубоути Нобухиро. – Заявл. 22.12.70; опубл. 04.03.74.

40. Amestec pentru realizarea modelelor usor fuzibile: пат. № 93967 (СРР), МКИ В22С1/20 / F. Andras, I. Francisc. – Заявл. 27.01.86; опубл. 30.05.88.

41. Doskar J. Neuzetliche Modellmassen für das Feingießen mit Ausschmelzmodellen / J. Doskar, J. Gabriel // Giesserei-Praxis. – 69. – № 11. – С. 321–326.

42. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02162386 (РФ), МКИ В22С7/02 / О. Г. Оспенникова [РФ], Р. М. Ольхова [РФ], В. Н. Шункин [РФ], П. Ю. Бойцов [РФ], А. А. Ефремов [РФ], Н. Е. Серова [РФ]; заявитель Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют». – Заявл. 17.03.00; опубл. 27.01.01 // БИПМ. – 2001. – № 3. – С. 306–307.

43. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02177387 (РФ), МКИ В22С7/02 / Ю. С. Алисеев, В. А. Поклад, О. Г. Оспенникова, В. Н. Шункин, В. Е. Хайченко; заявитель Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют». – Заявл. 31.05.00; опубл. 27.12.01 // БИПМ. – 2001. – № 36. – С. 134.

44. Композиция для изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02182057 (РФ), МКИ В22С7/02 / О. Г. Оспенникова, В. Н. Шункин, В. С. Фролов, В. А. Поклад, В. А. Варганян, С. В. Рудницкий; заявитель Московское машиностроительное производственное предприятие «Салют». – Заявл. 31.05.00; опубл. 10.05.02 // БИПМ. – 2002. – № 13. – С. 241.
45. Способ изготовления выплавляемых моделей: пат. № 02193468 (РФ), МКИ В22С7/02 / И. Г. Сапченко; заявитель Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения РАН. – Заявл. 14.09.00; опубл. 27.11.02 // БИПМ. – 2002. – № 33. – С. 222.
46. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 95105318 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский [РФ]. – Заявл. 07.04.95; опубл. 20.12.96 // Официальный бюллетень комитета Российской Федерации по патентам и товарным знакам. – 1996. – № 35. – С. 15.
47. Модельные сплавы для точного литья марки МАИ-9Ш: а. с. № 105985 (SU), МКИ В22С7/02; С08L/99/00 / З. А. Шагеев. – Заявл. 14.06.56; опубл. 15.12.58 // Бюллетень изобретений № 195160 [Электронный ресурс]. – М., 1998. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
48. Термореактивные модельные сплавы марки МАИ-2Ш для точного литья: а. с. № 109835 (SU), МКИ В22С7/02; С08L91/06 / З. А. Шагеев. – Заявл. 23.04.57; опубл. 15.12.59 // Бюллетень изобретений № 195160 [Электронный ресурс]. – М., 1998. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
49. Модельная композиция для выплавляемых моделей: пат. № 95105858 (РФ), МКИ В22С7/02 / В. В. Аппилинский [РФ]. – Заявл. 14.09.1995; опубл. 20.12.1996 // Официальный бюллетень комитета Российской Федерации по патентам и товарным знакам. – 1996. – № 35. – С. 97.
50. Литье по выплавляемым моделям / под ред. Я. И. Шкленника, В. А. Озерова. – М.: Машиностроение, 1971. – С. 146–157.
51. Модельный состав для точного литья (варианты): пат. № 12477 (РБ), МПК С1 В22С7/00 / В. В. Мулярчик, В. Г. Константинов, В. Н. Данишевский, А. А. Рязанцева, Р. В. Титенкова; заявитель Завод горного воска. – Заявл. 20.02.08; опубл. 30.10.09 // Афіцыйны бюлетэнь / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2009. – № 5. – С. 64.
52. Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – Л.: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.
53. Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.
54. Составы модельные: ТУ РБ 00203358.003-98. – Введ. 19.05.2000. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 1998. – Номер регистрации 007309 от 24.07.1998 (БелГИСС).
55. Состав модельный ЗГВ 103 «М»: ТУ ВУ 600125053.058-2011. – Введ. 15.07.2011. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 2011. – Номер регистрации 032559 от 14.07.2011 (БелГИСС).

Поступила 27.03.2012

УДК 665.642:544.42

М. А. Тимошкина, ассистент (БГТУ);**А. И. Юсевич**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)**НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВИСБРЕКИНГА НЕФТЯНОГО ГУДРОНА
В ПРИСУТСТВИИ РАПСОВОГО МАСЛА**

Из традиционного сырья процесса висбрекинга (гудрона), а также из смеси гудрона и рапсового масла в лабораторных условиях в реакторе периодического действия получены образцы топочного мазута. На примере этих образцов изучено изменение таких показателей, как плотность, вязкость, наличие водорастворимых кислот и щелочей, стабильность получаемого продукта при введении в сырье рапсового масла. Рассмотрен термолиз образцов гудрона, рапсового масла и их смеси в присутствии воды. Изучены некоторые свойства дистиллятных фракций ($t_{н.к}$ –200°C, 200–360°C), а также определен состав образующегося газа. Проведено сравнение коррозионной активности нефтяного сырья и смеси нефтяного и растительного сырья.

The fuel oil samples have been obtained from the conventional visbreaker feed (vacuum residue), rapeseed oil and rapeseed oil – vacuum residue mixture in the batch reactor. The influence of rapeseed oil on the fuel oil density and viscosity has been studied. Test for water-soluble acids and alkalies and stability test have been performed. The thermolysis of vacuum residue, rapeseed oil and rapeseed oil – vacuum residue mixture has been also carried out in the presence of water. The gas composition and distillates properties have been studied in order of comparison of water and rapeseed oil influence on vacuum residue thermolysis. The petroleum and petroleum – plant feed corrosion activities in the reaction conditions have been compared.

Введение. Проблема сокращения запасов нефти, утяжеления добываемых нефтей, а также пути ее решения активно обсуждаются в печатных и электронных изданиях. Внимание уделяется совершенствованию аппаратного оформления, разработке новых катализаторов и интенсификаторов вторичных процессов переработки нефти, сырьем для которых, как правило, служат тяжелые нефтяные остатки. Эти процессы позволяют значительно углубить переработку нефти, а значит, увеличить отбор светлых нефтепродуктов. Так, например, был предложен способ термодеструктивной переработки нефтяных остатков в смеси с растительными маслами, которые выступают в роли инициаторов радикальных реакций распада молекул нефтяного сырья и, кроме того, сами являются сырьем для получения топливных дистиллятов [1]. Было установлено, что показатели качества дистиллятов, полученных при термокрекинге смесей нефтяных остатков и растительных масел, близки к качественным показателям дистиллятов, полученных из чисто нефтяного сырья [2, 3]. При этом неосвоенными остались следующие вопросы:

- 1) как влияет присутствие растительного масла в сырье висбрекинга на свойства получаемого крекинг-остатка, который находят применение как компонент топочных мазутов;
- 2) как влияет наличие воды в реакционной смеси на закономерности висбрекинга смесей нефтяных остатков и растительных масел;
- 3) как изменяется коррозионная активность реакционной среды при термокрекинге нефтяного сырья в смеси с растительными маслами.

Изучению этих вопросов и была посвящена настоящая работа.

Основная часть. Влияние добавки рапсового масла к сырью висбрекинга на свойства получаемого компонента топочного мазута. Котельные топлива представляют собой крупнотоннажную по количеству выработки группу немоторных топлив, используемых для сжигания в горелках (форсунках) топков котлов тепловых электростанций, технологических печей установок нефтепереработки и нефтехимии, металлургических производств и объектов сельского хозяйства. Основным жидким котельным топливом являются топочные мазуты марок М-40 и М-100 для стационарных котельных печей и технологических установок [4]. В качестве компонентов товарных топочных мазутов могут использоваться как прямогонные тяжелые нефтяные фракции, так и остатки вторичных процессов переработки нефти. В данной работе исследовали остаточный продукт висбрекинга. Висбрекингу в лабораторных условиях подвергали гудрон ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк, Республика Беларусь), свойства которого представлены в [5]. Для исследования использовали нерафинированное рапсовое масло, то же, что и в [1]. Методика эксперимента описана в [1]. От жидкого продукта висбрекинга отгоняли при атмосферном давлении бензиновую фракцию $t_{н.к}$ –200°C. Остаток перегонки рассматривали как топочный мазут. Исследовали образцы мазута, полученные из гудрона и из смеси гудрона и рапсового масла в соотношении 10 : 1 (мас.). Определяли, повлияет ли введение рапсового масла в сырье на такие показатели полу-

чаемого продукта, как плотность, кинематическая вязкость при 100°C, наличие водорастворимых кислот и щелочей, а также стабильность мазута по ASTM D 4740 «Топлива остаточные. Определение прямогонности. Метод определения стабильности и совместимости по пятну».

В общем случае стабильностью считают устойчивость топлив и их смесей к образованию твердого осадка, находящегося во взвешенном состоянии в определенный период времени. Представляло интерес изучить, повлияет ли введение рапсового масла в сырье на показатель стабильности получаемого компонента топочного мазута. Сущность метода заключается в визуальной оценке ядра и окраски пятна на бумажном фильтре, образованных каплей гомогенизированной пробы. Так, при испытании по ASTM D 4740 заметного изменения вида и окраски пятна при добавлении к сырью рапсового масла не наблюдалось (рис. 1). Для сравнения на рис. 1 представлен также вид пятна, образуемого нестабильным в условиях испытания нефтяным остатком.

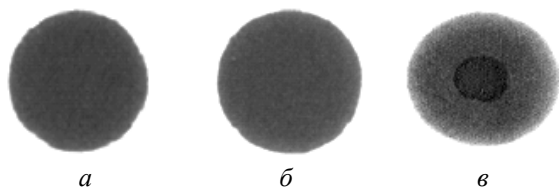


Рис. 1. Определение стабильности мазута по ASTM D 4740, вид пятна:
а – образец, полученный из гудрона;
б – образец, полученный из гудрона и рапсового масла; в – нестабильный образец

Введение в исходное сырье висбрекинга рапсового масла не привело к изменению плотности мазута. Разница между значениями плотности образцов находится в рамках допустимой погрешности определения по ГОСТ 3900 (табл. 1).

Таблица 1
Свойства образцов компонента топочного мазута

Характеристика мазута	Сырье	
	Гудрон	Гудрон + рапсовое масло
Плотность, кг/м ³	997,9	998,6
Вязкость при 100°C, мм ² /с	84,1	80,3
рН водной вытяжки	6,2	5,1

Вязкость топлива определяет методы и продолжительность сливно-наливных операций, условия перевозки и перекачки, гидравлическое сопротивление при транспортировании топлива по трубопроводам, эффективность работы форсунок. От вязкости в значительной мере зависят

скорость осаждения механических примесей при хранении, а также способность топлива отстаиваться от воды. При введении добавки рапсового масла в сырье висбрекинга наблюдалось снижение кинематической вязкости полученного образца мазута (табл. 1), что можно отметить как положительный аспект.

Однако при определении рН водной вытяжки, полученной для образцов мазута по ГОСТ 6307, было установлено наличие водорастворимых кислот в продукте висбрекинга смеси гудрона и рапсового масла (табл. 1), что может стать причиной увеличения коррозионной активности мазута. Одним из вариантов решения проблемы может быть компаундирование данного продукта с нейтральными нефтепродуктами даже более высокой вязкости с получением в итоге топочного мазута, соответствующего требованиям ГОСТ.

Особенности термоллиза смеси нефтяного гудрона и рапсового масла в присутствии воды. При проведении промышленного процесса висбрекинга для организации оптимальной структуры потоков сырья, проходящих через змеевики печи, особенно при работе на пониженной производительности, и для регулирования скорости потока в трубах на входе в каждый поток змеевика печи может впрыскиваться питательная вода. Поэтому представляло интерес, как влияет наличие воды в реакционной системе на закономерности висбрекинга смеси гудрона и рапсового масла. Исследовали гудрон ОАО «Мозырский НПЗ» (Г) и нерафинированное рапсовое масло (РМ), свойства которых представлены в [1]. Была проведена серия опытов со следующим составом сырья: гудрон, гудрон + рапсовое масло в соотношении 10 : 1 (мас.), рапсовое масло. Те же опыты повторили в присутствии воды в количестве 5 мас. % к массе органической части. Методика проведения эксперимента аналогична описанной в [1]. При нагреве выполняли температурную программу, представленную на рис. 2, затем охлаждали на воздухе до 25°C. Далее газообразные продукты анализировали методом газовой хроматографии. Полученные жидкие продукты подвергали атмосферной перегонке в присутствии абсолютизированного этилового спирта во избежание резких выбросов продуктов, обусловленных вскипанием системы по всему объему из-за наличия в ее составе воды (продукты опытов, в сырье которых воду не вводили, также перегоняли в присутствии спирта для сохранения идентичности условий разделения). Отбирали бензиновую фракцию с интервалом кипения $t_{н.к} - 200^\circ\text{C}$. Во избежание термодеструкции перегонку продолжали под вакуумом с отбором фракции 200–360°C. Спирт из бензиновой фракции удаляли

промывкой 10%-ным водным раствором NaCl в делительной воронке с последующей сушкой цеолитом NaX. NaCl вводился для «высаливания» углеводородов из водного слоя. Спирт при расчете материального баланса не учитывали.

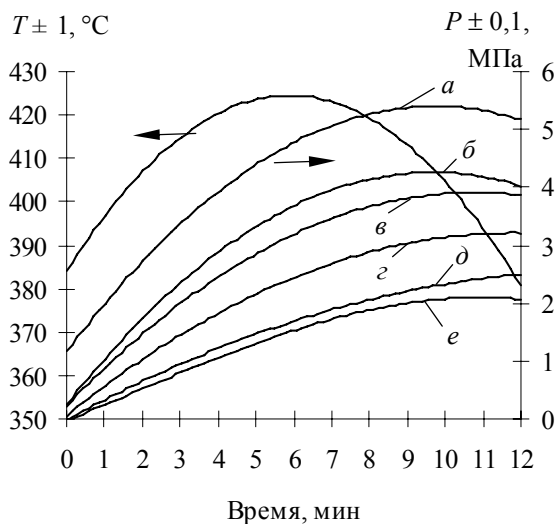


Рис. 2. Профиль изменения температуры (T) и давления (P) во время проведения термолиза: а — рапсового масла и воды; б — рапсового масла; в — смеси гудрона, рапсового масла и воды; г — гудрона и воды; д — смеси гудрона и рапсового масла; е — гудрона

Установлено, что при добавлении воды к гудрону и к смеси гудрон + рапсовое масло (10 : 1 мас.) значительно возрастает количество газообразных продуктов термодеструкции (табл. 2). В то же время на количество газообразных продуктов, образующихся при термолизе рапсового масла, присутствие воды практически не влияет. Добавление воды к гудрону приводит к значительному увеличению количества образующейся бензиновой фракции, а к рапсовому маслу — дизельной. Добавление воды к смеси гудрона и рапсового масла приводит к образованию большего количества бензиновой фракции, чем в случае использования только рапсового масла или только воды.

Как видно из данных, представленных в табл. 3, при добавлении воды к гудрону и к смеси гудрон + рапсовое масло метан перестает быть основным компонентом газа. Также значительно подавляется образование CO при термолизе смеси гудрон + масло, что может говорить о снижении доли реакций декарбонирования молекул триглицеридов жирных кислот, входящих в состав рапсового масла, в присутствии воды и нефтяного остатка. При этом наблюдается увеличение средней молекулярной массы газа термолиза. Уменьшающиеся значения показателя преломления бензиновой

фракции при добавлении воды и масла могут говорить о снижении содержания в ней ароматических компонентов (табл. 4). При этом наблюдается увеличение плотности и утяжеление фракционного состава дизельной фракции.

Таблица 2

Материальный баланс термолиза

Выход	Состав сырья термокрекинга					
	Г	Г+PM	PM	Г+H ₂ O	Г+PM+H ₂ O	PM+H ₂ O
Выход газа	3,7	4,3	10,0	7,6	8,2	9,6
Выход бензиновой фракции	15,3	16,3	25,2	18,3	22,8	24,5
Выход дизельной фракции	20,9	24,0	30,8	21,6	23,8	36,6
Выход остатка с коксом	60,1	55,4	34,0	52,5	45,2	29,3
Всего, мас. %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 3

Состав газа термолиза

Компонент газа	Состав сырья термокрекинга					
	Г	Г+PM	PM	Г+H ₂ O	Г+PM+H ₂ O	PM+H ₂ O
H ₂	3,4	2,9	3,3	1,0	0,9	4,1
CO	0,6	12,6	31,6	0,1	1,5	26,9
CO ₂	0,0	2,0	10,4	0,0	1,6	9,1
CH ₄	41,7	35,6	10,0	16,4	18,4	10,2
Алканы C ₂ -C ₄	45,9	39,7	32,7	65,5	61,2	35,0
Алкены C ₂ -C ₅	6,8	5,9	10,2	12,8	13,1	13,2
Алканы C ₅₊	1,6	1,3	1,6	4,2	3,3	1,5
Всего, об. %	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ср. мол. масса	28,2	28,5	33,2	37,9	36,2	33,5

Относительно невысокое кислотное число бензиновой фракции обусловлено удалением в результате водной промывки водорастворимых кислот (табл. 4). Возрастающее при введении воды кислотное число дизельной фракции может свидетельствовать об увеличении доли реакций гидролиза сложноэфирных связей триглицеридов жирных кислот растительного сырья с выделением свободных кислот по сравнению с безводным вариантом.

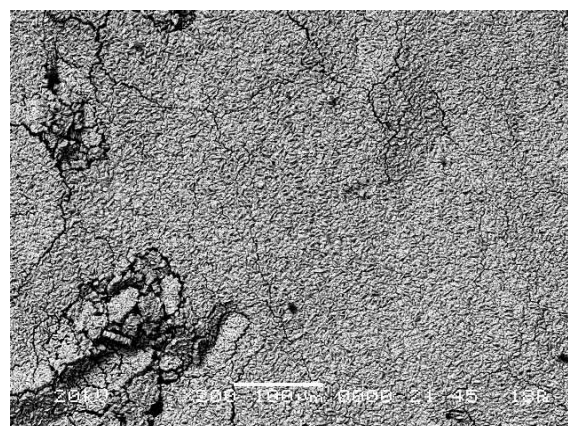
Изменение коррозионной активности среды при введении в сырье висбрекинга рапсового масла. Для сравнения коррозионной активности в условиях эксперимента были подготовлены пластины из стали Ст 3 прямоугольной формы длиной 100 мм, шириной 10 мм, толщиной 1 мм.

Поверхность пластин обрабатывали наждачной бумагой, далее с помощью шлифовального порошка. Затем поверхность обезжировали ацетоном. Свежеподготовленные пластины помещали в реакционную среду, при нагреве в течение часа выполняли температурную программу, аналогичную представленной на рис. 2. Далее пластины извлекали и промывали бензолом.

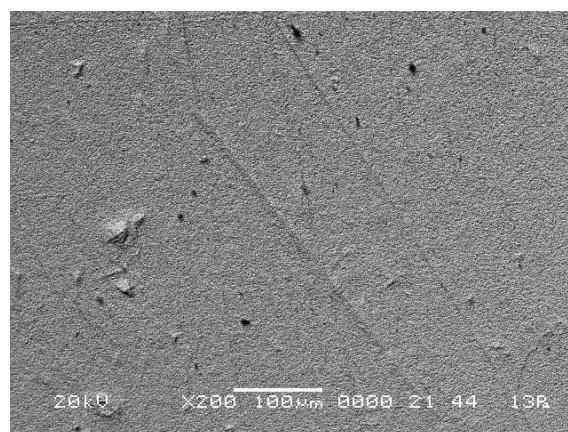
Таблица 4
Свойства бензиновой и дизельной фракций

Показатель	Состав сырья термокрекинга					
	Г	Г+РМ	РМ	Г+H ₂ O	Г+РМ+H ₂ O	РМ+H ₂ O
Бензиновая фракция						
Кислотное число, мг КОН/г	0,0	1,2	9,1	0,1	0,6	19,6
Показатель преломления	1,4308	1,4160	1,4126	1,4218	1,4183	1,4163
Дизельная фракция						
Кислотное число, мг КОН/г	0,2	3,0	114,4	0,7	7,2	147,5
Плотность, кг/м ³	862,3	858,1	876,1	868,6	869,0	889,0
Средняя молярная температура кипения, °С	255,7	259,4	252,1	260,3	264,5	254,9

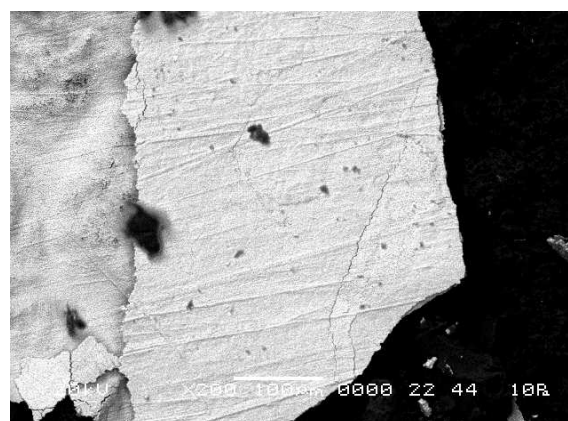
Для сравнения коррозионной устойчивости металла в различных средах, т. е. для выражения величины коррозии, пользуются различными шкалами оценки. Наиболее употребителен метод оценки по потере массы, который и был выбран. Образец взвешивали до того, как он подвергался воздействию коррозионной среды, а затем после удаления продуктов коррозии с его поверхности, и по разности определяли потерю массы металла. Полученную величину относили к площади поверхности, подверженной воздействию исследуемой среды. Потеря массы пластин в среде гудрон ОАО «Мозырский НПЗ» + вода составила 17 г/м², гудрон + рапсовое масло + вода – 37 г/м², рапсовое масло + вода – 53 г/м². Когда в состав среды входил гудрон, на всей поверхности пластин образовалась рыхлая пленка (окалина). Для того чтобы сравнить влияние среды, были получены микрофотографии поверхности, представленные на рис. 3, а также определен элементный состав методом энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония) (табл. 5).



а



б



в

Рис. 3. Микрофотографии поверхности продуктов коррозии стальной пластины в среде: а – гудрон + вода; б – гудрон + рапсовое масло + вода; в – рапсовое масло + вода

Таблица 5
Элементный состав продуктов коррозии

Среда	Элемент, мас. %			
	Fe	S	C	O
Гудрон + вода	68,10	31,90	0	0
Гудрон + рапсовое масло + вода	70,68	29,32	0	0
Рапсовое масло + вода	47,64	0	28,66	23,29

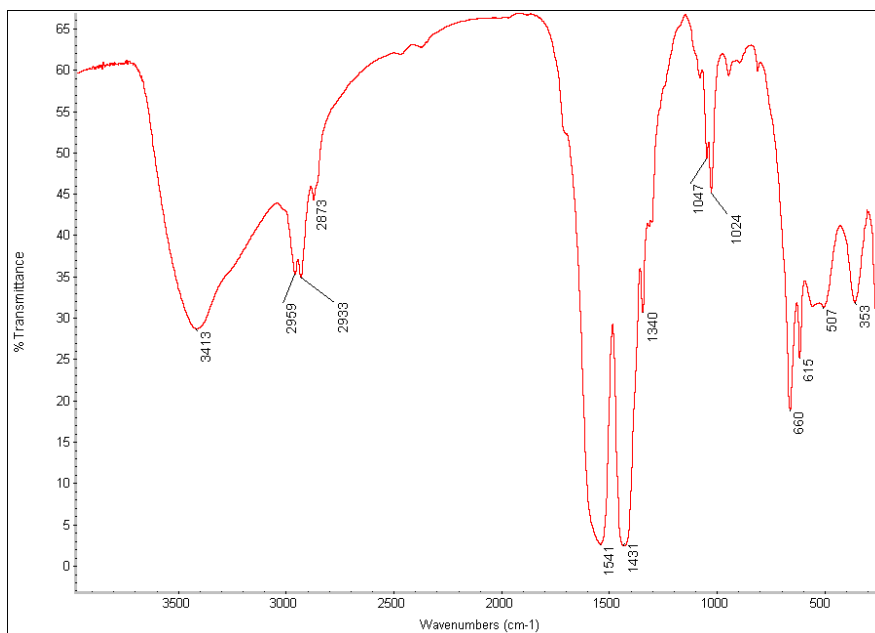


Рис. 4. ИК-спектр продуктов коррозии стальной пластины в среде рапсовое масло + вода

Из представленных данных видно, что основной причиной появления коррозии в условиях эксперимента в случаях гудрон + вода и гудрон + рапсовое масло + вода является сера, входящая в состав гудрона. Добавление масла и воды интенсифицирует потерю массы металлом. Коррозия поверхности в среде рапсового масла вызывается в основном карбоновыми кислотами, образующимися при его деструкции, что подтвердили данные ИК-спектроскопии продуктов коррозии (рис. 4). Было показано наличие полос поглощения в области 1540 и 1431 см^{-1} , характерных для солей карбоновых кислот, пики при 2959 , 2933 и 2873 см^{-1} отвечают валентным колебаниям С–Н-связей в углеводородных фрагментах карбоновых кислот. ИК-спектр снят в КВг на ИК-Фурье спектрометре NEXUSTM E.S.P. (Thermo Nicolet, США).

Заключение. При введении добавки рапсового масла в сырье висбрекинга наблюдалось снижение кинематической вязкости остаточного продукта. Изменения стабильности и плотности продукта не наблюдалось. Однако в составе получаемого компонента топочного мазута было обнаружено наличие водорастворимых кислот, что является недопустимым по требованиям ГОСТ на товарные топочные мазуты. Решением проблемы может быть компаундирование данного остаточного продукта с нейтральными нефтепродуктами, обладающими повышенной вязкостью, с получением в итоге топочных мазутов, соответствующих всем требованиям ГОСТ.

Также было установлено, что при термоллизе гудрона в присутствии рапсового масла и воды можно получать дополнительные количества

дистиллятных фракций, что является весьма актуальным. При реализации процесса может понадобиться применение дополнительного количества ингибиторов коррозии.

Литература

1. Юсевич, А. И. Особенности совместного термкрекинга нефтяных остатков и растительных масел / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 3. – С. 241–246.
2. Прокопчук, Н. Р. О производстве биотоплива на нефтеперерабатывающих заводах / Н. Р. Прокопчук, М. А. Тимошкина, А. И. Юсевич // Нефть и газ Западной Сибири: материалы Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 55-летию Тюменского нефтегазового университета, Тюмень, 19–20 окт. 2011 г. / ТюмГНГУ; отв. ред. О. Ф. Данилов. – Тюмень, 2011. – С. 207–210.
3. Топливные дистилляты из смесей асфальта и рапсового масла / А. И. Юсевич [и др.] // Научные химические технологии – 2010: материалы XIII Междунар. науч.-техн. конференции, Суздаль, 29 июня – 2 июля 2010 г. / ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново-Суздаль, 2010. – С. 152.
4. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
5. Юсевич, А. И. Термический анализ тяжелых нефтяных остатков ОАО «Нафтан» / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 46–49.

Поступила 27.03.2012

УДК 692.53+811

С. С. Утгоф, аспирант (БГТУ); **Л. В. Игнатович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
А. М. Романова, кандидат педагогических наук, старший преподаватель (БГТУ)

APPLICATION OF NANOADDITIVES FOR WEAR RESISTANCE IMPROVEMENT OF PARQUET PROTECTIVE AND DECORATIVE COATINGS

В статье представлен один из перспективных способов повышения износостойкости модифицированием лакокрасочных покрытий нанодобавками. Были изготовлены образцы с защитно-декоративным покрытием, в состав которого входят нанодобавки. Испытания образцов показали, что применение нанодобавок улучшает эксплуатационные характеристики покрытия, в данном случае износостойкость. В ходе исследования была установлена зависимость износостойкости покрытия от расхода нанодобавки.

This article presents one of the promising ways of wear resistance improvement of nanoadditives modification coatings. The protective and decorative coating, composed of nanoadditives, was used to make samples. Testing samples showed that the use of nanoadditives improves coating operational characteristics, or wear resistance in this case. The dependence of wear resistance coatings on the flow nanoadditives was studied.

Introduction. Nowadays it becomes important to find and develop new technological solutions for floor coverings manufacture, making it possible to reduce the use of expensive materials significantly, including application of high-quality wood in the parquet floors production. The most perspective and effective method of improving the flooring service characteristics is to use the modified protective and decorative coatings.

Improving the coatings wear resistance is associated with an increase in flooring service life, associated with caretaking of wood as a whole.

The main part. In this article we investigate several ways of modifying and testing coatings obtained with the use of modified materials.

Parquet lacquer should be selected on the basis of the actual load coming to the floor for the apartments where it will go to a small number of people.

Such flooring requires parquet lacquer (or floor) with a normal load. For non-residential premises (where there will be a lot of people) parquet lacquer with increased load should be selected. For such areas as museums, theaters, restaurants, and shops (where there is always a huge flow of people) the varnish for parquet doesn't suit unlike rub wax pastes or oil impregnation, as in this case a useful layer of parquet is not pre-polished and serves longer.

The coating quality includes a set of service properties, providing durability and the decorative, protective or special characteristics.

While the basic level of operational coating properties is determined by the chemical nature and structure of the film former (which forms the coating matrix), all other paint material components can be regarded as modifiers.

Modification is any improvement in the characteristics specific to the surface, carried out by adding the functional additives to the current formulation.

Different modifier additives of parquet floors are designed to improve its operational characteristics, such as adhesive strength, durability, and resistance to scratching.

Nowadays, nanotechnology is one of the most perspective areas of science, and research and development at the nanoscale are widely used in various industries.

The metal and metal-oxide powders, as well as carbon nanotubes make up majority of the total production of nonmaterial. Mixed metal oxides, non-oxide materials and silicates come next. Most of these materials are not "new" and have been already widely used in industry, while carbon nanotubes (fullerene) are relatively new [1].

Every day a variety of nanoparticles applications increases. Nanoparticles are widely used as special additives or raw materials for the manufacture of emulsions, composites and coatings. For example, in 2003 the global market of polymer-nanocomposites was 90 million USD. And in 2008 this figure was 210 million USD.

Nanofillers can improve some properties of polymeric materials:

- Mechanical properties (strength, dimensional stability, and modular);
- Resistance to various surroundings (gas, water and carbon);
- Thermal stability and heat resistance;
- Resistance to combustion and reduced smoke discharge;
- Chemical resistance;
- Appearance;
- Electrical conductivity and optical transparency;
- Resistance to sunlight.

It should be noted that nanomaterials have been long used for the paints. These are primarily natural materials used as fillers, such as talc, mica, asbestos, and products based on clay (bentonite).

Liquid glass, ethyl silicate, and microgel film formers are used as film-forming materials.

The price of the product is greatly imports for industrial application. In most cases, nanomaterials are more expensive than conventional materials. However, when the consumer gets a product with unique properties, that allow us to solve some important tasks, the question of price is secondary. Usually economically successful application of nanomaterials requires a small amount of material with enhanced properties.

The main idea of the nanomaterials use is their application for paint systems, not as common fillers, but as additives significantly improving safety and operational characteristics of coatings.

Such inorganic nanoparticles as nanopowders are widely used in paint industry.

Characteristics of some nanoparticles are given in table 1. For the tests, we selected three batches of specimens with different structure of the coating. At an average, complete protective and decorative coating requires application of 13–14 layers of coating materials: pigments, primers, and varnish. The UV-curing coating materials have shown the best strength characteristics.

The coating characteristics were the subject of tests. Each coating layer performs a separate function: soils improve wetting, adhesion, elasticity, wear resistance, and hardness; while lacquer improves elasticity, abrasion resistance, durability, and chemical resistance.

Main focus of the study was given on such coating characteristic as wear resistance. As defined above, nanoadditives (metalnanopowders) are used to improve wear resistance, additives are put in the soil.

We have exposed dependence of wear resistance on the soil rate with the addition of aluminum oxide. To change the flow rate we used a different number of soil layers. Samples were prepared at the "Coswick" factory with the industrial materials application.

The purpose of the work was to determine improvement of operational characteristics of parquet hardwood products, to study the strength characteristics of protective and decorative coatings for the parquet production. These types of coating possess good abrasion resistance, scratch, hardness, and elasticity.

The object of the study is coating used in the parquet production.

Coatings were tested in accordance to the EN438-2: 2005 [2].

Testing required electronic scales, thinner, contrast fluid, 100×100 mm coated samples with the hole in the center (7 mm in diameter), rags, and taber test.

Test execution order is described below.

We prepared strips of sandpaper grit P180, coated with aluminum oxide (for Taber Test S42 or its equivalent).

Samples were kept at a temperature (23 ± 2)°C and relative humidity (50 ± 5)%. Then three samples of one type of coatings were tested and, as a result, the average value was taken. Samples were wiped with the organic solvent, installed and fastened on a rotating disk with abrasive wheels. Checking up the test sample every 25 turns, we just checked the sanding paper for sanding dust clogging. Then paper was replaced as it became clogged after every 500 revolutions.

The test was kept on until we reached the point of deterioration beginning (IP). The IP came when there were clearly identified first worn coatings with an area of 0.6 mm² in three-quarters of a circle.

Tests were carried out before the end deterioration point (FP). The FP came when 95% coatings eroded. Wear resistance (WR), revolving (rev), are determined by the formula

$$WR = \frac{IP + FP}{2}, \text{ rev.}$$

Table 1

Characteristics of Nanoparticles

Name	Function	Designation
Silicon dioxide SiO ₂	Filling pores	Increased resistance to scratching and corrosion action
Titanite dioxide TiO ₂	UV-absorbance	UV absorber, achieving the optical effects and improving the resistance to scratching
Aluminum oxide Al ₂ O ₃	Filling pores	Increased resistance to scratching and corrosion protection
Aluminum hydroxide γ -AlO(OH)	Filling pores	Increased resistance to scratching and corrosion protection
Cerium oxide CeO ₂	UV-absorbance, catalysis	Increased resistance to scratching, corrosion protection, and thermal catalysis
Zirconium dioxide ZrO ₂	Filling pores, catalysis	Increased resistance to scratching corrosion protection, and catalysis

Table 2

The Results of the Tests

Batch number	Type of coating	Flow rate of soil with the addition of aluminum oxide, g/m ²	Sample number	Value, rev.			Wear resistance, rev.
				IP	FP	WR	
1	Standard finish with the top layer of varnish	28	1	700	850	775	782
			2	700	820	760	
			3	700	920	810	
2	Standard coating without layer of varnish	28	1	700	880	790	688
			2	500	630	565	
			3	550	870	710	
3	Enhanced coating without varnish layer	46	1	1360	1510	1435	1467
			2	1390	1520	1455	
			3	1410	1610	1510	

The test samples wiped with a contrast liquid to make it easier to determine the extent of coatings graded. The test results are given in table 2. The obtained study results confirm the efficacy of nanoadditives in the woodworking industry. Also the experiment helped to study coatings, imparting greater strength and durability.

Conclusion. We studied coatings structure in composition of nanoadditives (like aluminum oxide) and analyzed patent study to come to the following conclusion:

- Coatings durability increased at the increase of soil (with aluminum oxide) consumption;
- Coating obtained from the UV-curing materials possesses more hardness and strength;
- Coating applied at the factory is more durable;
- Each separate type of soil improves the individual coatings quality, and all used materials make film flexible;
- Coatings durability increased to increase soil consumption with aluminum oxide;
- Application of a large number of layers increases the adhesion of soil material.

The results confirm the efficiency of nanoadditives for the woodworking industry.

A large number of different materials, used as additives, enables to search modifiers improving the coatings quality without its cost changing. Nanopowders are considered to be most promising material, used in small quantities that significantly affect the product price.

The work is of undeniable economic importance as it helps to improve operational characteristics of flooring. These operational characteristics contribute to the rational use of forest resources of the Republic of Belarus. It is advisable to continue the search modifiers to improve operational characteristics of floor covering (and its durability in particularly).

References

1. Мир материалов и технологий. Наноструктурные материалы / под ред. Р. Ханнинка. – М.: Техносфера, 2009. – 488 с.
2. High-pressure decorative laminates (HPL) – Sheets based on thermosetting resins (usually called laminates) – Part 2: Determination of properties: DIN EN 438-2:2005. – Введ. 01.01.2005. – Foreign Standard, 2005. – 57 p.

Поступила 21.05.2012

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

УДК 678.042

А. Ф. Петрушеня, аспирант (БГТУ);
М. М. Ревяко, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предложена возможность получения слоистых композиционных материалов на основе древесного шпона с использованием термопластичных пленочных связующих полиолефинового ряда и сополимера этилена с винилацетатом. Указан способ увеличения адгезии полимерных композиций к древесному наполнителю. Изучено влияние модификации на прочность композиционного материала. Приведены результаты испытаний физико-механических свойств композиционных материалов, полученных с использованием модифицированных пленок.

We propose the possibility of layered composite materials based on wood-veneer rium with the use of thermoplastic polyolefin film tie the series and a copolymer of ethylene with vinyl acetate. A method for increasing the adhesion of polymer compositions for wood filler. The effect of modification on the strength of the com-position of the material. The results of tests of physical and mechanical properties of the com-position of materials derived from the modified films.

Введение. В современном мире все большее значение приобретают композиционные материалы на основе полимерных связующих. Это связано с наличием у данных материалов особого комплекса свойств, удовлетворяющих требованиям конечного потребителя, что достигается за счет суммации качеств отдельных компонентов композиции, а также иногда за счет проявления эффекта синергизма.

Значительно выросло производство композиционных материалов на основе термопластов, где в качестве армирующих элементов или наполнителей используются стеклянные, углеродные и арамидные волокна. При этом все чаще наблюдается интерес в области создания композиционных материалов с использованием натуральных волокон, например древесных или волокон однолетних растений, а также слоистых древесных материалов. Такие композиционные материалы давно применяются в автомобильной промышленности, из них изготавливают приборные и дверные панели, спинки сидений и другие элементы автомобильного интерьера [1].

Способность термопластов размягчаться при нагревании расширяет технологические возможности формования изделий в сравнении с реактопластами. А то обстоятельство, что температура перехода термопластичных смол в вязкотекучее состояние относительно невысока, делает их подходящим связующим для натуральных волокон в композиционных материалах.

Таким образом, смесь из термопластов и древесных частиц или волокон может быть переработана методами, применяемыми в технологии полимеров: экструзией, литьем, прессованием [2].

Важное значение имеет также и процесс модернизации уже существующих методик получения композиционных материалов с целью замены устаревших полимеров более современными, экологичными в производстве и безопасными в дальнейшей эксплуатации в составе готового изделия.

Однако широко распространенные промышленно-выпускаемые термопласты полиолефинового ряда (полиэтилен, полипропилен) являются полимерами неполярными, и для увеличения адгезии между компонентами в слоистом композиционном материале авторами работы было предложено вводить в молекулы адгезивов функциональные группы, повышающие поверхностную энергию и гибкость молекул контактирующих фаз. Данный подход составляет основу разработки рецептур клеев и процессов подготовки субстратов к склеиванию или нанесению покрытий.

Основная часть. Для исследования свойств композиционного материала на основе пленок функционализированных полиолефинов и древесного шпона были выбраны следующие полимеры: полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 ГОСТ 16337, полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки PE 4FE 69

ТУ 6-11-00206368-25, полипропилен (ПП) марки PP1500J ТУ 2211-136-05766801, а также композиции с повышенными адгезионными характеристиками, модифицированные прививкой дикарбоновой кислоты марки ПФ-7 ТУ РБ 03535279.015-97. В качестве модифицированных композиций были применены клеевые композиции на основе функционализированного полиэтилена высокого давления (ККФПЭВД1, ККФПЭВД2), клеевая композиция на основе сополимера этилена с винилацетатом (ККСЭВА), клеевая композиция на основе функционализированного сополимера этилена с винилацетатом (ККФСЭВА).

Прочность готового изделия определяется в основном явлением адгезии приведенных в контакт соединяемых компонентов.

Эти компоненты составляют основу образующегося в результате молекулярного (т. е. по всей межфазной площади) контакта адгезионного соединения и называются субстратами, а вещества, обеспечивающие соединение субстратов – адгезивами [3]. В нашем случае субстратом является березовый древесный шпон толщиной 1,5 мм, полученный согласно ГОСТ 99, а адгезивом – термопластичный пленочный материал.

Учитывая сложность методов определения адгезии и ее зависимость от многих факторов, в работе приняты за показатель прочности соединения такой параметр, как адгезионная прочность, которая может быть определена достаточно простыми разрушающими методами, в частности методом определения предела прочности при сдвиге по клеевому слою.

С целью определения оптимальных условий получения композиционного материала данного вида был спланирован и проведен активный многофакторный эксперимент.

В качестве предмета исследования выступил процесс прессования композиционного материала, в котором изменяемыми входными параметрами были выбраны температура прессования ($^{\circ}\text{C}$), давление прессования (МПа) и толщина слоя связующего (мкм).

Давление прессования образцов изменялось в интервале 1,0–1,8 МПа, интервал температур прессования выбирался в зависимости от типа полимера и его температуры плавления (температуры стеклования для аморфных полимеров или температуры плавления кристаллической фазы для кристаллизующихся полимеров). Однако следует отметить, что верхняя граница интервалов (200°C) выбрана исходя из того, что при температурах выше указанной в древесине активно протекают химические реакции, приводящие к деструкции компонентов древесины. В табл. 1 приведены интервалы варьирования независимых управляемых переменных.

Адгезионную прочность клевого соединения контролировали по методу определения прочности при сдвиге по ГОСТ 14759. Сущность метода заключается в установлении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой.

Результаты экспериментов по определению предела прочности при сдвиге показали, что увеличение температуры и давления приводит к увеличению адгезионной прочности, а характер зависимости представляет собой возрастающую кривую с точкой насыщения, после которой дальнейшее увеличение температуры и давления не приводит к значительному изменению адгезионной прочности.

Таблица 1

Интервалы изменения параметров эксперимента

Полимер	Параметр		
	Температура t , $^{\circ}\text{C}$	Давление p , МПа	Толщина пленки δ , мкм
ПЭВД	110–150	1,0–1,8	50–250
ПЭНД	180–200		90–360
ПП	170–200		85–255
ККФПЭВД1	180–200		150–250
ККФПЭВД2	180–200		150–250
ККСЭВА	170–190		150–250
ККФСЭВА	180–200		150–250

Это объясняется тем, что процесс формирования межфазного адгезионного контакта в значительной мере определяется площадью контактов фактического S_n и максимального (молекулярного) S_m . Формирование контакта ускоряется повышением давления и времени контакта, а также снижением вязкости адгезива, например при увеличении температуры или снижении молекулярной массы макромолекул полимера. Достижению S_m препятствует развитость микрорельефа поверхности субстрата, а также сопротивление граничащих с последней слоев адгезива, особенно существенное в случае расплавов полимеров из-за неньютоновского характера их реологического поведения. Скорость установления межфазного контакта определяется величиной образуемого каплей адгезива на субстрате краевого угла θ . Продолжительность достижения S_m в реальных соединениях субстратов, полученных с помощью полимерных адгезивов, достигает 10^{-2} – 10^{-3} ч. Ее можно уменьшить интенсификацией затекания адгезива в микровпадины на поверхности субстрата и вытеснения воздуха из впадин с деформацией микровыступов, а также повышением подвижности молекул адгезива [4].

Таблица 2

Результаты оптимизации

Материал	Температура, °С	Толщина пленки, мкм	Давление, МПа	Прочность при сдвиге, МПа
ПЭВД	150	250	1,8	1,9
ПЭНД	200	360	1,8	2,8
ПП	190	170	1,8	4,0
ККФПЭВД1	170	250	1,8	3,2
ККФПЭВД2	180	250	1,8	4,1
ККСЭВА	190	200	1,8	4,8
ККФСЭВА	180	250	1,8	3,6

Точка насыщения на зависимостях адгезионной прочности от параметров прессования соответствует равновесному значению S_m . При его достижении образуется соединение, разрушаемое под действием механической нагрузки по наиболее слабому элементу (обычно адгезиву). При этом наблюдается когезионный характер разрушения.

Менее вероятно разрушение по межфазной границе. Оно реализуется при наличии на взаимодействующих поверхностях загрязняющих их продуктов, образующихся вследствие недостаточной очистки адгезива и субстрата или деструкции фаз в процессе их контактирования.

На практике критерием оптимальности условий образования адгезионных соединений являлось обеспечение их высокой долговечности и когезионного характера разрушения [5].

По результатам экспериментальных исследований были найдены оптимальные значения технологических параметров получения слоистого композиционного материала, представленные в табл. 2.

Взаимодействие контактирующих поверхностей между неполярными адгезивами и полярным субстратом реализуют преимущественно Ван-дер-Вальсовы взаимодействия или водородные связи. Однако в случае использования в качестве адгезивов функционализированных или клеевых композиций, содержащих в своем составе функциональные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами компонентов целлюлозы, создаются предпосылки для протекания на границе раздела фаз реакций обмена или присоединения химической связи, чем и объясняется значительное увеличение адгезионной прочности соединения. У образцов, полученных с применением модифицированных пленок, отчетливо наблюдается когезионный характер их разрушения.

В ряду ПЭВД, ПЭНД, ПП наблюдается увеличение прочности при сдвиге. Это объясняется тем, что прочность адгезионных соединений определяется не только межфазным взаимодействием, но и деформационными свойствами самих адгезивов и субстрата и возникающими в них при адгезионном контакте напряжениями. Химические, физические и эксплуатационные

свойства полиэтилена зависят от плотности и молекулярной массы полимера, а потому различны для разных видов полиэтилена. Сравнительный анализ характеристик ПЭНД и ПЭВД показывает, что ПЭНД, вследствие более высокой плотности, имеет более высокие прочностные показатели. Прочность при растяжении для ПЭВД составляет 11,3 МПа. Для ПЭНД этот показатель больше в 2 раза. Прочность ПП в 3 раза больше, чем у ПЭВД, и составляет 34 МПа.

Сополимер этилена с винилацетатом представляет собой высокомолекулярное соединение, относящееся к полиолефинам. Его получают методом, аналогичным методу производства полиэтилена высокого давления. СЭВА превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах. Свойства СЭВА зависят, главным образом, от содержания винилацетата (5–30 вес. %). С повышением содержания винилацетата уменьшаются твердость, теплоустойчивость, кристалличность (разрушающее напряжение при растяжении), в то время как плотность, эластичность, прозрачность и адгезия увеличиваются. Для того чтобы сохранить прочность полимера и получить композицию с высокой адгезией, нами было принято решение использовать сополимер с содержанием винилацетата 5–7%, подвергая полимер дополнительно модификации прививкой дикарбоновой кислоты.

Следует отметить, что ожидаемый результат увеличения прочности клевого соединения с введением модифицирующих добавок нивелируется низкими реологическими характеристиками полимерной композиции, представленными в табл. 3.

Таблица 3

Показатель текучести расплава

Материал	Условия (кгс/°С)	ПТР, г/10 мин
ПЭВД	2,16/190	2,0
ПЭНД	21,6/190	10,0
ПП	2,16/230	3,1
ККФПЭВД1	5/190	0,09
ККФПЭВД2	2,16/190	2,0
ККСЭВА	2,16/190	4,8
ККФСЭВА	5/190	0,5

Получено, что клеевая композиция функционализированного сополимера этилена с винилацетатом показывает результаты на 25% ниже по сравнению с клеевой композицией сополимера этилена с винилацетатом. Аналогичный результат можно наблюдать и в случае значительного различия в показателях текучести расплава для клеевых композиций на основе ПЭВД. Увеличение вязкости создает большие сопротивления течению расплава и препятствует его затеканию в пористую структуру древесины, тем самым снижая фактическую площадь контакта, а следовательно, и адгезионную прочность соединения.

На основании результатов табл. 2 был выбран материал клеевой композиции сополимера этилена с винилацетатом для изучения свойств композиционного слоистого материала, таких как предел прочности при скалывании, предел прочности при изгибе, предел прочности при растяжении.

Результаты механических испытаний образцов композиционного материала на основе древесного шпона и пленки из клеевой композиции сополимера этилена с винилацетатом, полученного прессованием, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Прочностная характеристика композиционного материала

Свойство	Значение
Предел прочности при растяжении, МПа	36,4
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	76,5
Предел прочности при скалывании по клеевому слою, после вымачивания 24 ч	1,3

Стандартное значение предела прочности при растяжении вдоль волокон для фанеры марки ФК, ФСФ толщиной от 3,0 до 6,5 мм не менее 30 МПа. Стандартное значение предела прочности при статическом изгибе вдоль волокон наружных слоев для фанеры марки ФК, ФСФ толщиной от 7 до 30 мм не менее 25 МПа. Стандартное значение предела прочности при

скалывании по клеевому слою для фанеры ФК после вымачивания в течение 24 ч для березового шпона не менее 1,5 МПа [6].

Заключение. Получение качественных слоистых композиционных материалов на основе термопластов возможно, если в качестве адгезивов применять экструзионные марки (ПТР от 2 до 6) полимерных композиций на основе функционализированных полиолефинов или сополимера этилена с винилацетатом, содержащих в своем составе функциональные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами, входящими в состав древесины, образуя прочные связи полимер – древесина. Таким адгезивом может послужить клеевая композиция на основе сополимера этилена с винилацетатом. Разработанный на его основе экологически чистый древесно-полимерный композиционный материал по свойствам соответствует фанере общего назначения для внутреннего применения и может быть рекомендован для получения экологичных изделий общего назначения и применяться в мебельной промышленности.

Литература

1. Древотермопласт [Электронный ресурс] / Инжиниринг оборудования. – М., 2010. – Режим доступа: http://recyclers.narod.ru/10_1.htm. – Дата доступа: 24.03.2010.
2. Расплавы полимеров как адгезивы конструкционных материалов: обзор. инф. / сост. Г. В. Бережная, Д. Ф. Каган, НИИТЭХИМ, НПО «Пластик». – М.: НИИТЭХИМ, 1977. – 35 с.
3. Басин, В. Е. Адгезионная прочность / В. Е. Басин. – М.: Химия, 1981. – 208 с.
4. Дерегин, Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерегин, Н. А. Короткова, В. П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 327 с.
5. Вакула, В. Л. Физическая химия адгезии полимеров / В. Л. Вакула, Л. М. Притыкин. – М.: Наука, 1984. – 286 с.
6. Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона лиственных пород: ГОСТ 3916.1–96. – Введ. 14.08.1996. – М.: ЦНИИФ: СТАНДАРТ-ИНФОРМ, 2008. – 26 с.

Поступила 19.03.2012

УДК 663.223.21:663.253.34

П. Митев, кандидат технических наук, доцент (УПТ, Пловдив, Болгария);
Н. Благоева, кандидат технических наук, ассистент (УПТ, Пловдив, Болгария);
Н. Стоянов, кандидат технических наук, главный ассистент (УПТ, Пловдив, Болгария);
Х. Спасов, кандидат технических наук, доцент (УПТ, Пловдив, Болгария);
Е. Цавков, кандидат технических наук, главный ассистент (ЛТУ, София, Болгария)

ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД ДРЕВЕСИНЫ, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В БОЛГАРИИ, НА НЕКОТОРЫЕ ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИНА СОРТА МЕРЛО

Данные об исследованиях свойств различных древесных пород, произрастающих в Болгарии, с целью определения возможности их применения в технологии приготовления виноградных вин ограничены. Поэтому в данной работе изучено влияние различных видов пород древесины на некоторые органолептические характеристики вина Мерло. Для исследований использовали образцы древесины белой акации, обыкновенного каштана, благуна, зимнего дуба и два образца торговой дубовой древесины (ТД 1 и ТД 2). Органолептическую характеристику образцов вина, выдержанного на разных видах древесины, проводили по следующим показателям: аромату, вкусу и флейвору, используя 10-балльную шкалу. Для общей оценки исследуемых образцов вина применяли 100-балльную шкалу. Результаты исследований свидетельствовали о целесообразности использования в технологии виноделия древесины зимнего дуба.

Research on the differences in the characteristics of the wood based on the botanical species of the trees it is derived from is very limited in Bulgaria. The purpose of this paper is to study the influence of different types of wood on some of the sensory characteristics of the wine sort Merlot. Wood from white acacia, chestnut, Hungarian oak, Sessile Oak and two types of commercial oak wood were used. A sensory profile was made of all the samples with descriptive characteristics as well as a score on a 0 to 10 scale of their aroma, taste and flavour. The wine samples were graded on a 100 point scale. Research's results showed there are expediently to use wood from Sessile Oak.

Введение. Древесина различных видов пород, а также специфичность основных факторов среды их обитания влияют на состав и характеристики контактирующих с ней продуктов.

Все чаще при выдерживании вин и алкогольных напитков проводят эксперименты с альтернативной дубу древесиной, например обыкновенным каштаном, белой акацией, обыкновенной черешней [1–7].

Акация (Acacia) – вид кустарников и деревьев из семейства *Fabaceae*. Способность древесины гнуться после воздействия определенных режимов пропаривания делает ее пригодной в бочарном ремесле. В древесине акации нет виски-лактонов и эллаготанинов. Она богата флавоноидами, фенольными кислотами и проантоцианидинами. В бочках из этой древесины предпочитают выдерживать белые и розовые вина, сохраняя таким образом их деликатность, свежесть, фруктовый аромат [6].

Каштан (Castanea) относится к семейству буков и представлен 14 видами. В древесине каштана идентифицированы такие соединения, как бензальдегид, ацетованилон, β-метил-γ-окталактон, гваякол и его производные, эвгенол, изоэвгенол и некоторые другие, придающие аромат орешкам, дыму и приправам [7].

Зимний дуб (Quercus robur L.) имеет более ограниченный ареал. Достаточно много его произрастает на склонах горы Южная Стара-Планина.

Древесина зимнего дуба имеет высокие технические качества, мягче и легче, чем древесина летнего дуба. Экстракция танинов из древесины зимнего дуба проходит медленно. Приблизительная плотность древесины около 690 кг/м³ [8].

Благуна достигает высоты 40 м и толщины ствола от 70 до 80 см [5].

Происхождение и вид древесины, а также основные процессы при ее подготовке – сушка, созревание и обработка – являются основными показателями, определяющими ее состав и характеристики. До обработки содержание ароматических веществ в древесине крайне мало. Нагревание древесины при термической обработке воздействует на высокомолекулярные компоненты ее состава – целлюлозу, гемицеллюлозу, лигнин и танины. При этом содержание летучих компонентов в древесине увеличивается приблизительно в 200 раз, особенно за счет повышения концентрации галовой, элаговой и ванилиновой кислот [9–14].

Данные об исследованиях характеристик древесины различных пород как возможных заменителей дубовой древесины ограничены [15]. Вместе с тем исследователи указывают на необходимость поиска альтернативной замены дубовой древесине, что может иметь не только технологическое, но и экономическое значение (например, бочки из акации и каштана в 1,5–2,0 раза дешевле французских бариц) [16, 17].

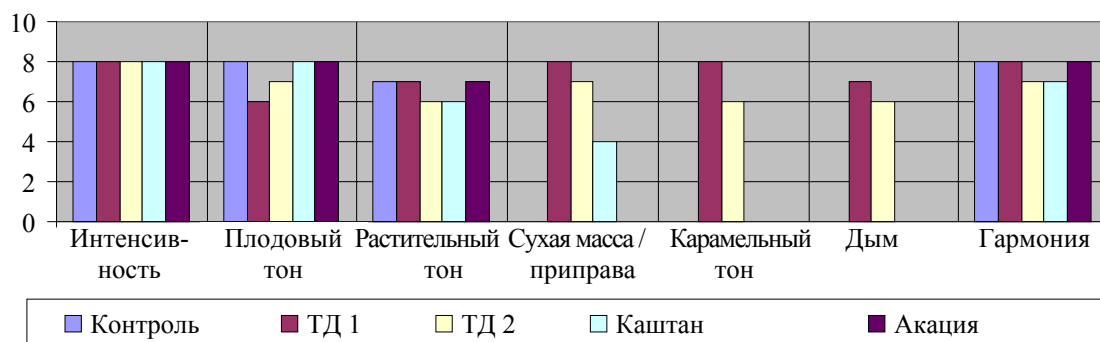


Рис. 1. Сравнительные профили аромата вина Мерло в баллах, выдержанного с образцами древесины дуба (ТД 1, ТД 2), каштана и акации

Целью данной работы является определение влияния древесины различных пород на некоторые органолептические характеристики красного вина сорта Мерло.

Основная часть. Для исследования использовали образцы, изготовленные в виде реек размером 150×40×10 мм из древесины белой акации, обыкновенного каштана, благуна, зимнего дуба, и два образца торговой дубовой древесины (ТД 1 и ТД 2). Все эксперименты проводили с вином сорта Мерло. Образцы древесины, используемые для опытов, высушивали на открытом воздухе в течение 2 лет и подвергали термической обработке при температуре 195°C в течение 30 мин, за исключением трех образцов зимнего дуба, которые обрабатывали при той же температуре в течение 30 (I), 60 (II) и 90 (III) мин соответственно. Затем каждый образец древесины помещали в вино на этапе тихой ферментации и оставляли на 2 мес. Поверхность контакта образцов древесины с вином составляла около 80 см²/дм³ вина. Для определения органолептического профиля вина использовали следующие характеристики с соответствующими описаниями:

- аромат (интенсивность, плодовый тон, растительный тон, сухая масса/приправа, карамельный тон, дым, гармония);

- вкус и флейвор (древесный тон, плодовый тон, плотность, кислота, горечь, терпкость, продолжительность, послевкусие). Каждый показатель оценивался по 10 балльной шкале. Общую дегустационную оценку образцов вин осуществляли по 100 балльной шкале [18].

Результаты исследований представлены на рис. 1–7.

Как видно из данных, представленных на рис. 1, вино, выдержанное с образцами древесины акации, имело гармоничный аромат с присутствием плодово-растительных тонов, установленных и в контроле. Тон сухой массы, карамель и дым не улавливались, что характеризует эту древесину как сравнительно инертную к аромату вина.

В аромате вина, выдержанного с образцами древесины каштана, выделялся растительный тон (зеленая масса с легким нюансом сухой массы), что обусловило более низкую оценку за общую гармонию аромата.

Образец торговой дубовой древесины ТД 1 маскировал плодовый аромат вина, а в вине, выдержанном с образцом ТД 2, доминировал специфический растительный тон зеленой массы, чем вносил дисбаланс в общую гармонию аромата.

На рис. 2 представлены результаты определения вкусового профиля вышеописанных образцов вин. Варианты вина, выдержанного на древесине каштана и акации, характеризовались мягким вкусом. Древесный тон в большей степени ощущался во вкусе вина, контактировавшего с древесиной каштана, и существенно маскировал плодовый нюанс в его вкусовом аромате. Плодовый оттенок во вкусе сохранялся только в варианте вина, выдержанном на древесине акации. В обоих образцах вина, имеющего одинаковую кислотность, ощущался привкус горечи. Вино, выдержанное на древесине каштана, характеризовалось терпкостью, которая долго ощущалась в послевкусии, в отличие от вина, выдержанного на древесине акации, в котором терпкость практически отсутствовала.

Наилучший вкусовой профиль был отмечен в вине, выдержанном на торговой дубовой древесине ТД 1 (рис. 2).

Как видно из данных, представленных на рис. 3, во всех образцах вина, независимо от вида древесины, была установлена частичная маскировка плодового тона в аромате. Вино, выдержанное на древесине зимнего дуба, отличалось гармоничным ароматом и получило наиболее высокие оценки по нескольким характеристикам: сочетание нюансов свежих и высушенных трав с акцентом на сухую листовую массу/приправу и уловимых, удачно вплетенных дымовых тонов. Вино, выдержанное на древесине благуна, имело гармоничный, но слабо интенсивный аромат с карамельно-дымовыми нюансами, слегка представленными приправочными тонами.

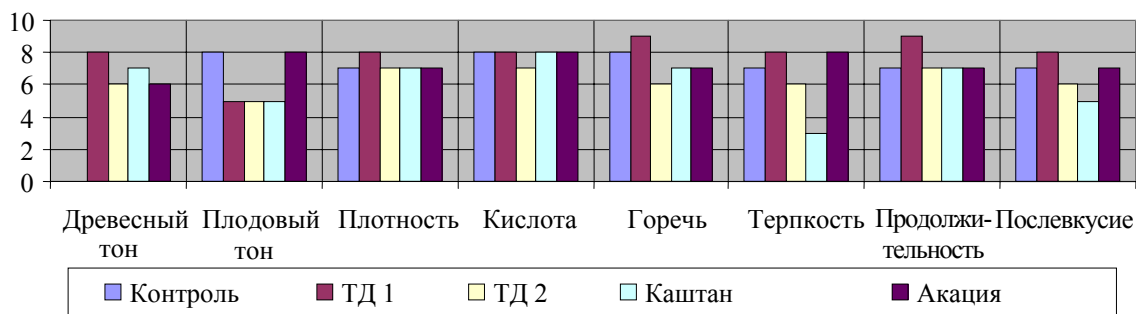


Рис. 2. Сравнительные профили вкуса и флейвора вина Мерло в баллах, выдержанного с образцами древесины дуба (ТД 1, ТД 2), каштана и акации

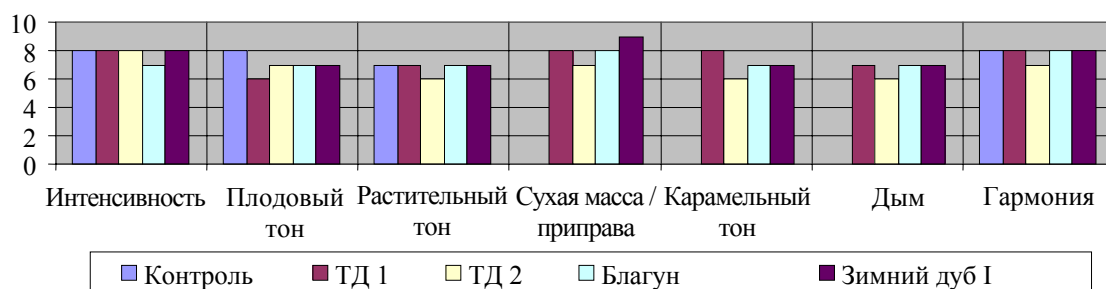


Рис. 3. Сравнительные профили аромата вина Мерло в баллах, выдержанного с образцами древесины дуба (ТД 1, ТД 2), благуна и зимнего дуба (образец I)

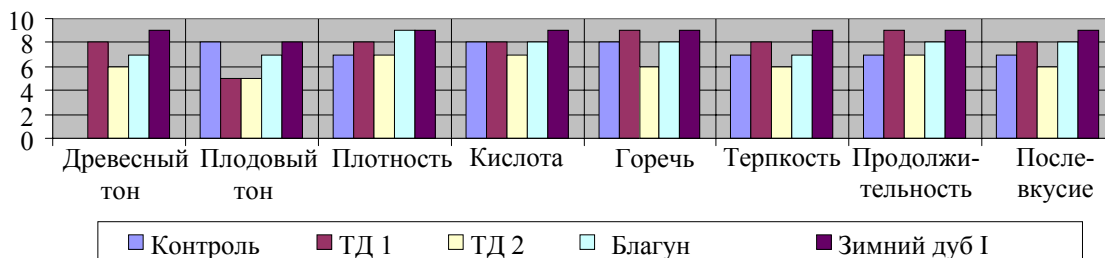


Рис. 4. Сравнительные профили вкуса и флейвора вина Мерло в баллах, выдержанного с образцами древесины дуба (ТД 1, ТД 2), благуна и зимнего дуба (образец I)

Образец вина, выдержанного на торговой дубовой древесине ТД 1, отличался наиболее интенсивной маскировкой плодового тона и интенсивным карамельным тоном в аромате, который не нарушал его гармоничность. В вине, выдержанном на древесине ТД 2, был отмечен легкий дисбаланс в аромате, обусловленный доминированием тонами зеленой растительной массы.

Характеристика вкусового профиля образцов вина, выдержанного на древесине ТД 1, ТД 2, благуна и зимнего дуба I приведена на рис. 4. Как видно из представленных данных, вино, выдержанное на древесине зимнего дуба, отличалось высокими вкусовыми характеристиками, а именно: мягкой вкусовой гаммой, имеющей ассимилирующий древесный тон, уплотненный вкус и плодовой вкусовой аромат с сочной плодовой кислотой, без горечи и терпкости, с

очень долгим вкусовым ароматом и приятным послевкусием.

Образец вина, выдержанный с древесиной благуна, также имеет мягкую вкусовую гамму и структурированное тело, но с более слабым плодовым тоном во вкусовом аромате, в котором ощущается гамма сухих листьев, очень слабая и пикантная горечь с умеренной терпкостью, перешедшей в послевкусие.

Результаты влияния разной продолжительности термической обработки древесины зимнего дуба на органолептические показатели выдержанного на ней вина Мерло приведены на рис. 5 и 6 и свидетельствуют о том, что все образцы вина, независимо от продолжительности термической обработки древесины, отличаются гармоничным ароматом и вкусом.

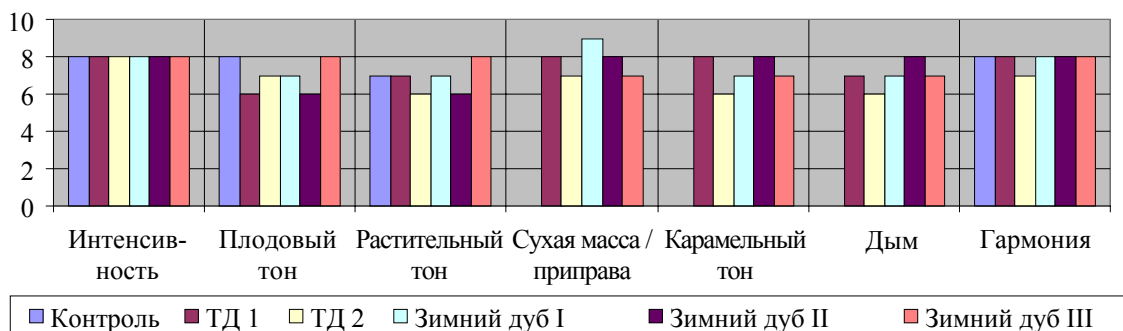


Рис. 5. Сравнительные профили аромата вина Мерло в баллах, выдержанного с образцами древесины дуба (ТД 1, ТД 2) и зимнего дуба (образцы I, II, III)

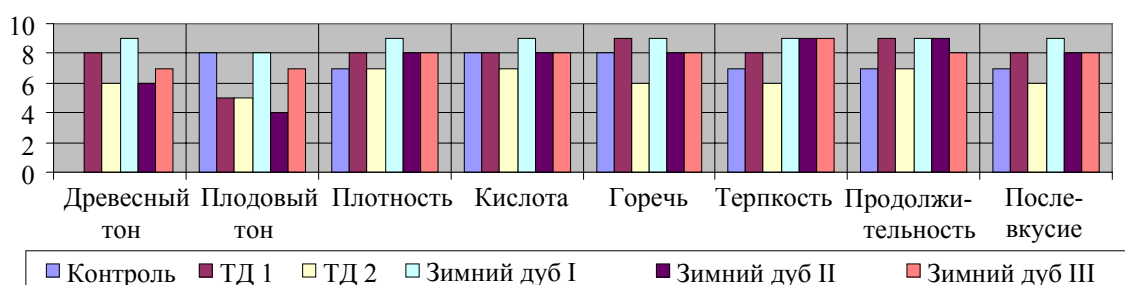


Рис. 6. Сравнительные профили вкуса и флейвора вина Мерло в баллах, выдержанного с образцами древесины дуба (ТД 1, ТД 2) и зимнего дуба (образцы I, II, III)

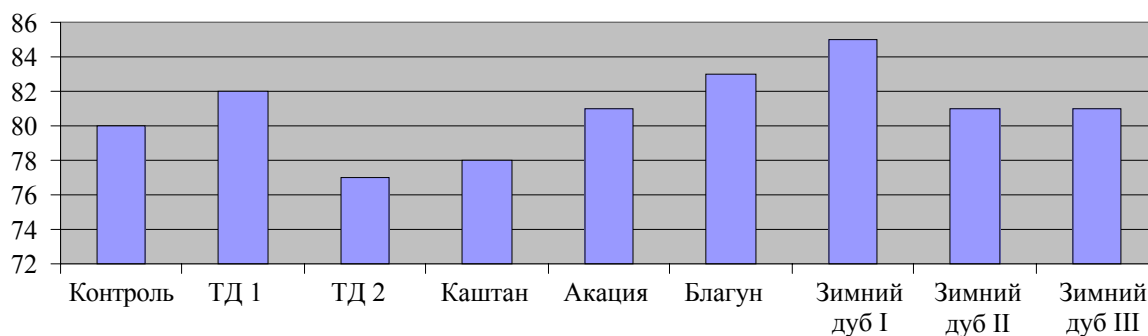


Рис. 7. Гистограмма общей дегустационной оценки образцов вина, выдержанных на древесине дуба (ТД 1, ТД 2), каштана, акации, благуна и зимнего дуба (I, II, III)

Как видно из данных рис. 5, плодово-растительный аромат больше всего сохранен в вине, выдержанном на древесине зимнего дуба III, ярко выраженные карамельно-дымковые ароматы были присущи варианту вина, выдержанному на древесине зимнего дуба II. Древесина зимнего дуба, обработанная в течение 30 мин (вариант I), придала вину легкие карамельно-дымковые тона в аромате с преобладанием сухой листовой массы.

Результаты анализа вкусовых характеристик образцов вина (рис. 6) свидетельствовали о следующем. Вино, выдержанное на древесине зимнего дуба (образец I), имело хорошо ассимилированный древесный тон, отлично сочетавшийся с плодовой гаммой черных хорошо вызревших лесных (черника, ежевика) и садовых (синяя

слива и арония) ягод, с плотным центром вкуса и сочного тела, с мягкой кислотностью, с долгим вкусовым ароматом и приятным послевкусием. Вино, выдержанное на древесине зимнего дуба, обработанной 60 мин, обладало интенсивным древесным тоном, который доминировал во вкусе, и скрытой плодовостью, с мягкими таннинами и продолжительным вкусовым ароматом. Образец вина, выдержанный на древесине зимнего дуба (образец III), обладал аналогичными вкусовыми характеристиками, но более выраженными.

Результаты общей дегустационной оценки образцов вин (рис. 7), выдержанных на разных породах древесины, показали, что контакт вина с древесиной зимнего дуба, обработанной в течение 30 мин при 195°C, приводил к получению

напитка, обладающего самыми высокими органолептическими характеристиками (общая сумма баллов – 85). Также предпочтение дегустаторов было отдано образцам вина, выдержанным на древесине благуна и ТД 1 (83 и 82 балла соответственно) благодаря сохранным плодовым ароматам и вкусам. Самую низкую оценку получило вино, выдержанное на древесине ТД 2.

Заключение. Результаты проведенных нами исследований позволили сделать следующие выводы:

– древесина акации оказывала наименьшее влияние на вкусовые и ароматические свойства вина Мерло в сравнении с другими исследованными нами видами деревьев;

– выдержка вина на древесине каштана приводила к наибольшему повышению терпкости образцов продукции;

– вино, выдержанное на древесине зимнего дуба, обработанной при 195°C в течение 30 мин, имело самые высокие органолептические показатели.

Литература

1. Singleton, V. Maturation of wines and spirits. Comparisons, facts and hypotheses / V. Singleton // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1995. – Vol. 46. – P. 98–113.
2. Matricardi, L. Influence of toasting technique on color and ellagitannins of oak wood in barrel making / L. Matricardi, A. Waterhouse // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1999. – Vol. 50. – P. 519–526.
3. Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels / J. Marco [et al.] // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1994. – Vol. 45. – P. 192–200.
4. The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components / J. Mosedale [et al.] // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1999. – Vol. 50. – P. 503–512.
5. Characterization of french oak cooperage (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.). Research of the study group on barrel-aging Burgundy wines / F. Feuillat [et al.] // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1999. – Vol. 50. – P. 513–518.
6. Chatonnet, P. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines / P. Chatonnet, D. Dubourdiu // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1998. – Vol. 49. – P. 79–85.
7. The influence of oak seasoning and toasting parameters on the composition and quality of wine / M. Hale [et al.] // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1999. – Vol. 50. – P. 495–502.
8. Chatonnet, P. Discrimination and control of toasting intensity and quality of oak wood barrels / P. Chatonnet // *Am. J. Enol. Vitic.* – 1999. – Vol. 50. – P. 479–494.
9. Masson, E. The effect of kiln-drying on the levels of ellagitannins and volatile compounds of European oak (*Quercus petraea* Liebl) stave wood / E. Masson, J.-L. Puesh. // *Am. J. Enol. Vitic.* – 2000. – Vol. 51. – P. 201–214.
10. Маринов, М. Проучване върху екстракцията на елагови танини и елагова киселина от дъбова дървесина. II. Изследване влиянието на реални екстрагенти върху екстракцията на елагови танини и елагова киселина от дъбовата дървесина / М. Маринов // *Лозарство и винарство*, 2003. – № 4. – С. 22–27.
11. Chatonnet, P. Situation et evolution de l'utilisation des alternatives dans le monde. Partie 3/3: Comparaison des apports aux vins des différentes solutions alternatifs – Influence des conditions d'utilisation / P. Chatonnet // *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques.* – 2008. – Vol. 127. – P. 51–56.
12. Благоева, Н. Изследване върху приложението на микронизирана дъбова дървесина за ускорено стареене на дестилати за високоалкохолни напитки. I: Определяне количествата микронизирана дъбова дървесина за стареене на дестилатите / Н. Благоева, М. Маринов // *Лозарство и винарство.* – 2009. – № 4. – С. 12–17.
13. Благоева, Н. Изследване върху приложението на микронизирана дъбова дървесина за ускорено стареене на дестилати за високоалкохолни напитки. I: Определяне количествата микронизирана дъбова дървесина за стареене на дестилатите / Н. Благоева, М. Маринов // *Лозарство и винарство.* – 2009. – № 5. – С. 11–16.
14. Measurement of polymeric pigments in grape berry extracts and wines using protein precipitation assay combined with bisulfite bleaching / J. Herbertson [et al.] // *Am. J. Enol. Vitic.* – 2003. – Vol. 54. – P. 301–306.
15. Interaction of grape seed tannins with salivary proteins / P. Sarni-Manchado [et al.] // *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* – 1999. – Vol. 47. – P. 42–47.
16. Chatonnet, P. Situation et evolution de l'utilisation des alternatives dans le monde. Partie 1/3: Influence de la nature et de l'origine des bois. / P. Chatonnet // *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques.* – 2007. – Vol. 125. – P. 41–44.
17. Chatonnet, P. Situation et evolution de l'utilisation des alternatives dans le monde. Partie 2/3: Influence de la degradation thermique du bois sur la composition et la qualité des produits alternatifs / P. Chatonnet // *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques.* – 2008. – Vol. 126. – P. 45–48.
18. Практикум по Винарска Технология / Т. Иванов [и др.] – Пловдив: 1979. – С. 457.

Поступила 20.03.2012

УДК 676.024.73

А. А. Драпеза, аспирант (БГТУ);

Н. В. Черная, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ);

Н. В. Жолнерович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);

Л. С. Ещенко, доктор технических наук, профессор (БГТУ);

Л. Ю. Малицкая, научный сотрудник (БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИГРАФИЧЕСКОГО КАРТОНА В УСЛОВИЯХ ОАО «СЛОНИМСКИЙ КАРТОННО-БУМАЖНЫЙ ЗАВОД «АЛЬБЕРТИН»

В статье приведены результаты исследований влияния композиционного наполнителя на свойства полиграфического картона марки НВП-0,5, полученного в условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» на картоноделательной машине КМ-2. Предложенный композиционный наполнитель получен из доступных сырьевых компонентов и позволяет полностью заменить импортный (каолин). Показано, что при применении наполнителя повышается белизна полиграфического картона марки НВП-0,5 на 5–8% и увеличивается зольность на 17,6–18,2%.

In article results of researches of influence composite filler on properties of the polygraphic cardboard NVP-0,5 received in the conditions of JSC «Slonim cardboard-paper plant “Albertin” on cardboard machine CM-2 are resulted. Use developed the proposals were a composite filler obtained from available raw materials and makes it possible to completely replace the imported (kaolin). It is shown that filling allows to raise a whiteness of the polygraphic cardboard NVP-0,5 on 5–8% and to increase the ash content in structure by 17,6–18,2%.

Введение. В бумажной промышленности минеральные наполнители играют важную роль.

Использование наполнителей в составе картона (бумаги) позволяет [1]:

- повысить оптические свойства (белизну и непрозрачность);
- увеличить гладкость поверхности полотна (особенно после каландрирования);
- улучшить печатные свойства картона.

Перспективность применения наполнителей обусловлено также их пониженной стоимостью по сравнению с целлюлозными волокнами, что делает актуальной технологию их использования в композиции полиграфических видов бумажной и картонной продукции.

Традиционными наполнителями являются каолин и мел [2]. Однако они обладают рядом недостатков: низкая степень удержания в структуре полотна (не более 50%) и невысокая белизна (не более 84%). Все вышеперечисленные недостатки свидетельствует о том, что бумажной и картонной промышленности необходим новый наполнитель, способный заменить традиционные и одновременно улучшить показатели качества готовой продукции.

Одним из способов устранения указанных недостатков, характерных для традиционных наполнителей, является, на наш взгляд, использование синтетических наполнителей, полученных на основе отходов химических предприятий.

Предварительно проведенные нами лабораторные исследования на кафедрах ОХТ и ТНВ и ХПД БГТУ показали [3] перспективность использования синтетических наполнителей, к

числу которых относятся композиционные, полученные на основе фосфогипса и кремнегеля. Применение их в условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» представляет практический интерес.

Цель работы – исследование влияния композиционного наполнителя на свойства полиграфического картона в условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин».

Основная часть. Для достижения поставленной цели в производственных условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» для изготовления подкладочного, среднего и нижнего слоев полиграфического картона НВП-0,5 использовали макулатуру марок МС-6Б и МС-13В, а для покровного слоя – сульфатную беленую целлюлозу из лиственных пород древесины. Каждый вид волокнистого сырья распускали и размалывали отдельно. Роспуск макулатурного и целлюлозного сырья проводили в гидродробителях марки ГРВ-02 в присутствии оборотной воды при концентрации 4% в течение 30 мин. Размол распушенной макулатурной и целлюлозной массы осуществляли при той же концентрации на дисковых мельницах марки МД-02 до степени помола $(40 \pm 2)^\circ\text{ШР}$.

Размолотая макулатурная масса использовалась для изготовления подкладочного, среднего и нижнего слоев полиграфического картона без применения химикатов. Покровный слой полиграфического картона изготавливали из целлюлозной массы, в которую вводили канифольную эмульсию, суспензию наполнителя и раствор электролита, расходы которых указаны в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация, скорость истечения и расходы химикатов при изготовлении покровного слоя полиграфического картона марки НВП-0,5

Используемая технология	Концентрация, г/л			Скорость истечения, с			Расход товарного продукта, кг/т		
	суспензии наполнителя	кани-фольной эмульсии	раствора электролита	суспензии наполнителя	кани-фольной эмульсии	раствора электролита	наполнителя	клея	электролита
Разработанная	С использованием нового композиционного наполнителя (массовая доля влаги – 48%)								
	128–130	16,7–17,5	77–80	4	24	11	95,6–100,1	5,8–6,2	15,8–16,4
Существующая	С использованием традиционного наполнителя – каолина (массовая доля влаги – 14%)								
	114–116	20,0–21,0	77–80	8	18	14	56,8–60,2	5,7–6,1	15,5–16,3

Канифольную эмульсию концентрацией (18 ± 2) г/л готовили из укрепленного клея-пасты марки ТМ (ТУ РБ 00280198-017-95) по существующей технологии и подавали в композиционный бассейн.

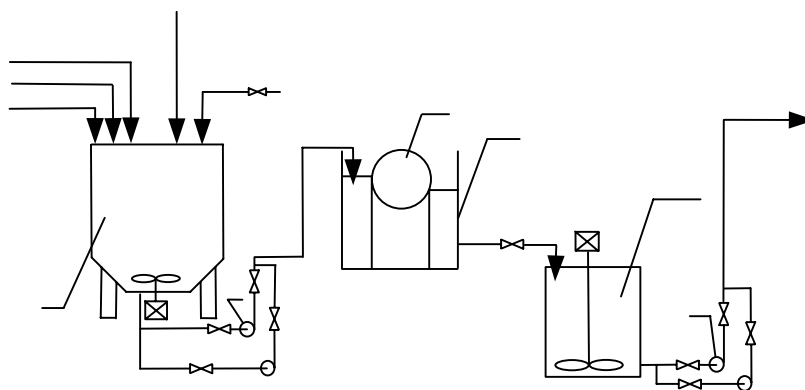
Композиционный наполнитель готовили в производственных условиях с использованием фосфогипса, кремнегеля, жидкого стекла, мела и воды. Технологическая схема получения композиционного наполнителя представлена на рисунке. В гидроразбиватель 1 объемом $4,5 \text{ м}^3$, снабженный перемешивающим устройством, загружали фосфогипс (80,0 кг, влажность 28,0%) и воду (2500,0 кг). Полученную смесь гомогенизировали в течение 10–15 мин, после чего в нее вводили кремнегель (836,0 кг, влажность 59,3%). Полученную суспензию перемешивали в течение 0,5 ч и добавляли жидкое стекло ($4,6 \text{ кг}$, модуль $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 2,9$) и проводили процесс гомогенизации. Затем при включенном перемешивающем устройстве в суспензию вводили мел (36,0 кг). Через 30 мин полученную суспензию композиционного наполнителя насосом 2 перекачивали в очистной барабан 3, из которого она самотеком поступала в ванну 4, снабженный перемешивающим устройством. Через 20 мин приготовленная суспензия насосом 6 подавалась в композиционный бассейн. Суспензия композиционного наполнителя имела рН 6,0–6,5, содержала твердую фазу в пересчете на сухое вещество в количестве $(120 \pm 10) \text{ г/л}$. Размеры частиц наполнителя находились в диапазоне от 2,5 до 5,0 мкм.

Перед подачей волокнистой массы на картоноделательную машину (КДМ) КМ-2 в патрубок смесительного насоса вводили приготовленный раствор электролита с концентрацией $(78 \pm 2) \text{ г/л}$ (ТУ 400258949.003-2005).

Сформированные влажные элементарные слои (подкладочный, средний, нижний и покровный) образовывали на картоноделательной машине КМ-2 полиграфический картон марки НВП-0,5. Влажное картонное полотно подвергалось прессованию, сушке и каландрированию на картоноделательной машине КМ-2.

Показатели качества полиграфического картона марки НВП-0,5, содержащего новый композиционный наполнитель, сравнивали с качеством полиграфического картона, полученного по существующей технологии и содержащего каолин (табл. 2).

Результаты промышленных испытаний показали, что одним из преимуществ использования нового композиционного наполнителя является улучшение качества готовой продукции. Из табл. 2 видно, что качество полиграфического картона марки НВП-0,5 по разработанной технологии по некоторым показателям превышает качество полиграфического картона по существующей технологии. Об этом свидетельствует тот факт, что впитываемость при одностороннем смачивании снижается от 29–35 до 35–45 г/м^2 , что имеет важное практическое значение.



Технологическая схема получения композиционного наполнителя:

1 – гидроразбиватель; 2, 6 – насосы; 3 – очистной барабан;
4 – ванна; 5 – бассейн

Таблица 2

Показатели качества полиграфического картона марки НВП-0,5, полученного по существующей и разработанной технологиям

Наименование показателя	Значение показателя		
	по разработанной технологии	по существующей технологии	ТУ РБ 00280146.30-98
Впитываемость при одностороннем смачивании верхней стороны, г/м ²	29,0–35,0	35,0–45,0	50,0–60,0
Прочность на излом при многократных перегибах, ч. д. п.	44,0	27,0–29,0	15,0
Сопротивление изгибу, мН	173,0	172,0–187,0	165,0
Сопротивление расслаиванию, Н	115,0	125,0–128,0	115,0
Гладкость, с	5,0–6,0	2,0–4,0	–
Массовая доля золы в покровном слое, %	17,0–18,3	14,1–14,9	12,0
Массовая доля золы картона, %	6,6	6,6	–
Стойкость поверхности к выщипыванию, м/с	2,5	2,5	1,6
Белизна (покровного слоя), %	80,0–84,0	76,0–77,0	75,0

Кроме того, полиграфический картон марки НВП-5, содержащий в покровном слое новый композиционный наполнитель, имеет белизну на 5–8% выше, чем полиграфический картон, содержащий в своей структуре традиционный наполнитель (каолин).

Следует отметить, что зольность опытной партии полиграфического картона марки НВП-0,5 характеризуется повышенными значениями (17,0–18,3%) по сравнению с зольностью полиграфического картона, содержащего каолин (14,1–14,9%). Вероятно, это связано с тем, что композиционный наполнитель, являясь мелкодисперсным, обладает повышенными адгезионными свойствами и за счет равномерного распределения частиц на поверхности волокон повышается степень удержания его в структуре покровного слоя.

Остальные показатели качества (прочность на излом при многократных перегибах, сопротивление изгибу и расслаиванию, стойкость поверхности к выщипыванию) для опытной партии полиграфического картона соответствовали регламентируемым значениям согласно ТУ РБ 00280146.30-98.

Проведенные технико-экономические расчеты показали, что замена традиционно используемого наполнителя каолина на новый композиционный наполнитель позволяет снизить себестоимость готовой картонной продукции на 69–72 тыс. бел. руб.

Заключение. В результате опытно-промышленных испытаний на ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» было изготовлено 52 т полиграфического картона марки НВП-0,5, содержащего в своей структуре новый отечественный композиционный наполнитель. К достоинствам разработанной технологии получения композиционного наполнителя относится то, что сырьевыми компонентами являлись отходы ОАО «Гомельский химический завод» – кремнегель и фосфогипс. Применение нового отечественного композиционного наполнителя в производственных условиях не вызвало технологических трудностей. Фактический экономический эффект разработанной технологии применения композиционного наполнителя составил 3,6 млн. бел. руб.

Литература

1. Иванов, С. Н. Технология бумаги / С. Н. Иванов. – М.: Лесная промышленность, 2006. – 695 с.
2. Лапин, В. В. Каолин и оптические свойства бумаги / В. В. Лапин, Д. А. Данилова. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 120 с.
3. Ресурсо- и энергосберегающая технология получения бумаги для печати / А. А. Драпеца [и др.] // Труды БГТУ. – 2011. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 143–147.

Поступила 20.03.2012

УДК 646.24

С. А. Гордейко, аспирант (БГТУ);**Н. В. Черная**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ);**В. Л. Колесников**, доктор технических наук, профессор (БГТУ),**Н. В. Жолнерович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Е. С. Паримончик**, инженер (БГТУ); **Е. Н. Атрашкевич**, студент (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МАКУЛАТУРЫ СБОРНОЙ НА СВОЙСТВА БУМАЖНОГО ЛИСТА

Статья посвящена изучению влияния свойств макулатуры сборной на свойства бумажного листа. Полученные данные свидетельствуют о способности различных видов макулатуры к роспуску и размолу. Показано, что бумагообразующие свойства (разрывная длина, впитываемость при одностороннем смачивании, удлинение, влагопрочность, разрушающее усилие) различных видов вторичного волокнистого сырья должны учитываться на бумажных и картонных предприятиях при производстве бумаги и картона, отличающихся областью применения. Сделаны выводы о том, что выделенные образцы макулатуры могут быть переработаны бумажными предприятиями Республики Беларусь в качестве волокнистого сырья с целью получения различных видов бумаги.

The paper studies the properties of the waste team on the properties sheet of paper. These data demonstrate the ability of different types of waste to the dissolution and grinding. It is shown that paper properties (breaking length, wicking wetted with one-sided, elongation, wet strength, breaking force) of the various types of secondary fibrous material should be recorded on paper and cardboard factories in the manufacture of paper and cardboard, other than scope. It is concluded that the selected samples of waste paper can be recycled paper mills of the Republic of Belarus a fibrous material to produce various types of paper.

Введение. Производство бумаги и картона из вторичного волокнистого сырья (макулатуры) растет быстрыми темпами, примерно в 2 раза быстрее, чем производство бумаги из первичных полуфабрикатов [1].

Многообразие макулатурного сырья требует конкретизации условий его переработки на бумажных и картонных предприятиях с учетом его фракционного состава и бумагообразующих свойств.

Отечественными бумажными и картонными предприятиями перерабатываются разнообразные марки макулатурного сырья, поставщиками которого являются предприятия и организации России, Республики Беларусь, Латвии и других стран. Однако в настоящее время отсутствует систематизированные данные о составе и бумагообразующих свойствах макулатуры сборной, из которой изготавливают широкий ассортимент бумажной и картонной продукции с достаточно большими технологическими трудностями.

Одной из основных причин является нестабильные бумагообразующие свойства из-за неоднородности и многократной переработки. Для разработки практических рекомендаций по рациональному использованию конкретной марки макулатуры сборной представляют интерес систематизированные данные по влиянию состава макулатуры сборной на свойства бумажного листа. Для проведения исследований в БГТУ передана макулатура сборная (МС-1, МС-2, ..., МС-13) концерном «Беллесбумпром».

Основная часть. Целью работы являлось изучение бумагообразующих свойств макулатурного сырья в зависимости от ее поставщиков.

В лабораторных условиях кафедры ХПД исследовали бумагообразующие свойства макулатуры сборной, поставляемой на предприятия концерна «Беллесбумпром» из Республики Беларусь, России, Латвии. Применяли макулатуру марок МС-4А, МС-5Б, МС-6Б, МС-7Б, МС-8В, МС-9В, МС-11В и МС-13В. Для этого из макулатуры получали массу.

Роспуск макулатуры проводили в течение 10 мин в дезинтеграторе марки БМ-3. Распущенную 4%-ную волокнистую массу размалывали в мельнице НДМ-3 комплекта ЛКР-1.

Растительные волокна в процессе размала подвергались механическим воздействиям, набуханию и фибрилляции. Присутствующие гидроксильные группы на поверхности волокон участвуют в образовании межволоконных сил [2, 3], что повышает прочность бумаги.

Сначала для полученной волокнистой суспензии определяли степень помола (Y_1), средневзвешенную длину волокна (Y_2). Затем из полученной волокнистой суспензии изготовили образцы бумаги, масса одного метра квадратного которых составляла 80 г. Их качество оценивали по таким показателям, как разрывная длина (Y_3), влагопрочность (Y_4), впитываемость при одностороннем смачивании (Y_5), удлинение в сухом состоянии (Y_6), удлинение во влажном состоянии (Y_7), разрушающее усилие в сухом

состоянии (Y_8), разрушающее усилие во влажном состоянии (Y_9) и зольность (Y_{10}) [4].

Испытание образцов бумаги проводили на современном оборудовании, имеющимся на кафедре ХПД по SCANP 38 и DIN 53112.

В таблице представлены основные характеристики макулатурной массы (Y_1 , Y_2) и показатели качества изготовленных из нее образцов бумаги (Y_3 – Y_{10}) в зависимости от марки сборной макулатуры.

Основные характеристики макулатурной массы (Y_1 , Y_2) и показатели качества изготовленных из нее образцов бумаги (Y_3 – Y_{10}) в зависимости от марки сборной макулатуры

Марка макулатуры	Поставщик	Y_1 , °ШР	Y_2 , дг	Y_3 , м	Y_4 , %	Y_5 , г/м ²	Y_6 , мм	Y_7 , мм	Y_8 , кгс	Y_9 , кгс	Y_{10} , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
МС-14	Латвия	30	0,50	2500	3,80	125	2,90	0,08	4,20	5,00	17,60
Смесь (МС-4А, МС-7Б, МС-5Б)	Республика Беларусь, Речицкое РАЙПО	29	0,80	3590	1,40	156	4,30	0,06	2,50	6,00	3,10
МС-5Б	Россия, ООО «НТП», г. Новозыбков	13	0,90	2275	1,60	153	2,50	0,04	3,70	5,50	3,70
	Россия	22	1,30	2885	3,20	162	3,10	0,10	4,30	7,00	2,00
	Россия, ОАО «Глобал Трейд», г. Воронеж	16	1,30	5050	5,70	188	5,60	0,32	2,60	5,50	2,00
	Россия, ООО «Имппульс», г. Смоленск	31	1,00	3260	9,10	123	3,10	0,28	2,30	5,00	8,50
	Россия, ЗАО «Готэю», г. Железнодорожск	15	2,00	4600	2,60	194	5,40	0,14	2,50	7,50	2,90
	Россия, ООО «Эко-Логистику», г. Москва	21	1,20	4650	2,40	180	5,70	0,14	2,70	5,50	6,30
	Республика Беларусь	24	1,10	3410	8,70	151	3,70	0,32	3,90	7,00	2,60
Смесь (МС-5Б, МС-7Б)	Республика Беларусь, г. Гомель	30	0,75	1935	1,00	106	1,70	0,08	2,80	5,00	11,30
	Республика Беларусь, ООО «Румб», г. Минск	24	0,90	2825	4,00	117	3,50	0,07	3,30	3,00	4,80
	Республика Беларусь, КУП «Эжорес», г. Минск	29	1,10	4160	1,70	125	4,60	0,08	4,20	6,50	2,90
	Республика Беларусь, Петриковское РАЙПО	27	1,30	5325	1,60	164	6,30	0,10	4,00	6,50	3,80
	Республика Беларусь, г. Минск	31	0,60	2360	3,10	172	2,60	0,08	2,20	8,00	6,50
	Республика Беларусь, КИСУП «Уником», г. Жлобин	28	0,90	3905	5,30	126	4,10	0,22	3,10	6,00	3,70
МС-6Б	Республика Беларусь	24	1,00	4745	5,30	115	4,90	0,26	4,00	5,00	6,90
	Республика Беларусь	28	1,10	3725	6,30	142	4,10	0,26	3,70	5,00	7,80
МС-7Б	Россия	21	0,60	545	2,80	90	0,50	0,02	3,50	6,00	8,70
	Россия (ЦВ)	19	0,75	605	2,00	169	0,90	0,01	2,80	5,00	14,50
	Республика Беларусь, ОАО «Белпромтара», г. Барановичи	24	0,90	1165	4,10	176	1,50	0,06	3,80	5,00	18,20
	Республика Беларусь	22	0,90	3040	3,40	171	4,10	0,14	3,70	10,00	6,70
	Республика Беларусь, давальческая	20	0,50	2940	3,80	171	3,70	0,14	4,60	7,00	8,10
	Республика Беларусь	20	1,00	2785	6,60	140	3,10	0,20	4,50	10,00	12,50

Окончание таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Смесь (МС-7Б, МС-8В)	Россия	35	0,70	3015	6,90	147	3,20	0,22	4,20	5,00	9,70
	Республика Беларусь	20	0,90	2175	5,20	163	2,20	0,08	4,30	4,00	25,80
МС-8В	Республика Беларусь	30	0,90	2195	0,80	143	2,50	0,02	3,20	3,00	23,40
МС-9В	Республика Беларусь	20	0,90	2315	4,70	168	2,60	0,12	3,70	7,00	11,30
	Республика Беларусь, РУП «Светлогорск- Химволокно»	22	0,90	2340	5,40	161	2,20	0,12	2,20	7,50	11,50
МС-11В	Россия	21	0,90	1640	6,50	120	1,50	0,10	3,60	6,50	5,90
МС-13В	Республика Беларусь, КУП «Спецкоммун- транс», г. Гомель	30	1,60	1375	4,50	145	1,60	0,06	4,30	6,00	3,00
	Республика Беларусь	30	1,00	1735	6,20	162	1,90	0,12	3,50	7,00	3,00
	Республика Беларусь	29	1,00	3985	4,70	118	4,30	0,20	3,80	5,00	9,0

Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее высокими физико-механическими показателями обладают образцы макулатуры МС-6Б (Республика Беларусь), МС-13В (Республика Беларусь), смесь МС-5Б, МС-7Б (Республика Беларусь, КУП «Экорес», г. Минск), МС-5Б (Россия, г. Воронеж), смесь МС-5Б, МС-7Б (Республика Беларусь, Петриковское РАЙПО), смесь МС-4А, МС-7Б, МС-5Б (Республика Беларусь, Речицкое РАЙПО), МС-5Б (Россия, ЗАО «Готэк», г. Железнодорожск), смесь МС-5Б, МС-7Б (Республика Беларусь, КИСУП «Уником», г. Жлобин), МС-5Б (Россия, ООО «Эко-Логистик», г. Москва).

Заключение. Показано, что конкретная марка макулатуры сборной (МС-1, МС-2, ..., МС-13) в зависимости от ее поставщика отличается фракционным составом, степенью помола и средневзвешенной длиной волокна. Поэтому при переработке макулатурного сырья на конкретном предприятии необходимо учитывать не только особенности технологического процесса изготовления бумаги и картона, но и состав и свойства перерабатываемого макулатурного сырья. Полученные систематизированные данные позволяют рекомендовать конкретному бумажному

и картонному предприятию концерна «Беллесбумпром» перерабатывать наилучшую марку макулатуры сборной, из которой можно изготовить бумагу и картон с высокими и стабильными физико-механическими показателями.

Литература

1. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / ред. кол.: П. Осипов [и др.]. – СПб.: Политехника, 2002–2006. – Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3: Производство полуфабрикатов / С. С. Пузырев [и др.]. – 2004. – 316 с.
2. Дубовый, В. К. Лабораторный практикум по технологии бумаги и картона: учеб. пособие / В. К. Дубовый, А. В. Гурьев; под ред. В. И. Комарова, А. С. Смолина. – СПб.: Изд. политехнического ун-та, 2006. – 230 с.
3. Лабораторный практикум по целлюлозно-бумажному производству / С. Ф. Примаков [и др.]. – М.: Лесная промышленность, 1980. – 168 с.
4. Черная, Н. В. Технология бумаги и картона: метод. указания к лаб. работам / Н. В. Черная, Н. В. Жолнерович. – Минск: БГТУ, 2006. – 56 с.

Поступила 20.03.2012

УДК 678.02

О. М. Касперович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
В. В. Яценко, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Е. С. Лосик, магистрант (БГТУ)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Данное исследование направлено на разработку наиболее эффективной технологии получения высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе полиолефинов. В работе представлены композиции на основе полиэтилена и полипропилена с различным массовым содержанием древесного наполнителя, определена зависимость ударной вязкости и прочности при статическом изгибе от типа полимера и содержания древесного наполнителя. В результате было выбрано оптимальное содержание наполнителя в композите.

The given research is directed on development of the most effective technology for production of highly filled wood-polymer composites on the basis of polyolefins. In work compositions on the basis of polyethylene and polypropylene with the various mass content of wood filler are presented, dependence of impact strength and flexural strength on type of polymer and the content of wood filler is defined. As a result the optimum content of filler in a composite has been chosen.

Введение. К настоящему времени на территории постсоветского пространства были распространены методы получения древесно-полимерных композиций на основе реактопластов методом прессования. Изделия, полученные данным способом, имеют довольно хорошие физико-химические свойства. Такой метод является малопроизводительным и трудоемким, что снижает конкурентоспособность товара. Но главной причиной, по которой такой способ получения изделий и их продажа не получили развития в странах зарубежья, было выделение свободного фенола в процессе их производства и его наличие в готовых продуктах, что было очень токсично [1].

Современная тенденция производства новых материалов – заменителей дерева в Республике Беларусь связана с созданием высокотехнологичного наукоемкого производства экологически чистого материала – термопластичного древесно-полимерного композита (ДПК).

Материалы из древесно-полимерного композита сегодня широко применяются в Америке, европейских странах, Японии. По внешнему виду они схожи с древесиной и вместе с тем не подвержены гниению и плесени, не впитывают влагу, не имеют дефектов поверхности, высокотехнологичны в получении, и, наконец, преимущество такой продукции – ее экологичность. Кроме того, разработка технологии производства ДПК позволяет не только получать инновационную конкурентоспособную продукцию, но и решать вопросы переработки полимерных отходов [2].

Целью исследований являлось получение древесно-полимерных композитов из термопласта и древесной муки и определение предпочтительного содержания древесного наполнителя в композите.

Определение предпочтительного содержания наполнителя производилось по таким физико-механическим характеристикам, как ударная вязкость и прочность при статическом изгибе.

Основная часть. ДПК – это материалы, в которых древесный наполнитель введен в состав полимерной матрицы.

В качестве древесного наполнителя может быть использована не только древесина хвойных пород, как этого требуется при изготовлении ДСП, но практически любой вид древесины, а также различные отходы (рейка, обрезки, шпон, стружки, опилки) лесопильных и деревообрабатывающих производств и невостребованная древесина санитарных рубок в лесах. Кроме того, дополнительным сырьевым ресурсом является целлюлозосодержащие отходы сельскохозяйственного производства (костра льна, рапс, рисовая шелуха и др.), а также самовозобновляемые растения: камыш, тростник и др. В Беларуси большим спросом пользуются именно лиственные породы, так как значительная площадь лесов республики представлена лиственными древесными породами.

Несмотря на то что древесина не является технологичным материалом, требований к растительным наполнителям немного – добившись однородности по составу и структуре, становится возможным обеспечить бесперебойность технологического процесса производства ДПК. Для получения наполнителя требуемого качества используют молотковые и ножевые дробилки, мельницы тонкого помола, валковые установки и т. д. Размер частиц древесной муки может быть различным – от 0,001 до 1,000 мм, и чем крупнее частицы наполнителя, тем дешевле конечное изделие [3]. Крупные фракции имеют ограничения в использовании, поскольку размер частиц наполнителя тесно связан с

прочностью и качеством поверхности получаемого материала.

Определяющими характеристиками древесной муки являются размеры древесных частиц и их влажность. Установлено, что оптимальная влажность древесной муки при использовании ее в производстве термопластичных ДПК должна быть менее 1%, так как высокое содержание влаги в наполнителе приводит к образованию пара в процессе изготовления изделия, что может привести к высокой пористости конечного продукта. Это, в свою очередь, уменьшает его прочность и жесткость и увеличивает скорость окисления в течение срока службы; следовательно, снижается долговечность изделия. Размер частиц должен быть менее 0,17 мм, что связано с прочностью изделия. Слишком мелкие (пыль) и слишком крупные частицы ухудшают прочность композита. Крупные частицы снижают производительность оборудования в силу их малой насыпной плотности, в то время как очень мелкие пылевидные частицы имеют большую удельную поверхность, из-за чего требуется использование большого количества смолы для образования полноценной полимерной матрицы. Количество наполнителя может достигать 80% [3].

В исследовании в качестве древесной составляющей использовался древесный наполнитель сосны с удельной поверхностью 24 м²/г. Массовое содержание вводимого наполнителя составляло от 10 до 60 мас. %.

В качестве полимерного сырья для изготовления ДПК обычно используются только такие термопласты, которые могут перерабатываться при температурах ниже 200°С. Это ограничение обусловлено невысокой термостойкостью древесины, что до некоторой степени сужает выбор полимеров, но оно не является абсолютным, поскольку в древесно-полимерных композициях может использоваться делигнифицированная целлюлоза (лигнин является наиболее чувствительной к температуре фракцией древесных материалов).

В исследовании был выбран температурный режим переработки композиций в диапазоне 150–190°С.

Основными полимерами, используемыми при изготовлении ДПК, являются полиэтилен, полипропилен и ПВХ. От полимерных составляющих ДПК очень зависят свойства и особенности получения материала. У ДПК из полиэтилена и полипропилена значительно ниже водопоглощение, чем из ПВХ, поэтому композит из ПВХ быстрее подвержен распаду. ДПК из ПВХ и полипропилена довольно прочные и выдерживают значительную нагрузку на изгиб, но в то же время возникают сложности в обработке и монтаже в отличие от изделий из поли-

этилена. При работе с полипропиленом и полиэтиленом можно использовать до 100% вторичного материала при условии, что это однородный материал. Использование же вторичного ПВХ может быть очень трудной задачей по причине содержания в нем многих технологических добавок. Полипропилен и полиэтилен не являются токсичными, и они более безопасны для окружающей среды по сравнению с ПВХ, содержащим в своем составе хлор. Учитывая все недостатки и преимущества каждого из материалов, для изготовления древесно-полимерных композитов используют преимущественно полиэтилен (83%) и небольшое количество полипропилена и ПВХ [4].

В работе были использованы полиэтилен 277-73 ГОСТ 16338–85 и полипропилен 21130 ГОСТ 26996–86, которые имеют высокие значения показателя текучести расплава (до 35 г/10 мин). Данные марки полиолефинов были выбраны с учетом того, что для изготовления образцов нами была принята технология литья под давлением. Низковязкие полимерные материалы позволяют несколько нивелировать повышение вязкости, обусловленное введением древесной муки, и добиться повышения смачиваемости древесной муки, что приведет, на наш взгляд, к повышению физико-механических характеристик получаемых образцов.

Основным методом получения изделий из ДПК является экструзия. Этот метод позволяет получать погонажные изделия высокого качества за счет полной гомогенизации смеси при использовании двухшнековых экструдеров. Поскольку наполнители влияют почти на все свойства полимерной матрицы, при разработке композиции необходимо выбрать основной эффект, который должен быть достигнут. После этого рецептуру можно скорректировать изменением содержания наполнителя, использованием смесей наполнителей, введением дополнительных добавок, изменением структуры наполненной матрицы и обработкой поверхности наполнителя, а также с помощью множества других способов [5].

Древесина, в отличие от полимеров, не способна пластифицироваться в экструдере или литьевой машине, и начинает гореть при высоком давлении и температуре (выше 200°С); к тому же она имеет абразивные свойства. Наличие высокопористой структуры у опилок (состоящих главным образом из целлюлозы) также вызывает ряд серьезных проблем:

- абсорбцию газов опилками с последующим их выделением в экструдере;
- пожаро-взрывоопасность получающейся газовой смеси;
- выделение смолистых веществ из хвойных пород древесины при переработке опилок.

Результаты определения ударной вязкости и прочности при статическом изгибе

		Массовое содержание наполнителя, мас. %					
		0	20	30	40	50	60
Ударная вязкость, Дж/м ²	ПП	600	138	115	89	72	58
	ПЭ	600	200	143	118	103	97
Прочность при изгибе, кгс/мм ²	ПП	3,54	4,24	4,4	4,21	3,92	3,42
	ПЭ	4,27	4,61	4,79	4,54	4,08	3,49

Для решения этих проблем, в зависимости от рецептуры, применяются различные группы добавок [6].

Как и предполагалось, в результате наполнения полимеров древесным наполнителем ударная вязкость с увеличением массового содержания наполнителя уменьшается, поскольку, как известно, наполнитель влияет на структуру и морфологию полимера, приводит к изменениям в размерах, форме и типе распределения надмолекулярных структур (таблица).

Заключение. Анализ данных, полученных при исследовании ударной вязкости и прочности при изгибе, позволяет сделать вывод о том, что оптимальным содержанием наполнителя является концентрация 40 мас. %, поскольку при наполнении полимера более 40 мас. % значительно увеличивается вязкость композиции, что затрудняет ее переработку при небольшом снижении ударной вязкости и прочности при изгибе, а при повышении температуры, с целью снижения вязкости, происходит деструкция наполнителя, что может приводить к образованию пор.

Литература

1. Клесов, А. А. Древесно-полимерные композиты / А. А. Клесов. – СПб.: НОТ, 2010. – 353 с.

2. Экологически чистые стройматериалы [Электронный ресурс] / Ximik.info. Новости Новополоцка, Полоцка, Беларуси. – Новополоцк, 2011. – Режим доступа: <http://ximik.info/node/17610>. – Дата доступа: 03.03.2012.

3. Состав древесно-полимерных композиций: общие свойства минеральных наполнителей [Электронный ресурс] / Plastinfo.ru. Полимерная индустрия. – М., 2002. – Режим доступа: <http://plastinfo.ru/information/articles/326/>. – Дата доступа: 03.03.2012.

4. Древесно-полимерные композиционные материалы [Электронный ресурс] / C-a-m.narod.ru. Сетевая академия мебели. – М., 2002. – Режим доступа: <http://c-a-m.narod.ru/wpc/wood-plastic-composites-defin.html>. – Дата доступа: 03.03.2012.

5. Двухшнековый экструдер в производстве ДПК [Электронный ресурс] / Drevoplastic.ru: отраслевой портал о древесно-полимерных композитах. – М., 2011. – Режим доступа: http://drevoplastic.ru/articles/dvuhshnekoviy_extruder.html. – Дата доступа: 03.03.2012.

6. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер [и др.]; под ред. А. А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.

Поступила 20.03.2012

УДК 678.046:539.612

И. С. Баулин, магистрант (БГТУ); **В. В. Яценко**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
О. М. Касперович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

ТЕРМОФОРМОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ЛИСТОВ НА ОСНОВЕ АБС-ПЛАСТИКА С ВЫСОКИМ ГЛЯНЦЕМ ПОВЕРХНОСТИ

В работе исследовалась возможность применения композитных листовых материалов на основе акрилонитрил-бутадиен-стирольных пластиков (АБС-пластиков) для производства наружных и внутренних деталей кабин дорожно-строительной техники методом позитивного термоформования. Представляло интерес оценить физико-механические свойства композитных АБС-пластиковых формованных изделий, изучить влияние технологических параметров термоформования на эксплуатационные свойства деталей. Объектами исследования являются многослойные листовые изделия, полученные методом позитивного термоформования. Исследована устойчивость АБС-пластиков в условиях практического использования, даны рекомендации по применению термоформованных АБС-пластиковых деталей для изготовления наружных и внутренних деталей кабин дорожно-строительной техники.

The possibility of application of composite sheet materials on the basis of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS-plastics) for manufacture of details of the exterior and interior for road-building techniques by a method of a positive thermoforming was investigated in an article. Was of interest to estimate a possibility of using composite ABS-plastic formed products, to lead an assessment of their strength properties, to receive values of physic-mechanical properties, to study influence of technological parameters of thermoforming on operational properties of details. Object of research are the operational characteristics of details received by a method of positive thermoforming. Stability of ABS-plastics to conditions of external application has been investigated; recommendations on use of thermoformed ABS-plastic details for application in the exterior and the interior of road-building techniques are given.

Введение. Термоформование – это изменение формы плоских заготовок (листов или пленок) из термопластичного полимерного материала при повышенных температурах в объемные формованные изделия.

Процесс термоформования состоит из следующих этапов:

- нагревание формуемого материала до температуры высокоэластического состояния;
- формование на специальной оснастке для термоформования;
- охлаждение в форме до температуры, при которой конфигурация отформованного изделия приобретает стабильные размеры;
- извлечение из формы готового изделия

Наиболее часто применяемыми материалами для термоформования являются ПП, УПС, ПС, ПК, АБС-пластик, ПЭВД, ПЭНД и др. [1]. Толщина формуемых листов колеблется от 0,05 до 15,00 мм, а для вспененных материалов – до 60,00 мм.

В последнее время использование термоформованных изделий из многослойных материалов считается перспективным для изготовления деталей кабин автомобильной, тракторной, дорожно-строительной техники. Процесс термоформования является экономически эффективным, так как не требует значительных инвестиций в оснастку при изготовлении малых партий деталей и прототипов в сравнении с методом литья под давлением. Требования,

предъявляемые к указанным изделиям, ограничивают круг использования пластиков для процессов термоформования. Причина заключается в особых требованиях к прочности, ударной нагрузке отформованного изделия, а также устойчивости к ультрафиолетовому излучению. Повышенный интерес представляет использование инженерных пластмасс, таких как поликарбонат; АБС-пластик; сополимера стирола с акрилонитрилом; сополимера акрилового эфира, стирола и акрилонитрила.

Для деталей наружного применения в автомобильной и дорожно-строительной технике актуальным является использование пластмасс со стабилизацией к ультрафиолетовому излучению. Экономически обоснованным является использование соэкструдированного АБС-пластика с полиметилметакрилатом (ПММА). АБС-пластик обладает необходимой ударной прочностью, а наружный слой ПММА предотвращает старение под действием ультрафиолетового излучения и придает поверхности «зеркальный» блеск. Однако существенным недостатком при переработке данного материала является неравномерность распределения поля температур во время нагревания многослойного листа пластмассы и последующее возможное изменение физико-механических свойств готового изделия [2].

Основная часть. Образцами для исследования прочности на растяжение, относительного

удлинения, ударной вязкости по Шарпи с надрезом были листы АБС-пластика со слоем ПММА на поверхности от производителя – компании «Senoplast» (Австрия) марки «Senosan SOLAR»; а также многослойные ударопрочные экструдированные листы АБС-пластика марки «Senosan TW» компании «Senoplast» (Австрия), вырезанные из отформованных деталей в трех различных местах, подвергающихся вытяжке.

Однако существенным недостатком при переработке данного материала является неравномерность распределения поля температур во время нагревания листа пластмассы в связи с композитным составом перерабатываемого материала. На рис. 1 изображена схема распределения слоев в композиционном листовом материале АБС/ПММА-пластика Senosan VP (Австрия).

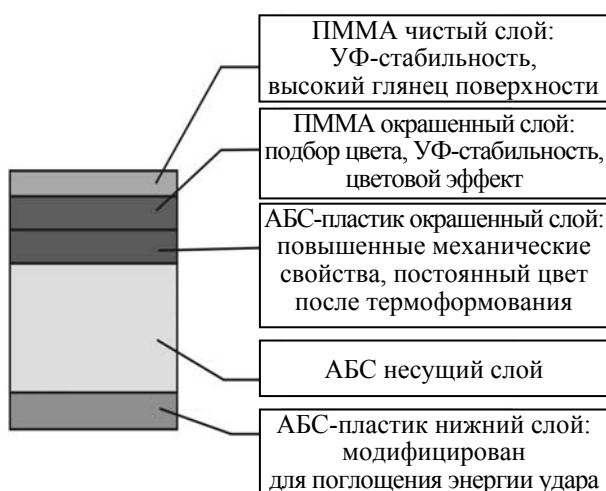


Рис. 1. Схема распределения слоев композитного двухслойного листа АБС/ПММА-пластика

Проанализировав ее, можно предположить, что целесообразно проводить нагрев материала с двух сторон, так как это дает возможность изменять поле температур как для верхней стороны листа, так и для нижней. Необходимость сохранения верхнего «зеркального» слоя полиметилметакрилатного покрытия требует проводить нагревание верхней части листа менее интенсивно, чем нижней поверхности листа. Также необходимо учесть, что поверхности листа нагреваются быстрее, чем сердцевина, поэтому для равномерного прогревания всей толщины листа следует проводить процесс нагревания как можно более длительное время.

На рис. 2 представлена временная зависимость изменения температуры поверхности и середины композитного листа в течение процесса нагревания.

Поскольку значительным фактором при определении времени нагревания листа является

толщина материала, то необходимо отметить, что приведенная зависимость составлена для композитного листового соэкструдированного листа АБС/ПММА-пластика толщиной 5 мм.



Рис. 2. Зависимость изменения температуры поверхности и середины композитного листа в процессе нагревания

Во время нагревания листов необходимо учитывать верхние и нижние температурные пределы переработки материала. Когда достигается верхний температурный предел формования – материал начинает «гореть», развиваются поверхностные дефекты (пузыри, утяжки), изменение цвета и глянца поверхности. Если не достигается нижний температурный предел формования – материал формируется «холодным», что ведет к образованию высоких внутренних напряжений и микротрещин и последующему снижению физико-механических показателей.

Из приведенных зависимостей можно сделать вывод, что оптимальный интервал переработки находится, когда температура ядра листа выше нижнего температурного предела формования, а температура поверхности сохраняется ниже верхнего температурного предела формования соэкструдированного листа АБС/ПММА-пластика.

Вследствие того что фактически измерить температуру ядра листа во время формования не представляется возможным, из опыта переработки листового пластика с глянцевым покрытием принимаем, что температура ядра листа равна температуре нижней части листа. В таблице приведены рекомендуемые температуры переработки композитного соэкструдированного АБС/ПММА-пластика.

В приведенной таблице отражены температуры переработки композитного листового АБС/ПММА-пластика, обеспечивающие сохранение высокого глянца поверхности готового изделия, применяемого в экстерьерах дорожно-

строительной техники. Также необходимо отметить, что формование осуществлялось на оснастке, изготовленной из стеклопластика и имеющей поверхность без шероховатостей и изъянов.

**Рекомендуемые температуры переработки
композитного соэкструдированного
АБС/ПММА-пластика**

Материал	Температура верхней поверхности листа, °С	Температура нижней поверхности листа, °С	Температура оснастки, °С
АБС/ПММА листовой пластик	165–170	175–180	70–80

Выведенная экспериментальным путем методика термоформования, результаты которой представлены на рис. 2 и в таблице, применялась также и при термоформовании композитного листа «Senosan TW», не обладающего полиметилметакрилатным покрытием.

Для исследуемых образцов проводились испытания прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве по ГОСТ 11262–80.

На рис. 3 представлены результаты измерения прочности при растяжении неотформованного и отформованного АБС-пластика и АБС-пластика с ПММА покрытием.

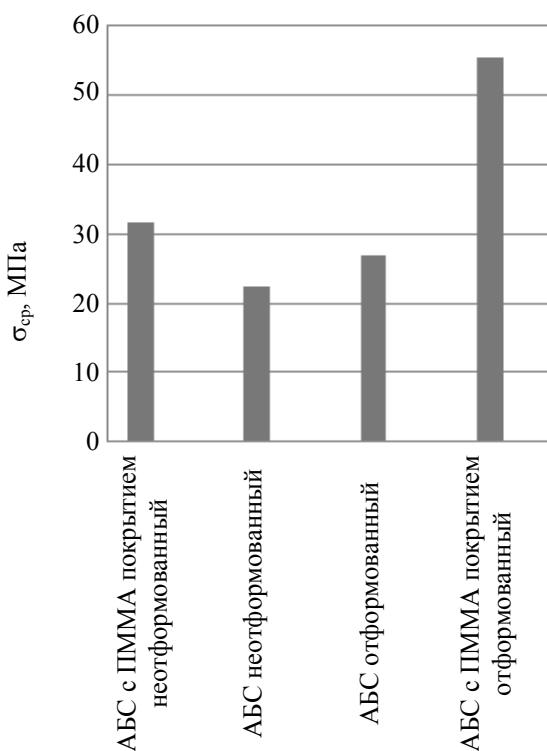


Рис. 3. Прочность при растяжении неотформованного и отформованного АБС-пластика и АБС-пластика с ПММА покрытием

При измерении механических характеристик использовали среднеарифметическое значение 5–10 испытаний (максимальное значение коэффициента вариации составляло 9%).

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что прочность при растяжении отформованных образцов повышается в среднем в 1,2–1,7 раза. Это объясняется перестройкой надмолекулярной структуры композитного АБС-пластика во время процессов термоформования под действием температуры и ориентационной вытяжки листовой заготовки.

Упрочнение материалов после термоформования обусловлено протеканием релаксационных процессов во время длительного и равномерного нагревания листовой заготовки. Ориентационные напряжения, «зафиксированные» при экструзии листовой заготовки, успевают в значительной мере отрелаксировать в ходе предварительного нагрева листа, а напряжения, накапливаемые в процессе последующего формования заготовки в изделие, незначительны. Малая величина напряжений при формовании доказывается нулевой величиной термической усадки, которая определялась в термошкафу при температуре 180°С.

На рис. 4 приведены значения ударной вязкости по Шарпи с надрезом образцов неотформованного и отформованного АБС-пластика и АБС-пластика с ПММА покрытием.

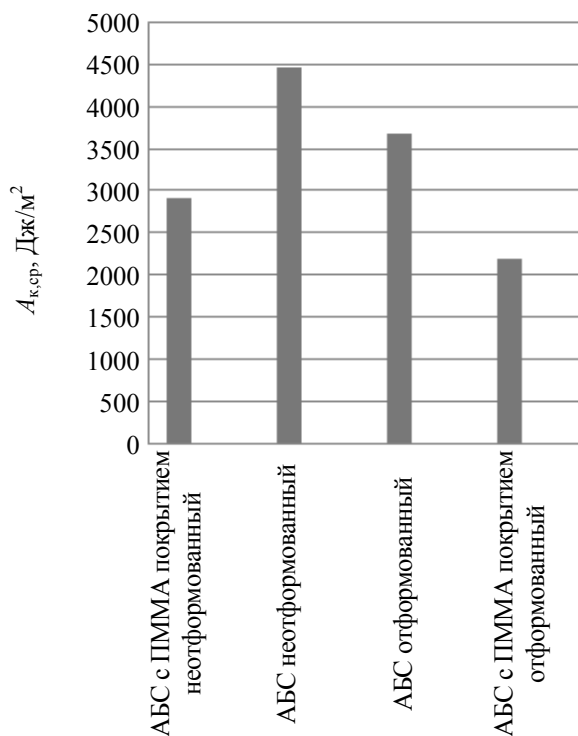


Рис. 4. Результаты измерения ударной вязкости по Шарпи с надрезом для неотформованного и отформованного АБС-пластика и АБС-пластика с ПММА покрытием

Из приведенных выше результатов можно сделать вывод, что показатель ударной вязкости отформованных образцов снижается в среднем в 1,2–1,3 раза. Данный факт может быть объяснен процессами термоокислительной деструкции, протекающей во время формования деталей, а также ориентационной однонаправленностью сформированной структуры.

При этом не происходит снижения упруго-релаксационных и деформационных свойств изделия. Поэтому поскольку исследуемые материалы будут использоваться в качестве облицовочных деталей кабин, которые не подвергаются постоянным механическим нагрузкам, показатели ударной вязкости по Шарпи с надрезом можно считать вполне удовлетворительными.

Были сделаны микрофотографии структуры материала до и после термоформования, которые позволили оценить изменения в структуре материала и рассмотреть влияние технологических параметров термоформования на конечную структуру.

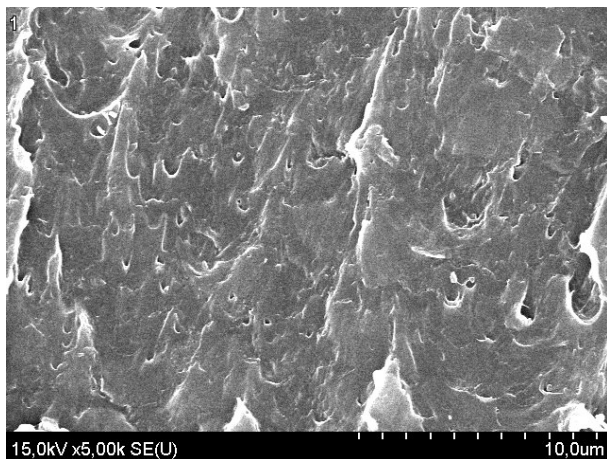


Рис. 5. Образец АБС-пластика с ПММА покрытием не отформованный

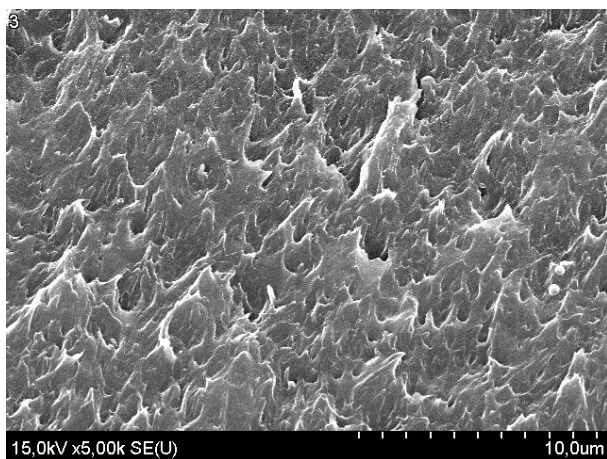


Рис. 6. Образец АБС-пластика с ПММА покрытием отформованный

Как видно из рис. 5 и 6, поверхность многослойного соэкструдированного АБС-пластика с ПММА покрытием после термоформования становится более регулярной, упорядоченной и однонаправленной.

Заключение. Использование композиционных листовых пластиков при переработке методами термоформования в настоящее время является одним из важнейших направлений для развития деталей экстерьера и интерьера дорожно-строительной техники как альтернативы вредному стеклопластиковому производству и низкоэффективному с экономической точки зрения использованию металлических конструкций.

Были получены в промышленных условиях образцы деталей экстерьера и интерьера дорожно-строительной техники из композитных листов АБС-пластика с ПММА покрытием марки «Senosan SOLAR», устойчивого к действию ультрафиолетового излучения, и композитных листов АБС-пластика марки «Senosan TW».

Физико-механические характеристики полученных изделий были определены по действующим стандартам.

Анализ результатов исследования композиционных листовых пластиков свидетельствует об изменении физико-механических характеристик деталей, подвергшихся термоформованию, по сравнению с первоначальным материалом.

В процессе переработки листовые полимеры подвергаются воздействию сдвиговых напряжений, высоких температур, ориентации полимерных материалов, перестройки надмолекулярной структуры, что приводит к протеканию деформационных и механохимических процессов, влияющих на эксплуатационные, физико-механические и технологические свойства деталей. Также в процессе переработки материал частично подвергается процессам деструкции. Следствием этого процесса могут быть ориентационные и морфологические изменения, вызванные образованием других химических групп, уменьшением молекулярной массы, образованием ветвей.

Анализ полученных зависимостей показывает, что предложенные к исследованию композиционные листовые пластики и отформованные изделия позволяют сохранить физико-механические свойства деталей, высокий блеск и глянец поверхности изделий, защитить их от свето-, термоокислительной деструкции в течение длительного периода эксплуатации.

Из анализа полученных результатов испытаний следует, что:

– влияние технологических параметров температуры и времени нагревания во время

переработки имеет решающее значение при сохранении основных эксплуатационных параметров полученных деталей;

– наблюдается увеличение прочности при разрыве в 1,2–1,7 раза материалов после термоформования как в случае для АБС-пластика с ПММА покрытием марки «Senosan SOLAR», так и для АБС-пластика марки «Senosan TW»;

– незначительное снижение ударной вязкости после термоформования не носит резкого убывающего характера и не снижает упруго-релаксационные свойства изделий;

– поверхность пластика после термоформования становится более однонаправленной и упорядоченной, что подтверждают сделанные микрофотографии.

Таким образом, установлено, что решающее значение на сохранение эксплуатационных свойств позитивно термоформованных изделий из композитных АБС-пластиков имеют технологические параметры температуры и времени разогрева листовой заготовки.

В качестве материала наружного применения рекомендуется композиционный пластик АБС с ПММА покрытием марки «Senosan SOLAR», который устойчив к действию ультрафиолетового излучения и термоокислительной деструкции. Материал АБС марки «Senosan TW» рекомендуется применять для деталей интерьера техники.

При оценке физико-механических свойств готовых деталей установлено, что изделия пригодны для применения в качестве деталей экстерьера и интерьера дорожно-строительной техники.

Литература

1. Шварцманн, П. Термоформование. Практическое руководство / П. Шварцманн; под ред. А. Иллига. – СПб.: Профессия, 2007. – 288 с.

2. Макаров, В. Г. Промышленные термопласты: справочник / В. Г. Макаров, В. Б. Коптенармусов. – М.: Химия, 2003. – С. 120–133.

Поступила 20.03.2012

УДК 646.24

И. В. Николайчик, магистрант (БГТУ);**Н. В. Жолнерович**, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);**Н. В. Черная**, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ);**В. Л. Колесников**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МАССОЕМКОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СЛОЕВ НА СВОЙСТВА ПОЛИГРАФИЧЕСКОГО КАРТОНА

Сопоставительный анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что свойства полиграфического картона существенно зависят от состава и массоемкости его элементарных слоев. Нами определен предпочтительный состав покровного (40% целлюлозы сульфатной хвойной беленой и 60% белой макулатуры марки МБ-1), среднего (40% целлюлозы сульфатной хвойной беленой и 60% белой макулатуры марки МБ-2) и основного (60% сборной макулатуры марки МС-5Б и 40% белой макулатуры марки МБ-1) слоев, отличающихся массоемкостью. Полиграфический картон обладает требуемыми физико-механическими показателями, соответствующими ТУ РБ 00280146.030-98, в том случае, когда масса одного метра квадратного составляет 60 г для покровного слоя, 50 г для среднего слоя и 130 г для основного слоя.

The comparative analysis of the received experimental data testifies that, properties of a polygraphic cardboard essentially depend on structure and the weight of one square meter of its elementary layers. We define preferable structure integumentary (40% of cellulose a sulphatic coniferous henbane and 60% of white paper for recycling of mark МБ-1), an average (40% of cellulose a sulphatic coniferous henbane and 60% of white paper for recycling of mark МБ-2) and the core (60% of modular paper for recycling of mark МС-5В and 40% of white paper for recycling of mark МБ-1) the layers different the weight of one square meter. The polygraphic cardboard possesses the demanded physic-mechanical indicators, corresponding, ТУ РВ 00280146.030-98 in that case when the weight of one meter square makes 60 g for an integumentary layer, 50 g for center and 130 g for the basic layer.

Введение. Развитие картонного производства на современном этапе характеризуется необходимостью повышения качества и снижения себестоимости вырабатываемой продукции, а также значительным расширением ее ассортимента. Особое влияние на свойства полиграфического картона оказывают состав и массоемкость его элементарных слоев.

Характерной особенностью элементарных слоев полиграфического картона является наличие в их композиции дорогостоящего первичного волокнистого сырья – целлюлозы. Последующее нанесение на поверхность покровного слоя этого вида картона мелованного покрытия способствует значительному улучшению печатных свойств полиграфического картона. Для снижения себестоимости полиграфического картона целесообразно, на наш взгляд, заменить часть дефицитной и дорогостоящей целлюлозы (первичное волокнистое сырье) на более дешевое и доступное вторичное волокнистое сырье – макулатуру.

Одним из перспективных способов управления свойствами полиграфического картона при одновременном снижении его себестоимости является целенаправленное изменение состава и массоемкости его элементарных слоев. При этом возможно, по нашему мнению, решение важной актуальной проблемы, заключающейся в частичной замене дорогостоящей и

импортирующей целлюлозы в элементарных слоях картона на более доступное сырье – отечественную макулатуру.

В данном направлении проведены исследования, так как они представляют научный и практический интерес.

Цель исследований – изучить свойства полиграфического картона в зависимости от состава и массоемкости элементарных слоев.

Основная часть. Работа проводилась в два этапа: на первом – изучены свойства изготовленных элементарных слоев картона, отличающихся композиционным составом по волокну; на втором – определена предпочтительная массоемкость элементарных слоев картона, содержащих необходимые химикаты.

На первом этапе было изучено влияние состава элементарных слоев (покровного, среднего и основного) картона на их физико-механические показатели. Состав элементарных слоев изменяли путем снижения доли целлюлозы от 100% до 0 и увеличения доли макулатуры от 0 до 100%. Покровный слой состоял из целлюлозы сульфатной хвойной беленой и белой макулатуры марки МБ-1, средний слой – из целлюлозы сульфатной хвойной беленой и белой макулатуры марки МБ-2, основной слой – из сборной макулатуры марки МС-5Б и белой макулатуры МБ-1. Масса одного метра квадратного элементарных слоев картона во всех случаях составляла 80 г.

Массоёмкость элементарных слоев полиграфического картона

Номер образца картона	Масса 1 м ² элементарного слоя, г			Масса 1 м ² картона, г
	покровного	среднего	основного	
1	80	80	80	240
2	70	70	100	240
3	60	60	120	240
4	50	50	140	240
5	70	80	90	240
6	70	60	110	240
7	70	50	120	240
8	60	80	100	240
9	60	70	110	240
10	60	50	130	240
11	50	80	110	240
12	50	70	120	240
13	50	60	130	240

Для полученных образцов элементарных слоев картона по стандартным методикам были определены впитываемость при одностороннем смачивании, толщина, разрушающее усилие в сухом состоянии, разрывная длина, удлинение в сухом состоянии и влагопрочность.

Сопоставительный анализ физико-механических показателей образцов элементарных слоев картона (покровного, среднего, основного) показал, что наилучшими показателями качества обладают образцы элементарных слоев, имеющие следующий композиционный состав: покровный слой – 40% целлюлозы сульфатной хвойной беленой и 60% белой макулатуры марки МБ-1, средний слой – 40% целлюлозы сульфатной хвойной беленой и 60% белой макулатуры марки МБ-2, основной слой – 60% сбор-

ной макулатуры марки МС-5Б и 40% белой макулатуры марки МБ-1.

На втором этапе изготовлено 13 образцов полиграфического картона, отличающихся массоёмкостью покровного, среднего и основного слоев (таблица). В покровный и основной слой картона вводили эмульсию клея АКД (расход 0,106% от а. с. в.) и клейстер катионного крахмала (расход 0,71% от а. с. в.), что обеспечивало картону требуемые гидрофобность и прочность.

Ниже приведены результаты исследований: на рис. 1 – толщина полиграфического картона в зависимости от массоёмкости элементарных слоев, на рис. 2 – гидрофобные свойства полиграфического картона, характеризующиеся впитываемостью при одностороннем смачивании, на рис. 3 – разрывная длина картона.

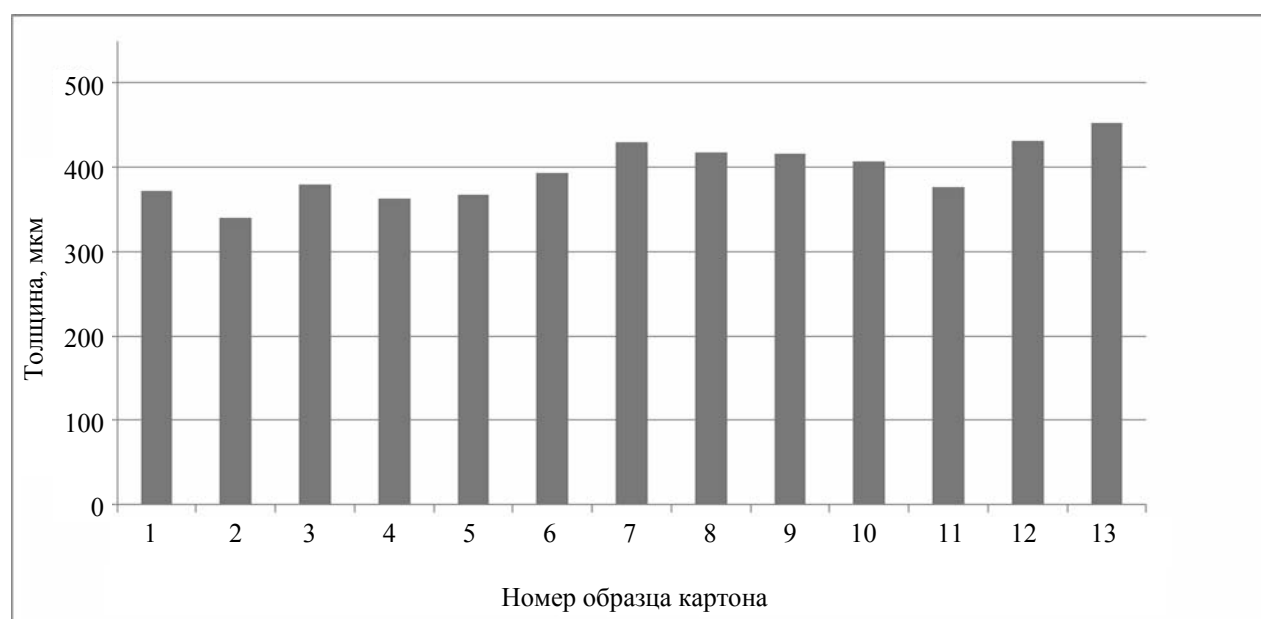


Рис. 1. Толщина полиграфического картона в зависимости от массоёмкости его элементарных слоев

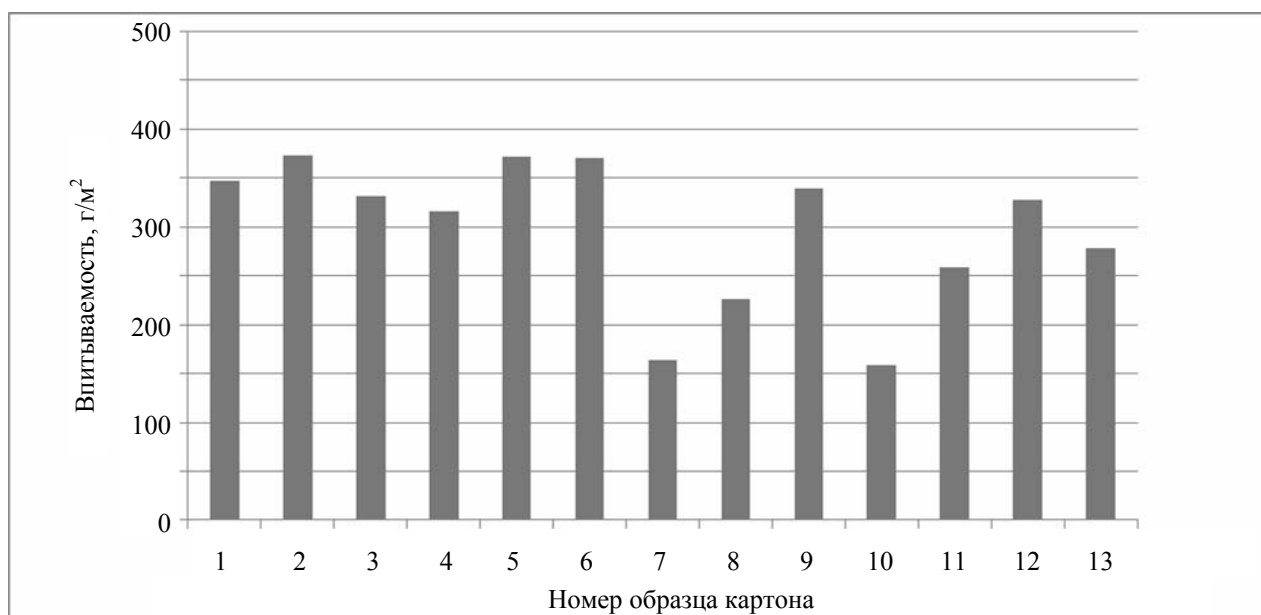


Рис. 2. Впитываемость полиграфического картона в зависимости от массоемкости его элементарных слоев

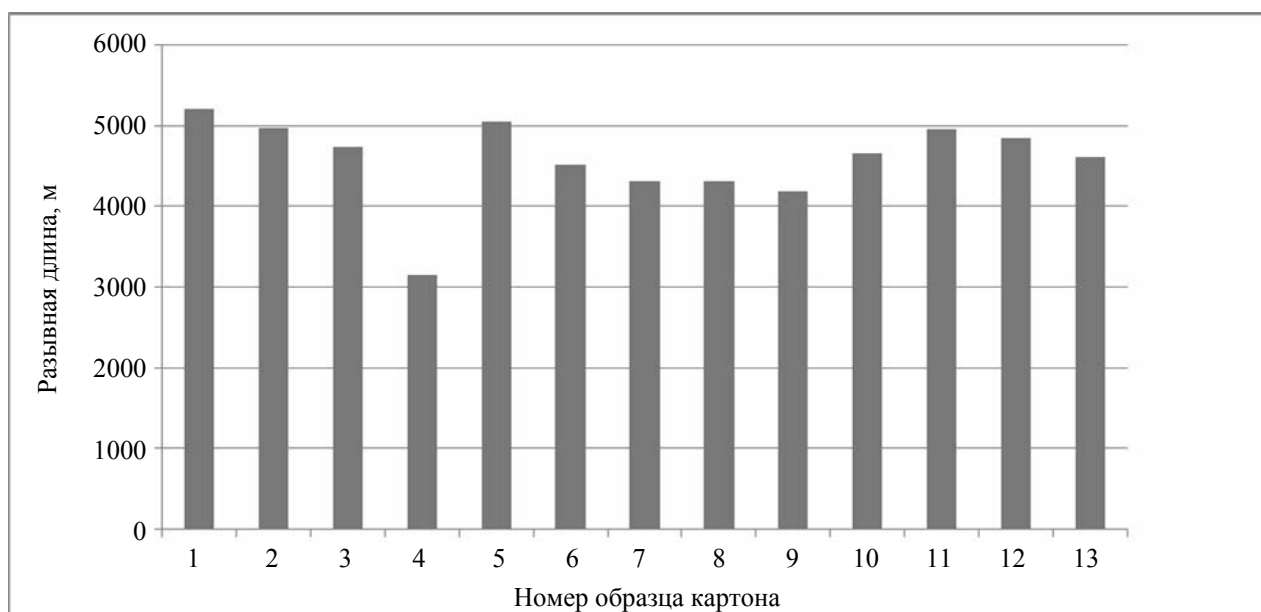


Рис. 3. Разрывная длина полиграфического картона в зависимости от массоемкости его элементарных слоев

Получено, что свойства полиграфического картона существенно зависят от состава и массоемкости его элементарных слоев. Качественный полиграфический картон можно получить, используя в композиции покровного, среднего и основного слоев макулатуры белой (60%) вместо равного количества целлюлозы.

Заключение. Определен предпочтительный состав покровного (40% целлюлозы сульфатной хвойной беленой и 60% белой макулатуры марки МБ-1), среднего (40% целлюлозы сульфатной хвойной беленой и 60% белой макулатуры марки МБ-2) и основного (60% сборной

макулатуры марки МС-5Б и 40% белой макулатуры марки МБ-1) слоев, отличающихся массоемкостью. Полиграфический картон обладает требуемыми физико-механическими показателями, соответствующими ТУ РБ 00280146.030-98, в том случае, когда масса одного метра квадратного составляет 60 г для покровного слоя, 50 г для среднего слоя и 130 г для основного слоя.

Литература

1. Горські, Г. М. Тэхналогія паперы і кардону / Г. М. Горські. – Мінск: БДТУ, 2003. – 246 с.

Поступила 20.03.2012

УДК 676.038.22

Н. В. Жолнерович, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Ф. Н. Капуцкий, доктор химических наук, академик (НИИ ФХП БГУ);
Н. В. Черная, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой (БГТУ);
Д. И. Шиман, кандидат химических наук, младший научный сотрудник (НИИ ФХП БГУ);
Л. А. Лесун, магистрант (БГТУ), **Я. В. Касперович**, студент (БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ МАКУЛАТУРНЫХ ВИДОВ БУМАГИ

Статья посвящена изучению эффективности упрочняющего действия впервые полученных добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида на свойства бумаги из макулатурного сырья. Установлено, что для модификации сополимеров стирола целесообразно использовать NH_4OH . Предпочтительное содержание малеинового ангидрида в составе сополимеров составляет 20–22 мол. %. Молекулярная масса модифицированных сополимеров стирола должна находиться в пределах 5500–6500 у. е. Упрочняющее действие сополимеров стирола проявляется при содержании их в волокнистой суспензии в количестве 0,5% от массы а. с. в. Температура сушки (120 ± 2)°C усиливает это действие, о чем свидетельствует прочность образцов бумаги.

Article is devoted studying of effectiveness of the reinforcing of first received additives on the basis of copolymers of styrene and maleic anhydride on the properties of paper from waste paper raw materials. It was established, that modification of copolymers of styrene advisable to carry out NH_4OH , preferred maleic anhydride content of 20–22 mol. %. The molecular weight of maleic anhydride copolymers should be in the range 5500–6500. Strengthening effect is manifested in the styrene content in their fibrous slurry in an amount of 0,5% by weight of abs. dry. The drying temperature (120 ± 2)°C enhances this effect, as evidenced by the strength of the paper samples.

Введение. В настоящее время все более важное значение в бумажном производстве в качестве сырья приобретает макулатура. За счет использования вторичного волокнистого сырья в бумажной промышленности наблюдается стабильное увеличение объемов производства бумаги [1]. Однако характерной особенностью вторичного волокна является проявление гораздо худших бумагообразующих свойств по сравнению с первичными полуфабрикатами (целлюлозой). Кроме того, снижение качества макулатурного сырья из-за возрастания циклов его переработки уменьшает эффективность функционирования бумагоделательной машины и создает трудности в достижении требуемых прочностных свойств готовой продукции. Перспективным способом решения указанной проблемы является применение в композиции бумажной массы упрочняющих добавок, эффективность действия которых зависит от условий их получения и модификации. В качестве таких добавок в технологии бумаги широкое применение

нашли самые разнообразные соединения, однако большинство из них находят ограниченное применение по причине высокой стоимости. Кроме того, отсутствие в Республике Беларусь собственного производства упрочняющих добавок ставит производителей бумаги в зависимость от импортеров данной продукции.

По этой причине получение и применение новых отечественных упрочняющих добавок является актуальным направлением в рамках существующей в стране импортозамещающей политики. В связи с этим сотрудниками лаборатории катализа полимеризационных процессов НИИ ФХП БГУ были синтезированы новые добавки на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида, эффективность упрочняющего действия которых оценивалась на кафедре химической переработки древесины БГТУ.

Синтезированные добавки водорастворимы, что является одним из условий применения их в композиции для изготовления бумаги, имеют слабый анионный характер (рис. 1).

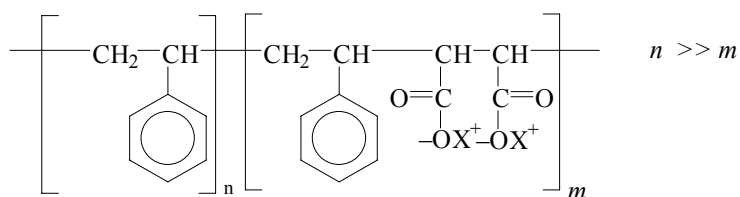


Рис. 1. Структура сополимеров стирола и малеинового ангидрида

Основная часть. Целью настоящей работы являлось определение эффективности упрочняющего действия модифицированных сополимеров стирола и малеинового ангидрида при получении макулатурных видов бумаги.

В качестве волокнистого сырья для изготовления образцов бумаги применяли макулатуру смешанную марок МС-2А, МС-6Б, МС-13В (ГОСТ 10700–97) со степенью помола 40°ШР. Проклейку бумажной массы осуществляли эмульсией на основе димеров алкилкетена (АКД) («Ультрасайз-200» ТУ 2499-004-70048729-07) в сочетании с катионным крахмалом («Hi-Cat» ТУ 9187-002-96457359-07). Сравнительной оценке подвергали образцы добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида, отличающиеся видом модифицирующего агента (NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (табл. 1).

Таблица 1
Характеристика образцов упрочняющих добавок, отличающихся модифицирующим агентом

Наименование исследуемого образца	Модифицирующий агент	Молекулярная масса, у. е.	Содержание малеинового ангидрида, мол. %
№ 1	NH_4OH	5000	20,1
№ 2	NaOH		
№ 3	KOH		
№ 4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		

Объекты исследования – образцы бумаги массой одного метра квадратного 80 г, содержащие в композиции модифицированный катионный крахмал (расход 0,54% от а. с. в.), проклеивающую эмульсию АКД (расход 0,13% от а. с. в.) и исследуемые образцы модифицированных сополимеров стирола. Дозирование химикатов осуществлялось в указанной выше последовательности. Образцы бумаги были изготовлены на листоотливном аппарате «Rapid-Ketten» (фирма «Ernst Naage», Германия).

На первом этапе исследований было изучено влияние условий модификации исследуемых сополимеров на эффективность их упрочняющего действия в зависимости от содержания добавок в композиции бумажной массы (табл. 1). Расход варьировали в диапазоне от 0 до 2,0% от а. с. в. Полученные результаты изменения разрывной длины и впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги представлены на рис. 2 и 3.

Сравнительный анализ зависимостей изменения разрывной длины (рис. 2) и впитываемости при одностороннем смачивании (рис. 3) в зависимости от расхода добавок свидетельствует о высокой эффективности упрочняющего действия исследуемых образцов добавок № 1 и 2, модифицированных NH_4OH и NaOH соответственно.

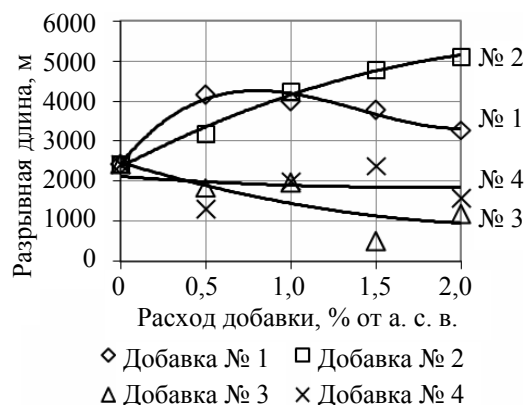


Рис. 2. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от вида и расхода добавки

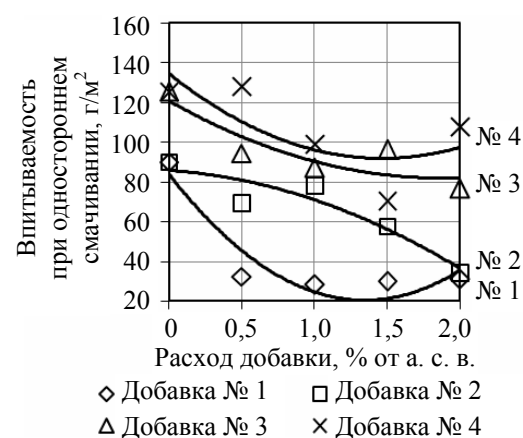


Рис. 3. Изменение впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги в зависимости от вида и расхода добавки

Наибольший прирост разрывной длины наблюдается при содержании образцов добавок в композиции бумаги 0–1,0% от а. с. в. Увеличение расхода более 1,5–2,0% от а. с. в. нецелесообразно, поскольку при этом наблюдается меньший прирост разрывной длины образцов бумаги при незначительном увеличении впитываемости при одностороннем смачивании. Наряду с этим повышенный расход увеличит себестоимость готовой продукции. Важно отметить также, что наилучшая впитываемость при одностороннем смачивании (28,2–32,4 г/м²) обеспечивается при использовании сополимера стирола и малеинового ангидрида, модифицированного NH_4OH .

Это обусловило проведение дальнейших исследований, направленных на определение эффективности действия добавок, модифицированных водным аммиаком (NH_4OH), отличающихся молекулярной массой и содержанием малеинового ангидрида (табл. 2). Расход (R , % от а. с. в.) исследуемых добавок варьировали от 0 до 1,5% с шагом 0,5% от а. с. в.

Таблица 2

Характеристика образцов упрочняющих добавок, модифицированных водным аммиаком

Наименование исследуемого образца	Модифицирующий агент	Молекулярная масса, у. е.	Содержание малеинового ангидрида, мол. %
№ 1	NH ₃	5000	20,1
№ 5		6500	22
№ 6		5500	15,5

Полученные результаты, описывающие влияние указанных выше условий синтеза и модификации исследуемых добавок на разрывную длину и впитываемость при одностороннем смачивании образцов бумаги, представлены на рис. 4 и 5.

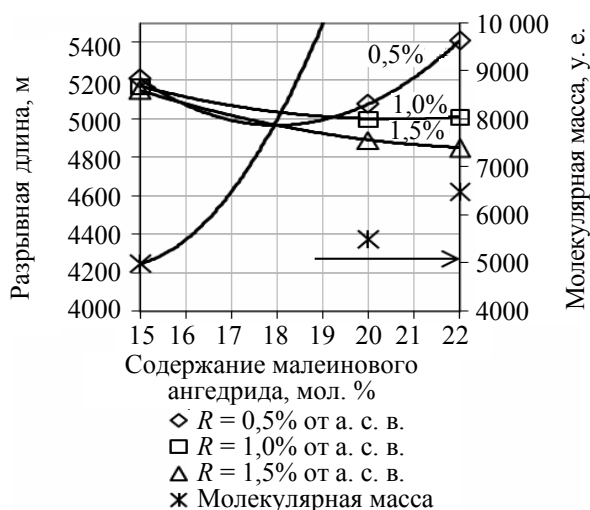


Рис. 4. Изменение разрывной длины образцов бумаги в зависимости от содержания малеинового ангидрида в композиции исследуемых сополимеров стирола

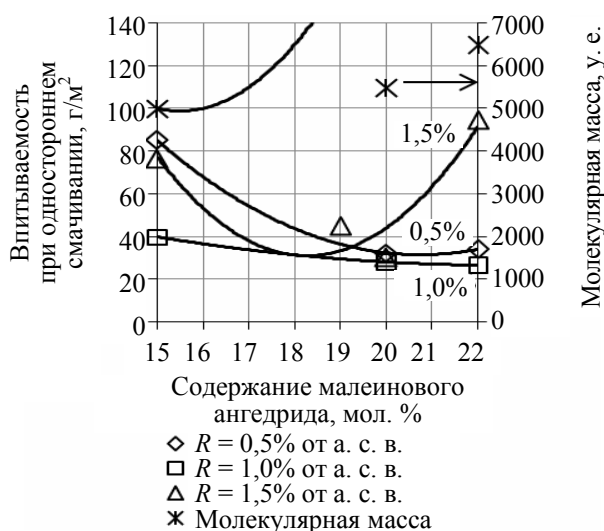


Рис. 5. Изменение впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги в зависимости от содержания малеинового ангидрида в композиции исследуемых сополимеров стирола

Сопоставительный анализ графических зависимостей (рис. 3 и 4) показал, что наилучшие прочностные и гидрофобные свойства образцов бумаги достигаются при расходе исследуемых добавок 0,5% от а. с. в. Наряду с этим практический интерес представляет диапазон содержания звеньев малеинового ангидрида 20–22 мол. % и значение молекулярной массы в пределах 5500–6000 у. е.

На основании полученных результатов по изучению влияния свойств вспомогательных добавок на показатели качества бумаги был выбран предпочтительный расход добавок 0,5% от а. с. в. Содержание модифицированных сополимеров стирола в указанном количестве в композиции бумажной массы обеспечит повышение разрывной длины на 20–28% в сочетании с требуемой гидрофобностью для клееных видов бумаги в диапазоне 25–35 г/м².

Важным аспектом возможности применения новых химических вспомогательных веществ в композиции бумаги является обеспечение требуемого режима сушки образцов. Это обусловило необходимость следующего этапа исследований, направленного на изучение влияния режимных параметров сушки образцов бумаги на их физико-механические и гидрофобные свойства (табл. 3). В качестве добавки для сравнения использовали продукт на основе полиамидполиаминэпихлоргидрина (Melapret марки PAE/A).

Из табл. 3 видно, что с увеличением температуры сушки образцов бумаги значения разрывной длины и поглощения энергии при разрыве возрастают, при этом образцы добавок № 1 и 5 дают сопоставимые результаты. Однако следует отметить, что сушка образцов при температуре 130°C является экономически нецелесообразной. При 120°C наблюдаются сопоставимые результаты для исследуемых образцов добавок и традиционных (Melapret), о чем свидетельствует жесткость образцов бумаги при разрыве, достигающая 380–389 кН/м. Эффект повышения жесткости образцов указывает на увеличение межволоконных сил связи в бумаге. Повышение жесткости является актуальной проблемой для упаковочных видов бумаги и является важным направлением в улучшении их качества. Повышение модуля Юнга при увеличении температуры сушки образцов бумаги свидетельствует о соответствующем увеличении жесткости бумаги и поэтому является немаловажным показателем при оценке упрочняющего действия исследуемых добавок. Наилучшие гидрофобные свойства достигаются при температуре сушки образцов бумаги 120°C, значения впитываемости при одностороннем смачивании находятся в пределах 18,4–21,2 г/м².

Таблица 3

Показатели качества образцов бумаги, изготовленных с применением добавок № 1, 5, Melapret при различной температуре сушки

Наименование исследуемого образца	Температура сушки образцов бумаги, °С	Значения показателей качества для образцов бумаги				
		Разрывная длина, м	Поглощение энергии при разрыве, Дж/м ²	Жесткость при разрыве, кН/м	Модуль Юнга, ГПа	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²
№ 1	100	3540	31,1	357,6	2,21	84,7
	110	3550	28,3	370,3	2,26	30,4
	120	3590	28,7	380,8	2,41	34,0
	130	3490	31,3	361,3	2,26	48,2
№ 5	100	3725	27,7	403,8	2,38	50,9
	110	3725	31,4	392,8	2,40	41,3
	120	3385	25,4	372,2	2,36	18,4
	130	3575	27,6	376,7	2,35	42,6
Melapret	110	4165	40,7	390,5	2,35	19,2
	110	3670	35,9	346,4	2,20	27,5
	120	3980	40,6	389,0	2,43	21,2
	130	4635	54,7	407,5	2,44	16,1

Следует отметить, что упрочняющее действие исследуемых образцов добавок аналогично действию Melapret (импортный продукт). В результате исследований влияния температурного режима сушки при использовании в композиции новых добавок установлена температура сушки образцов бумаги (120 ± 2)°С, обеспечивающая достижение высоких физико-механических свойств готовой продукции в сочетании с требуемой гидрофобностью.

Заключение. Показано, что эффективность упрочняющего действия сополимеров стирола и малеинового ангидрида зависит от условий их модификации. Установлено, что модификацию сополимеров целесообразно осуществлять с использованием водного аммиака NH₄OH. При этом содержание звеньев малеинового ангидрида должно составлять 20–22 мол. %, молекулярная масса должна находиться в пределах

5500–6500 у. е. Установлены зависимости влияния вида и расхода исследуемых добавок на основные показатели качества образцов бумаги. Рекомендуемый предпочтительный расход исследуемых образцов модифицированных сополимеров стирола составляет 0,5% от а. с. в. Установлена целесообразность сушки образцов бумаги при температуре (120 ± 2)°С. Определена возможность использования модифицированных сополимеров стирола и малеинового ангидрида для упрочнения макулатурных видов бумаги взамен импортных аналогов.

Литература

1. Пузырев, С. С. Переработка макулатуры: состояние, проблемы, перспективы / С. С. Пузырев // Мир бумаги. – 2003. – № 5. – С. 32–35.

Поступила 20.03.2012

УДК 676.15

А. О. Новиков, аспирант (БГТУ); **В. И. Темрук**, кандидат технических наук, генеральный директор (УП «Бумажная фабрика Гознака», г. Борисов);
Т. В. Соловьева, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
В. В. Горжанов, кандидат технических наук, научный сотрудник (БГТУ);
А. А. Дубовик, аспирант (БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМАЛЫВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ И БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Проведены лабораторные исследования по определению размалывающей способности в дисковых мельницах и бумагообразующих свойств волокон хлопковой целлюлозы. Определены параметры гидросуспензий хлопковой целлюлозы, полученных при различных параметрах размола, а также фракционный состав по волокну. Это дало возможность установить параметры размола, позволяющие осуществлять одновременно с укорочением и интенсивное фибриллирование волокон хлопковой целлюлозы. Определена зависимость свойств бумаги, получаемой из хлопковой целлюлозы, от параметров ее гидросуспензий.

Laboratory studies to determine the grinding abilities in a disk mill and paper-forming properties fibers of cotton cellulose have been met. Parameters hydrosuspension cotton cellulose obtained at different milling parameters, as well as fractional composition of the fibers were determined. It is allowed to establish milling parameters, allowing carry out simultaneous with the shortening fibers of cotton cellulose their intense fibrillation. Dependence of the properties of paper from parameters hydrosuspension has been determined.

Введение. Хлопковая целлюлоза входит в композицию многих видов бумаги: ее применяют для бумаги, к которой предъявляются повышенные требования к сохранности, чертежной, картографической, основы фотокопирования, бумаги для хроматографического и электрофоретического анализа и др.

Хлопковая целлюлоза по своему строению и свойствам существенно отличается от целлюлозы из древесины. Она, самая прочная и чистая среди природных волокон, состоит из альфа-целлюлозы более чем на 90%. Повышенная кристалличность, а также нативные особенности хлопка затрудняют его фибриллирование при размоле [1]. В то время как у древесной целлюлозы пучки фибрилл параллельны оси волокна и окружены гемицеллюлозными и лигнинными компонентами, облегчающими их разделение, у хлопкового волокна фибриллы расположены под углом 45° к оси волокна [2]. Поэтому у хлопковой целлюлозы при размоле происходит преимущественно укорочение волокна, а не его фибриллирование.

Это обусловило цель работы – исследовать способность хлопковой целлюлозы к размолу и оценить ее бумагообразующие свойства. Исследовали две хлопковые целлюлозы, представляющие собой отходы, образующиеся на разных стадиях сортировки хлопка: хлопковый очес марки 150 Ферганского химического завода фурановых соединений и хлопковый линт CS-21DHS фирмы CELSUR COTTON LINTERS PULP (Испания).

Основная часть. Роспуск целлюлозы проводили в гидроразбивателе лабораторного размалывающего комплекта ЛКР-1 (производства

ООО «Рессбертех») в течение 15 мин при концентрации 3%, позволяющей получить устойчивую водную дисперсию. Волокна обеих марок целлюлозы имеют значительную длину, что не позволяет размалывать их до конечных параметров при одинаковом режиме размола и вызывает затруднения в работе мельницы, входящей в комплект ЛКР-1, которая оснащена частотным приводом. Предварительные исследования показали [3], что размол дисперсии таких волокон на дисковой мельнице невозможно осуществить при межножевом зазоре менее 0,6 мм – происходила остановка двигателя. Это обусловило проведение двухступенчатого размола. При этом на первой стадии необходимо было снизить длину волокон целлюлозы до уровня, при котором обеспечивается бесперебойная работа дисковой мельницы при значениях межножевого зазора менее 0,6 мм. На второй стадии требовалось получить массу с параметрами, необходимыми для получения бумаги.

Первую, подготовительную, стадию размола осуществляли при межножевом зазоре 0,6 мм и номинальной частоте вращения ротора двигателя мельницы 1450 мин^{-1} . Каждые 5 мин размола уменьшали межножевой зазор до значения 0,1 мм или полной остановки ротора двигателя мельницы. При его остановке выставляли межножевой зазор на прежнее значение 0,6 мм и продолжали размол. В результате было установлено, что массу из хлопковой целлюлозы необходимо размалывать в течение 15 мин для обеспечения бесперебойной работы мельницы в диапазоне значений межножевого зазора от 0,1 до 0,6 мм.

Таблица 1

Характеристики массы хлопковой целлюлозы на стадиях подготовки

Стадии подготовки хлопковой целлюлозы	Характеристики массы			Расход электроэнергии на размол 100 г целлюлозы, Вт·ч
	Степень помола, °ШР	Средневзвешенная длина волокна, дг	Скорость обезвоживания, мл/с	
Хлопковый линт CELSUR COTTON LINTERS PULP (испанская)				
Роспуск	18	126	152,8	–
Первая стадия размола	20	105	85,3	0,108
Хлопок марки 150 Ферганского химического завода фурановых соединений (узбекская)				
Роспуск	16	124	130,4	–
Первая стадия размола	24	97	63,3	0,132

Параметры массы после роспуска и подготовки (первой стадии размола) представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в процессе подготовки происходит преимущественно укорочение волокон хлопковой целлюлозы без существенного их фибриллирования. При этом уже на стадии подготовки удается значительно снизить скорость обезвоживания бумажной массы из хлопковой целлюлозы – с 152,8 до 85,3 мл/с для хлопковой целлюлозы фирмы CELSUR COTTON LINTERS PULP и с 130,4 до 63,3 мл/с для хлопковой целлюлозы Ферганского химического завода фурановых соединений. На второй стадии определяли размалывающую способность хлопковой целлюлозы. В качестве активного фактора размола использовали величину межножевого зазора, который варьировали от 0,2 до 0,6 мм с шагом 0,1 мм. Частота вращения дисков мельницы составляла 1450 мин⁻¹, время размола 20 мин.

Чтобы судить наиболее полно о процессе размола бумажной массы, необходимо контролировать не только степень помола, но и длину целлюлозных волокон. Соотношение в изменении этих двух показателей, названное коэффициентом ужирнения K , позволяет судить о направлении процесса размола: идет ли он в сторону гидратации (ужирнения) или в направлении механического укорочения волокон. Этот коэффициент определяется как отношение прироста степени помола Δg (°ШР) к укорочению волокон Δl , выраженному в процентах от их исходной длины:

$$K = \Delta g / \Delta l.$$

Если $K < 1,1$, то помол можно назвать садким, т. е. когда размол идет преимущественно в направлении процесса укорочения волокон целлюлозы, при $K = 1,1-1,3$ помол принято считать средним (происходит в равной степени как укорочение волокон целлюлозы, так и их гидратация), и если $K > 1,3$ – помол жирный, т. е. размол идет преимущественно в сторону гидратации волокон целлюлозы [5].

При проведении эксперимента контролировали следующие показатели бумажной массы: степень помола, средневзвешенную длину волокна, скорость обезвоживания, количество затраченной электроэнергии на размол целлюлозы и фракционный состав по волокну.

Характеристики бумажной массы, полученной при размолу хлопковой целлюлозы, представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, увеличение межножевого зазора приводит к снижению степени помола целлюлозы и увеличению средневзвешенной длины волокна, скорости обезвоживания. При всех значениях межножевого зазора размол идет в направлении укорочения волокна, о чем свидетельствует коэффициент ужирнения массы. При этом для испанской целлюлозы с уменьшением межножевого зазора происходит рост значений коэффициента с 0,22 до 0,89, что говорит о повышении фибриллирующего действия гарнитуры мельницы. Для узбекской целлюлозы наблюдается, наоборот, снижение коэффициента ужирнения при уменьшении межножевого зазора, что свидетельствует о повышении рубящего действия гарнитуры.

О направлении процесса размола можно судить также и по удельному расходу энергии на фибриллирование и на рубку волокон целлюлозы: чем меньше значение удельного расхода энергии, тем более интенсивно идет процесс. Для целлюлозы производства CELSUR COTTON LINTERS PULP при увеличении межножевого зазора происходит повышение удельного расхода энергии и на фибриллирование, и на укорочение. При межножевом зазоре 0,2 мм значения Y_{ϕ} и Y_v практически равны – 0,029 Вт·ч/°ШР·г и 0,025 Вт·ч/дг·г соответственно. Это позволяет допустить, что при таком зазоре происходит в равной степени как фибриллирование, так и укорочение волокон. При увеличении межножевого зазора значения удельного расхода на фибриллирование волокон уже превышают значения удельного расхода на укорочение, что говорит о более выраженном рубящем действии гарнитуры мельницы.

Таблица 2

Характеристика массы и удельного расхода затраченной на размол энергии в зависимости от величины межножевого зазора

Величина межножевого зазора, мм	Характеристика массы			Расход электроэнергии на размол 100 г целлюлозы, кВт·ч	Удельный расход электроэнергии на фибриллирование $U_{\text{ф}}$, Вт·ч/°ШР·г	Удельный расход электроэнергии на укорочение волокон $U_{\text{у}}$, Вт·ч/дг·г	Коэффициент ужирения K , °ШР/%
	Степень помола, °ШР	Средне-взвешенная длина волокна, дг	Скорость обезвоживания, мл/с				
Хлопковый линт CELSUR COTTON LINTERS PULP (испанская)							
0,2	75	40	2,19	0,120	0,029	0,025	0,89
0,3	69	37	3,18	0,139	0,038	0,027	0,76
0,4	58	51	5,00	0,139	0,049	0,034	0,74
0,5	50	61	8,14	0,152	0,068	0,047	0,72
0,6	28	67	23,89	0,115	0,192	0,041	0,22
Хлопок марки 150 Ферганского химического завода фурановых соединений (узбекская)							
0,2	77	26	2,80	0,159	0,040	0,030	0,72
0,3	70	35	3,16	0,158	0,046	0,034	0,72
0,4	65	43	3,68	0,158	0,051	0,039	0,74
0,5	52	69	6,43	0,120	0,057	0,057	0,97
0,6	44	93	10,00	0,101	0,067	0,337	4,85

Для целлюлозы производства Ферганского химического завода фурановых соединений интенсивность фибриллирования и рубки одинакова при зазоре 0,5 мм – значения $U_{\text{ф}}$ и $U_{\text{у}}$ равны и составляют 0,057 Вт·ч/°ШР·г и 0,057 Вт·ч/дг·г соответственно.

Результаты определения фракционного состава хлопковой целлюлозы производства CELSUR COTTON LINTERS PULP и Ферганского химического завода фурановых соединений после каждого из режимов размола, отличающихся величиной межножевого зазора представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при изменении межножевого зазора существенно изменяется фракционный состав волокна. Так, увеличение зазора приводит к росту первой, длиноволокнистой, фракции и снижению количества мелочи, содержащейся в пятой фракции. Содержание фракций $F3$ и $F4$ практически не меняется в диапазоне значений межножевого зазора 0,2–0,4 мм. В этом же диапазоне с уменьшением первой фракции происходит увеличение содержания фракций $F2$ и $F5$.

Таблица 3

Фракционный состав хлопковой целлюлозы в зависимости от величины межножевого зазора

Величина межножевого зазора, мм	Количество волокна по фракциям, % (остаток на сите с размерами ячеек, мм)				
	$F1$ (1,19)	$F2$ (0,59)	$F3$ (0,29)	$F4$ (0,14)	$F5^*$
Хлопковый линт CELSUR COTTON LINTERS PULP (испанская)					
0,2	14,52	24,16	25,82	16,68	16,81
0,3	17,97	23,40	25,38	16,62	16,64
0,4	35,63	16,18	20,60	10,98	16,62
0,5	62,03	11,46	13,13	8,74	4,65
0,6	77,28	6,38	8,39	5,50	2,46
Хлопок марки 150 Ферганского химического завода фурановых соединений (узбекская)					
0,2	0,38	41,60	22,15	21,39	14,48
0,3	15,07	32,34	22,06	19,80	10,73
0,4	28,75	22,80	21,50	19,17	7,78
0,5	46,85	16,82	15,76	12,54	8,03
0,6	63,03	10,85	9,76	7,84	8,53

*Пятая фракция определялась по разнице: $100 - \sum F_i$.

Таблица 4

Показатели качества бумаги в зависимости от параметров размола

Величина межножевого зазора при размолу, мм	Показатели качества бумаги						
	Число двойных перегибов	Усилие при разрыве, Н	Разрывная длина, км	Удлинение до разрыва, %	Поглощение энергии при разрыве, Дж/м ²	Модуль Юнга образца, ГПа	Жесткость при разрыве, кН/м
Хлопковый линт CELSUR COTTON LINTERS PULP (испанская)							
0,2	101	50,64	4,3	2,2	56,98	3,77	512,1
0,3	111	43,88	3,6	2,5	56,19	3,13	396,6
0,4	68	38,08	3,2	2,4	47,54	2,79	371,3
0,5	68	38,66	3,2	3,0	57,77	1,93	309,9
0,6	11	19,82	1,6	2,3	23,16	1,50	173,2
Хлопок марки 150 Ферганского химического завода фурановых соединений (узбекская)							
0,2	353	56,37	4,7	2,3	67,98	4,69	539,9
0,3	301	52,48	4,2	2,3	63,26	3,89	487,6
0,4	242	46,24	3,9	2,4	55,63	3,18	409,8
0,5	139	39,58	3,3	2,5	47,81	2,56	367,5
0,6	92	34,05	2,8	2,6	43,06	1,65	248,8

Стоит отметить, что испанская целлюлоза более устойчива к механическим воздействиям при размолу. Об этом свидетельствует менее интенсивное снижение средневзвешенной длины волокна и более высокое содержание длинноволокнистой фракции после размола при сопоставимых степенях помола. В то же время испанская целлюлоза в диапазоне значений межножевого зазора 0,2–0,4 мм содержит большее количество нежелательной фракции *F5* – 16%, по сравнению с узбекской, которая содержит этой же фракции в среднем 10%.

Из полученной размолотой массы в лабораторных условиях были изготовлены и испытаны образцы бумаги с массой одного метра квадратного 80 г. Изготовление образцов бумаги проводили на листоотливном аппарате системы «Rapid-Ketten». Полученные образцы бумаги подвергали кондиционированию в стандартных условиях по ГОСТ 13523–78. Определяли их плотность, толщину по ГОСТ 27015–86, влажность по ГОСТ 13525.19–91, массу одного метра квадратного образцов по ГОСТ 13199–88.

Испытывали образцы на показатели разрывной длины по ГОСТ ИСО 1924-1–96 и сопротивления излому по ГОСТ ИСО 5626–97. Свойства бумаги представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, показатели прочности бумаги при ее испытаниях на растяжение возрастают с уменьшением межножевого зазора при размолу.

Изменение числа двойных перегибов происходит по-разному в зависимости от марки

используемой целлюлозы. Так, для испанской целлюлозы число двойных перегибов возрастает с уменьшением межножевого зазора и достигает максимума – 111 д. п. при 0,3 мм, и далее снижается до 101 д. п. при зазоре 0,2 мм, что позволяет предположить о преобладании процесса упрочнения за счет увеличения межволоконных сил связи над снижением прочности при укорочении до величины межножевого зазора 0,3 мм.

При 0,2 мм потеря прочности за счет укорочения превалирует и происходит снижение числа двойных перегибов. Для узбекской целлюлозы наблюдается рост этого показателя без экстремумов с 92 д. п. при 0,6 мм до 353 д. п. при 0,2 мм. При этом механические показатели при сопоставимых степенях помола для узбекской целлюлозы значительно выше, чем для испанской. Так, при межножевом зазоре 0,3 мм число двойных перегибов составляет 111 для испанской целлюлозы и 301 для узбекской, разрывная длина – 3,6 и 4,2 км соответственно.

Сравнивая табл. 3 и 4, можно заметить, что разрывная длина и сопротивление излому изменяется в зависимости от содержания фракции *F2* – эти показатели повышаются с ее увеличением при неизменном содержании фракций *F3–F5* – для испанской целлюлозы. Такая же зависимость наблюдается и для узбекской целлюлозы. При этом максимальные значения прочностных показателей достигаются при отсутствии фракции *F1*. Это можно объяснить тем, что длинные волокна первой фракции хлопковой целлюлозы плохо разработаны и

при формировании бумаги ухудшают структуру листа.

Заключение. Из полученных результатов следует:

– практически при всех режимах размол хлопковой целлюлозы идет преимущественно в сторону укорочения волокон;

– для достижения фибриллирующего действия размалывающей гарнитуры необходимо при использовании испанского хлопкового линта уменьшать величину межножевого зазора, а при использовании узбекской хлопковой целлюлозы, наоборот, увеличивать;

– наибольшей прочностью на излом и на разрыв обладает бумага, изготовленная из хлопковой целлюлозы с большим содержанием хорошо разработанных волокон фракций F_2 и F_3 .

Литература

1. Миркамилов, Ш. М. Зависимость надмолекулярной структуры целлюлозы из стеблей хлопчатника от технологических процессов ее получения / Ш. М. Миркамилов, М. С. Тиллашайхов // Химия природных соединений. – 1996. – № 6. – С. 928–931.

2. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 520 с.

3. Разработать и внедрить технологию бумаги документной марок Д-2 и Д-3, рассчитанной на длительный срок пользования: отчет о НИР (заключ.) / Белорус. гос. технол. ун-т; рук. темы Т. В. Соловьева. – Минск, 2009. – 14 с. – № ГР 20090757.

Поступила 21.03.2012

УДК 676.1:676.22

А. А. Дубовик, аспирант, младший научный сотрудник (БГТУ);
В. В. Горжанов, кандидат технических наук, научный сотрудник (БГТУ);
Т. П. Шкирандо, старший научный сотрудник (БГТУ);
А. А. Пенкин, кандидат технических наук, доцент, заместитель декана (БГТУ);
Т. В. Соловьева, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

БУМАГООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В КОМПОЗИЦИИ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ

Изучены бумагообразующие свойства макулатуры марки МС-7Б, термомеханической и химико-термомеханической древесной массы. Определены оптимальные параметры размола макулатуры и химико-термомеханической массы (продолжительность размола, число оборотов дисков мельницы, величина межножевого зазора), позволяющие повысить их бумагообразующие свойства. Установлены оптимальные композиции бумаги для печати, содержащие целлюлозу, макулатуру, термомеханическую и химико-термомеханическую древесную массу.

Paper-forming properties of waste paper grades WS-7B, thermomechanical and chemical-thermo-mechanical pulp have been studied. The optimum parameters of the milling of waste paper and chemical-thermo-mechanical pulp (duration of milling, frequency of rotor revolution, value of refiner power), allowing to increase they the paper-forming properties have been determined. The optimum composition of printing paper, containing pulp, waste paper, thermomechanical and chemical-thermo-mechanical pulp, have been installed.

Введение. Одной из основных тенденций в производстве высокосортных видов бумаги для печати является использование дешевых волокнистых полуфабрикатов, таких как макулатура, древесная масса, что позволит предприятиям не зависеть от стоимости импортируемой дорогостоящей белой целлюлозы, являющейся основным видом сырья для производства данной продукции.

Древесная масса является одним из самых экономичных полуфабрикатов, так как при ее изготовлении достигается 96–98%-ный выход волокна из древесины. В ее производстве отсутствуют процессы варки, приготовления и регенерации химикатов, что предотвращает загрязнение окружающей среды. Недостатком использования древесной массы является низкая, по сравнению с целлюлозой, прочность бумажного листа, которую в современных условиях необходимо увеличивать.

В настоящее время при производстве бумаги используется в основном два вида древесной массы: термомеханическая (ТММ) и химико-термомеханическая (ХТММ) [1]. В Республике Беларусь уже существует производство древесной массы в виде ТММ, получаемой по способу RTS на РУП «Завод газетной бумаги» (г. Шклов). Планируется строительство завода по производству древесной массы в виде ХТММ на Добрушской бумажной фабрике «Герой труда».

Макулатуру, несмотря на ее низкую стоимость, в композиции бумаги для печати используют ограниченно, поскольку при переработке макулатурного сырья содержащиеся в нем целлюлозные волокна укорачиваются, связи между ними ослабевают, в результате чего ухудшаются механические и печатные свойства бумаги [2, 3].

Поэтому при выборе нужного вида волокнистого материала следует учитывать его бумагообразующие свойства [4], которые в совокупности должны обеспечить требуемое качество изготавливаемой бумаги [5].

Основная часть. Целью настоящей работы являлось установление возможности замены дорогостоящей белой сульфатной целлюлозы на дешевые виды волокнистых полуфабрикатов, такие как макулатура и древесная масса, при производстве бумаги для печати без снижения ее показателей качества.

При изучении бумагообразующих свойств исследовали макулатуру марки МС-7Б и два вида древесной массы от разных производителей: ТММ (РУП «Завод газетной бумаги», г. Шклов) и ХТММ (ОУ METSA-BOTNIA AB, Финляндия). Традиционно применяемые для производства бумаги для печати полуфабрикаты – белая сульфатная целлюлоза из древесины лиственных пород (СФАл) компании ПИМ PULP (Россия) и белая сульфатная целлюлоза из древесины хвойных пород (СФАхв) компании BOTNIA (Финляндия) использовались для сравнения с макулатурой и древесной массой при составлении композиции бумаги для печати.

Роспуск волокнистых полуфабрикатов проводили с использованием лабораторного размалывающего комплекта ЛКР-1, оснащенного гидроразбивателем ЛГ-3 и мельницей НДМ-3. Было установлено, что для полного разволокнения макулатурной массы достаточно 20 мин ее роспуска в гидроразбивателе, ТММ – 15 мин, ХТММ – 10 мин. В табл. 1 представлены бумагообразующие свойства исходных волокнистых полуфабрикатов.

Таблица 1

Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов после роспуска

Наименование показателя	Значение показателя для бумажной массы, изготовленной из				
	макулатуры	ТММ	ХТММ	СФАл	СФАхв
Степень помола, °ШР	27	66	18	16	14
Показатель средневзвешенной длины волокна, дг	27	36	15	37	114
Скорость обезвоживания, мл/с	29,0	3,4	32,0	70,0	100,0
Фракционный состав, % с разных ячеек сита, мм					
1,19	46,63	42,15	11,37	0,05	87,18
0,59	23,79	15,35	29,03	24,50	7,21
0,29	16,72	9,11	19,50	42,90	4,32
0,14	8,59	0,70	11,63	14,60	1,17
менее 0,14	4,27	32,69	28,47	17,90	0,12

Из табл. 1 видно, что степень помола ТММ существенно выше, чем степень помола остальных полуфабрикатов. Связано это с тем, что ТММ была размолота в процессе ее производства на дисковых мельницах в две стадии. Низкая скорость обезвоживания ТММ обусловлена ее высокой степенью помола. У этого вида волокнистого полуфабриката велика доля крупной фракции и мелочи (42,15 и 32,69% соответственно).

Показатель средневзвешенной длины волокна варьируется в пределах от 15 до 114 дг и уменьшается от СФАхв к ХТММ.

Во фракционном составе макулатурной массы преобладают длиноволокнистая фракция и волокна средней длины (46,63 и 23,79%). Фракционный состав ХТММ представлен, в основном, фракцией со средней длиной волокон и мелочью (29,03 и 28,47%), СФАхв – длиноволокнистой составляющей (87,18%), а СФАл – средней длиной волокон (24,5 и 42,9%).

При производстве бумаги для печати, как правило, используют бумажную массу со степенью помола 35–45°ШР. Как видно из представленных данных, размолу необходимо подвергать сульфатную беленую целлюлозу из древесины хвойных и лиственных пород, макулатуру и ХТММ. Для того чтобы приблизить бумагообразующие свойства исходных полуфабрикатов к свойствам целлюлозы, размол макулатуры необходимо вести в направлении интенсивного фибриллирования и укорочения длиноволокнистой фракции, а ХТММ – только в направлении фибриллирования. В дополнительном размолу ТММ не нуждается, так как она обладает достаточно высокой степенью помола.

Для определения оптимальных параметров процесса размолки волокнистых полуфабрикатов использовали математическое планирование эксперимента с реализацией плана Бокса [6]. Бумажную массу из каждого вида волокнистого полуфабриката после роспуска перегружали в мельницу НДМ-3 и осуществляли ее размол.

В качестве независимых управляемых переменных были выбраны все активные факторы, которые учитываются на производстве. Варьировали: продолжительность размолки – 10, 20, 30 мин, величину межножевого зазора – 0,2, 0,3, 0,4 мм и число оборотов дисков мельницы – 1000, 1500, 2000 об./мин. Для полученной бумажной массы, изготовленной из каждого вида волокнистого полуфабриката, определяли показатели степени помола, скорости обезвоживания, средневзвешенной длины волокна, а также оценивали величину израсходованной электроэнергии на размол.

Оптимальные параметры для ведения процесса размолки каждого вида исследуемого полуфабриката и соответствующие этим параметрам показатели качества (табл. 2) были найдены расчетом обобщенного критерия оптимизации (для макулатуры $W = 0,49$, для ХТММ $W = 0,46$).

Представленные в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что размол полуфабрикатов при оптимальных параметрах позволяет повысить бумагообразующие свойства волокон макулатуры и ХТММ и приблизить их к свойствам целлюлозы.

Для установления оптимальных композиций бумаги для печати, содержащих исследуемые виды волокнистых полуфабрикатов, применили симплекс-решетчатое планирование третьего порядка [7, 8], при этом содержание каждого компонента выбрали в следующем интервале значений: СФАл 20–40%, СФАхв 30–50%, древесной массы и макулатуры – остальное количество в расчете на 100%.

Из полученных таким образом образцов массы на листоотливном аппарате «Ernst Naage» изготавливали образцы бумаги, которые подвергали испытаниям по показателям: разрывная длина (использовали горизонтальную разрывную машину фирмы «Lorentzen and Wettre»), воздухопроницаемость, белизна, непрозрачность, прочность на излом при многократных перегибах, стойкость поверхности к выщипыванию.

Таблица 2

Оптимальные параметры процесса размола волокнистых полуфабрикатов, значения показателей качества бумажной массы и расхода энергии

Вид волокнистого полуфабриката	Параметры размола			Характеристика массы			
	Продолжительность размола, мин	Величина межжевого зазора, мм	Число оборотов дисков мельницы, об./мин	Степень помола, °ШР	Показатель средневзвешенной длины волокна, дг	Расход энергии, кВт·ч/т а. с. в.	Скорость обезвоживания, мл/с
СФАхв	15	0,36	1500	37	49	1320	15,76
СФАл	25	0,30	1325	35	29	1700	18,32
ХТММ	21	0,22	1500	35	15	1400	3,02
ТММ	–	–	–	66	36	–	21,86
Макулатура	11	0,30	1500	37	21*	1750	15,39

Примечание. Показатель средневзвешенной длины волокна для макулатурной массы при расчетах обобщенного критерия оптимизации не учитывался, так как его изменения находились в пределах погрешности.

Для каждого из видов исследуемых полуфабрикатов было рассчитано оптимальное содержание компонентов в композиции бумажной массы:

- композиция 1: СФАл – 28%, СФАхв – 32% и макулатуры – 40%;
- композиция 2: СФАл – 33%, СФАхв – 32% и ТММ – 35%;
- композиция 3: СФАл – 37%, СФАхв – 32% и ХТММ – 31%.

В табл. 3 представлена сравнительная характеристика показателей качества бумаги, полученной из композиций с оптимальным содержанием ТММ, ХТММ, макулатуры и из композиции, содержащей 60% СФАл и 40% СФАхв (композиция 4).

Таблица 3

Сравнительная характеристика показателей качества бумаги

Наименование показателя	Значения показателей бумаги, полученной из композиции			
	1	2	3	4
Белизна, %	90	64	79	82
Непрозрачность, %	92	84	95	81
Прочность на излом при многократных перегибах, ч. д. п.	280	131	50	328
Воздухопроницаемость, см ³ /мин	100	230	660	380
Разрывная длина, км	7,63	7,13	6,03	7,54
Стойкость поверхности к выщипыванию, номер теста по Денисону	18	14	12	14

Как видно из табл. 3, компонентный состав по волокну оказывает существенное влияние на структурно-механические и оптические свойства бумаги для печати.

Использование при изготовлении бумаги для печати композиции 1 по сравнению с композицией 4 приводит к увеличению как механических – разрывная длина (на 1,1%), стойкость поверхности к выщипыванию (на 22,2%), так и оптических – белизна (на 8,9%), непрозрачность (на 11,9%) – показателей бумаги.

По сравнению с композицией 4 использование композиции 2 при изготовлении бумаги для печати вызывает увеличение ее непрозрачности (на 3,6%), но существенно снижает белизну (на 22%) и структурно-механические показатели – прочность на излом при многократных перегибах, стойкость поверхности к выщипыванию, разрывную длину и воздухопроницаемость.

Использование композиции 3 по сравнению с композицией 4 при изготовлении бумаги приводит к увеличению ее непрозрачности (на 14,7%) при одновременном снижении белизны (на 3,7%) и прочностных показателей. Показатель воздухопроницаемости, характеризующий структуру бумаги (количество и диаметр пор), у образцов, содержащих в композиции 31% ХТММ, выше, чем у образцов, полученных только из белой сульфатной целлюлозы, на 40%. Пористая бумага обеспечит лучшие печатные свойства за счет лучшего впитывания типографских красок при офсетной печати.

Из представленных данных видно, что в условиях неизменного содержания в композиции бумаги для печати СФАхв (32%) наибольшей эффективностью при замене СФАл обладает макулатура.

Заключение. Исследованы бумагообразующие свойства макулатуры марки МС-7Б и древесной массы двух видов: ТММ и ХТММ.

1. Установлено, что ТММ из-за особенностей ее производства обладает высокой степенью помола – 66°ШР и, соответственно, низкой скоростью обезвоживания – 3,4 мл/с. Фракционный

состав ТММ представлен, в основном, крупной фракцией (42,15%) и мелочью (32,69%). При степени помола ХТММ 18°ШР ее волокна существенно короче (показатель средневзвешенной длины волокна 15 дг) по сравнению с остальными видами волокнистых полуфабрикатов. Фракционный состав ХТММ представлен, в основном, средней фракцией (29,03 и 19,50%) и мелочью (28,47%). Степень помола макулатурной массы составляет 27°ШР, при этом фракционный состав в основном представлен длинноволокнистой фракцией и волокнами средней длины (46,63 и 23,79%).

2. Определены оптимальные параметры процесса размола ХТММ и макулатуры. Показано, что ХТММ необходимо размалывать в течение 21 мин при числе оборотов дисков мельницы 1500 об./мин и межножевом зазоре 0,22 мм, а макулатурную массу – 11 мин при числе оборотов дисков мельницы 1500 об./мин и межножевом зазоре 0,3 мм. Установлено, что размол при оптимальных параметрах позволил повысить бумагообразующие свойства волокон макулатуры и ХТММ и приблизить их к свойствам целлюлозы.

3. Определены оптимальные композиции бумаги для печати:

– СФАл – 28%, СФАхв – 32% и макулатура – 40%;

– СФАл – 33%, СФАхв – 32% и ТММ – 35%;

– СФАл – 37%, СФАхв – 32% и ХТММ – 31%.

Показано, что из исследуемых видов волокнистых полуфабрикатов использование макулатуры в композиции бумаги для печати позволяет наиболее эффективно заменить СФАл (на 40%), при этом происходит увеличение как структурно-механических – разрывная длина (на 1,1%), стойкость поверхности к выщипыванию (на 22,2%),

так и оптических – белизна (на 8,9%), непрозрачность (на 11,9%) – показателей бумаги.

Литература

1. Franzin, R. Recent developments in mechanical pulping / R. Franzin // IPW: Int. Papierwirt. – 2006. – № 9. – P. 52–56.

2. Кулешов, А. В. Бумагообразующие свойства вторичных растительных волокон / А. В. Кулешов, А. С. Смолин // Химия растительного сырья. – 2008. – № 2. – С. 109–112.

3. Научные основы переработки макулатуры / Д. А. Дулькин [и др.] // Лесной журнал. – 2005. – № 1–2. – С. 104–122.

4. Фляте, Д. М. Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов / Д. М. Фляте. – М.: Лесная промышленность, 1990. – 136 с.

5. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П. Осипов [и др.]. – СПб: Политехника, 2002–2006. – Т. 2: Производство бумаги и картона. Ч. 1: Технология производства и обработки бумаги и картона / В. Комаров [и др.]. – 2005. – 423 с.

6. Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск: Красноярский гос. ун-т, 1982. – 192 с.

7. Колесников, В. Л. Пакет прикладных программ для ЭВМ: в 3 ч. / В. Л. Колесников. – Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1990. – Ч. I: Планирование и анализ эксперимента. – 74 с.

8. Колесников, В. Л. Математические основы компьютерного моделирования химико-технологических систем: учеб. пособие для студентов вузов / В. Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2003. – 312 с.

Поступила 21.03.2012

УДК 674.81

Е. В. Дубоделова, кандидат технических наук, научный сотрудник (БГТУ);**Н. А. Сычева**, магистрант, инженер (БГТУ);**И. А. Хмызов**, кандидат технических наук, доцент, декан (БГТУ);**Т. А. Снопкова**, научный сотрудник (БГТУ);**Т. В. Соловьева**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТОПЛИВНЫХ ПЕЛЛЕТ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

Настоящие исследования направлены на изучение физико-механических свойств топливных пеллет, полученных из древесины лиственных пород. Для эксперимента были выбраны такие широко распространенные на территории Республики Беларусь лиственные породы древесины, как ольха черная и береза. Установлено, что использование этих пород древесины в неизменном виде нецелесообразно, поскольку полученные из них пеллеты имеют пониженную механическую прочность. Технологическим решением данной проблемы явилась обработка измельченного древесного сырья насыщенным паром. Результаты промышленных испытаний подтвердили, что такое активирование древесных частиц лиственных пород позволяет получать топливные пеллеты требуемого стандартом качества. Технической особенностью технологии является использование матрицы с длиной прессующего канала 33 мм.

The present researches are aimed at studying the physical and mechanical properties of pellets produced from hardwood. For the experiment were chosen such widespread on the territory of the Republic of Belarus hardwood timber as black alder and birch. It is established that the use of wood in an unaltered form is impractical because the pellets derived from them have low mechanical strength. Technological solution to this problem was the treatment of crushed wood raw material saturated steam. Results of industrial tests confirmed that this activation of wood particles hardwood fuel pellets produces the required quality standard. Technical feature of the technology is the use of a matrix with the length of the pressing channel 33 mm.

Введение. Современная тенденция в развитии топливно-энергетического комплекса Республики Беларусь связывается с максимально возможным использованием возобновляемых и экологически чистых источников сырья. К таким наиболее доступным источникам относятся отходы лесозаготовки и переработки древесины. Это сырье является высококалорийным топливом. Перспективным направлением использования отходов деревообрабатывающих производств считается изготовление прессованных материалов (биотоплива) в виде топливных гранул. На сегодняшний день рынок топливных пеллет расширяется колоссальными темпами, а после ратификации большинством государств мира Киотского протокола об охране окружающей среды (Республика Беларусь ратифицировала договор в 2005 г.) спрос на них вырос в несколько раз [1].

Традиционно в технологии топливных пеллет применяют хвойные породы древесины в виде отходов лесопиления. Древесина хвойных пород является дорогостоящим и дефицитным сырьем, широко используемым в деревообрабатывающей промышленности [2]. Поэтому ресурсы данной древесины неуклонно сокращаются. Это вызывает необходимость проведения работ в направлении вовлечения в технологию топливных пеллет более дешевой и мало-

ценной древесины мягколиственных пород, которая в значительной части все еще не находит удовлетворительного практического применения в различных отраслях промышленного производства.

Известно, что технология и свойства используемого древесного сырья оказывают существенное влияние на качество получаемого биотоплива. Поэтому интерес представляет изучение физико-механических показателей качества топливных пеллет, полученных из древесины лиственных пород, и сравнение их с пеллетами из хвойной древесины – сосны. По литературным данным структура, морфология и размеры анатомических элементов существенно различаются не только у хвойной и лиственной древесины, но и в пределах отдельных пород [3].

Основная часть. В лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины БГТУ были получены топливные пеллеты из следующих лесобразующих пород Беларуси – березы [*Betula verrucosa* Ehrh], ольхи [*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn] и сосны [*Pinus silvestris* L.]. Образцы были изготовлены при температуре гранулирования 110°C и времени прессования 15 мин. Влажность исходного сырья составляла от 8 до 11%, использовалась фракция размером 1,0/3,0, охлаждение пеллет проводили до температуры 20°C.

Для исследования физико-механических характеристик полученных образцов топливных пеллет в соответствии с требованиями СТБ 2027 определяли: влажность, зольность, плотность, низшую теплоту сгорания и механическую прочность. Результаты испытаний полученных топливных пеллет представлены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-механические характеристики топливных пеллет

Наименование показателя	Порода древесины		
	Сосна	Ольха	Береза
Влажность, %	8,36	8,95	7,96
Зольность, %	0,27	0,71	0,77
Плотность, кг/м ³	1150	1200	1110
Механическая прочность, МПа	9,83	8,74	8,06
Низшая теплота сгорания, МДж/кг	18,39	17,49	18,43

Из табл. 1 видно, что показатели низшей теплоты сгорания пеллет из древесины лиственных и хвойных пород сравнимы и варьируются в интервале от 17,49 до 18,43 МДж/кг. Что касается зольности, то пеллеты из лиственной древесины имеют примерно в 3,5 раза более высокую зольность по сравнению с хвойными породами. Однако образующаяся в процессе сгорания зола может применяться в качестве удобрения.

Проведенный эксперимент показал принципиальную возможность замены в производстве топливных пеллет хвойной древесины лиственными породами. Однако полученные из древесины ольхи и березы пеллеты обладали пониженной механической прочностью (соответственно на 11 и 18%) по сравнению с достигаемой при использовании древесины сосны. Это не позволяет в полной мере использовать ее в композиции топливных пеллет. Представленные ниже результаты промышленных испытаний показали, что применяя дополнительную обработку насыщенным паром древесных частиц из лиственных пород, можно достичь значения механической прочности топливных пеллет (гранул), сравнимые с достигаемой при использовании древесины хвойных пород. Процесс пропаривания древесных частиц является достаточно эффективным способом повышения механической прочности топливных гранул. Действие насыщенного пара привело к активированию компонентов древесины, созданию новых функциональных групп, усиливающих адгезионные взаимодействия в процессе образования пеллет (гранул). Происходило дополнительное увлажнение древесных частиц, в результате чего температура в пресс-грануляторе

увеличивалась со 110 до 120°C. Высокая температура прессования способствовала быстрому протеканию реакций и накоплению все большего количества высокомолекулярных соединений в основном за счет высокорекреационноспособных гемицеллюлоз. Расплавленные и размягченные компоненты заполняли пустоты между волокнами и капиллярную и субмикрокапиллярную системы клеточных стенок [4, 5]. Все более увеличивалось при этом количество сшивок между молекулами компонентов древесины, в том числе и пространственных, которые и обеспечили формирование прочных изделий.

Опытно-промышленные испытания топливных пеллет, полученных из древесных частиц лиственных пород, предварительно обработанных насыщенным паром, были проведены на ОАО «Витебскдрев». Получали пеллеты в виде гранул следующих геометрических размеров: длиной 10–30 мм и диаметром 6 мм. Содержание березы в композиции гранул составляло 35%, ольхи – 20%, осины – 40%, сосны – 5% (определение породного состава проводили по ГОСТ 15815–83).

Промышленная линия полного цикла по производству топливных гранул из пропаренных древесных частиц включает в себя следующее основное оборудование: рубительную машину, дробилку, мельницу, сушилку, пресс-гранулятор, оснащенный устройством для подачи насыщенного пара, охладительную колонну и линию по упаковке. На рисунке представлена последовательность выполнения операций с использованием перечисленного оборудования [6].



Последовательность выполнения операций при производстве топливных гранул с использованием древесины лиственных пород

В целом технологический процесс получения топливных гранул с использованием дополнительно к лиственным породам древесины сосны является достаточно простым, не трудоемким и максимально автоматизированным.

Физико-механические характеристики топливных гранул, изготовленных из обработанной насыщенным паром древесины

Наименование показателя	Требования СТБ 2027	Порода древесины	
		Сосна	Композиция лиственных пород
Влажность, %	9–10	7,9	6,3
Зольность, %	0,4–1,2	0,22	0,78
Плотность, кг/м ³	1200–1400	1170	1220
Доля мелочи, %	7,0–8,5	1,4	2,0
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	более 16 900	17 520	17 810

Примечание. Показатели доли мелочи и низшей теплоты сгорания были определены в НИИ ФХП БГУ.

Технической особенностью производственного процесса явилось применение матрицы с длиной эффективного прессующего канала 33 мм (вместо 45 мм), поскольку древесина лиственных пород потребовала более кратковременной термической обработки по сравнению с древесиной хвойных пород. Вследствие этого произошло снижение потребления электроэнергии, что привлекает особый интерес к использованию древесины различных лиственных пород в технологии топливных гранул.

Физико-механические характеристики полученных топливных гранул представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что у топливных гранул, изготовленных из обработанных насыщенным паром древесных частиц, показатель доли мелочи имеет низкое значение, которое не только соответствует требованию СТБ 2027, но и превышает его в 3,5 раза, что свидетельствует о высокой механической прочности, которая сравнима с прочностью пеллет, полученных из древесины сосны. Лиственные породы древесины выделяют достаточное количество тепла при сгорании, что позволяет судить об их высокой теплотворной способности. Некоторое повышение показателя зольности гранул, полученных из композиции, содержащей лиственные породы древесины, находится в пределах допустимых значений по СТБ 2027. В целом топливные пеллеты в виде гранул, изготовленные в период проведения опытно-промышленных испытаний, соответствовали требованиям СТБ 2027.

Заключение. Проведенные исследования показали возможность практически полной за-

мены в производстве топливных пеллет в виде гранул дорогостоящей и дефицитной древесины хвойных пород на дешевые и малоценные мягколиственные породы. Это достигается за счет обработки древесных частиц насыщенным паром непосредственно перед их прессованием (гранулированием). Активирование паром древесных частиц лиственных пород позволяет получать топливные гранулы с показателями качества, отвечающим требованиям СТБ 2027.

Литература

1. Васильев, Н. И. Пеллеты и топливные брикеты – прогрессивные виды твердого биотоплива / Н. И. Васильев // Энергосбережение. – 2011. – № 4. – С. 14–20.
2. Вторичные материальные ресурсы лесной и деревообрабатывающей промышленности (оборудование и использование): справочник / под ред. Г. М. Михайлова. – М.: Экономика, 1983. – 224 с.
3. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
4. Леонович, А. А. Физико-химические основы образования древесных плит / А. А. Леонович. – СПб.: Химиздат, 2003. – 192 с.
5. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная пром-сть, 1978. – 368 с.
6. Мясоедова, В. В. Экологически чистые топливные брикеты и пеллеты на основе возобновляемого лигноцеллюлозного сырья и их переработка / В. В. Мясоедова // Энциклопедический справочник. – 2011. – № 2. – С. 22–28.

Поступила 21.03.2012

УДК 676.18; 676.189

П. И. Письменский, аспирант (БГТУ); **Ю. Г. Лука**, заместитель директора по производству (РУП «Завод газетной бумаги»); **Е. В. Дубоделова**, старший преподаватель (БГТУ); **Т. В. Соловьева**, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

ХИМИЧЕСКОЕ АКТИВИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ

Представлены результаты исследований, позволяющие установить целесообразность использования модифицированной моносulfитом натрия древесины осины в качестве сырья для получения термомеханической массы (ТММ) в производстве газетной бумаги. Замена 30% древесины ели на осину при использовании 1%-ного расхода sulfита натрия позволяет достичь прочности образцов из небеленой ТММ 4510 м, что обеспечивает самые высокие требования к газетной бумаге. При этом ускоряется процесс размла древесины и повышается реакционная способность гемицеллюлоз и лигнина.

Presents the results of research that allow to establish the feasibility of using a modified sodium monosulfite aspen wood as a raw material for thermo-mechanical mass (TMM) in the production of newsprint. Replace 30% of fir wood in aspen using 1% sodium consumption monosulfite achieves strength of samples of unbleached TMM 4510 m, which ensures the highest demands on newsprint. At the same time accelerates the grinding of wood and increases the reactivity of the hemicelluloses and lignin.

Введение. Волокнистые полуфабрикаты в виде различных видов древесной массы, получаемой из древесной щепы, являются современным распространенным видом сырьевых ресурсов для производства массовых видов бумаги и картона в наиболее развитых странах мира. Общим для производства различных видов древесной массы является размол древесины в виде щепы с предварительной термогидролитической обработкой (предварительным пропариванием). Наиболее распространенным видом древесной массы, получаемой из щепы, является термомеханическая масса (ТММ). Сырьевая база для ее получения повсеместно расширяется за счет вовлечения различных древесных отходов хвойных пород, а также древесины мягколиственных пород. Особый интерес в этом качестве представляет древесина осины, которую можно отнести к малоликвидной. Ее запасы в Республике Беларусь довольно велики – около 150 млн. м³, что составляет 30% от всей лиственной древесины [1]. Известно, что получение волокнистых полуфабрикатов из древесины осины и выработка на их основе бумаги и картона с высокими показателями качества довольно проблематична [2]. По нашему мнению, решить проблему можно, учитывая особенности анатомического строения, физических и химических свойств древесины осины, а также ультраструктуры ее основных элементов. При этом особое значение имеют размерные характеристики составляющих древесину анатомических элементов, именно от них зависят параметры процесса термогидролитической обработки и размла древесины в процессе получения ТММ [3, 4].

Основная часть. В Республике Беларусь ТММ получают при производстве газетной бума-

ги на РУП «Завод газетной бумаги» в г. Шклове. На данном предприятии, согласно технологическому регламенту, газетная бумага выпускается из еловой ТММ с размолем щепы по методу RTS. Метод основан на сочетании короткого времени пропаривания щепы (термогидролитической обработки) от 10 до 20 с в температурном диапазоне 160–170°C, создаваемом подачей в щепу насыщенного пара на входе в дисковую мельницу. Отличительной особенностью такого размла является высокая частота вращения ротора рафинера, достигаемая 2600 мин⁻¹, что более чем в полтора раза превышает принятую при традиционном размоле щепы [3].

При такой термогидролитической обработке тепло, подводимое к щепе, распространяется, в основном, в межклеточном пространстве и полостях древесных волокон, в результате чего клеточные стенки становятся эластичными и при высокой скорости размла не происходит излишнее разрушение самих волокон. Благодаря этому и короткому термогидролитическому воздействию показатели механической прочности массы возрастают, а белизна полуфабриката не снижается.

На кафедре химической переработки древесины БГТУ и РУП «Завод газетной бумаги» были проведены исследования по установлению возможности использования древесины осины в композиции ТММ при производстве газетной бумаги.

При этом древесную массу получали из композиции щепы, которая включала от 80 до 90% древесины ели и от 10 до 20% древесины осины.

В табл. 1 представлены основные характеристики ТММ, полученной после первой (основной) ступени размла до, во время и после проведения опытно-промышленных испытаний.

Таблица 1

Основные характеристики термомеханической массы после первой ступени размола

Композиция щепы: древесина ели/древесина осины, %	Степень помола, °ШР	Разрывная длина бумаги, м	Фракционный состав массы, %			
			I (кр.)	II (ср.)	III (мал.)	IV (оч. мал.)
100/0 (до выработки)	26	2300	61,9	10,8	5,9	21,4
90/10 (во время выработки)	28	2200	58,3	11,9	6,2	23,6
80/20 (во время выработки)	30	2200	56,1	12,4	6,4	25,1
100/0 (после выработки)	27	2400	59,0	10,2	6,0	24,8

В период проведения испытаний изменять режим работы рафинера первой ступени размола не потребовалось. При этом с заменой 10% древесины ели на древесину осины степень помола ТММ возросла на 2°ШР, изменился фракционный состав ТММ в направлении снижения содержания крупной фракции на 3% и увеличения содержания очень мелкой фракций на 3–8%. С дальнейшим же увеличением доли древесины осины в композиции произошли изменения, характеризующие ухудшение качества массы.

В табл. 2 представлены показатели качества газетной бумаги, полученной в период проведения опытно-промышленных испытаний.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что замена 10% древесины ели на древесину осины при получении ТММ не повлияло на прочностные и оптические свойства газетной бумаги. При замене 20% древесины ели на древесину осины в процессе получения ТММ с последующим выпуском из нее газетной бумаги произошло снижение прочностных показателей газетной бумаги. Однако их значения в полной мере отвечали требованиям ГОСТ 6445 для всех марок, в том числе и марки О. Показатели, характеризующие оптические свойства

бумаги, практически не изменились по сравнению с аналогичными, достигаемыми при производстве бумаги из одной еловой ТММ.

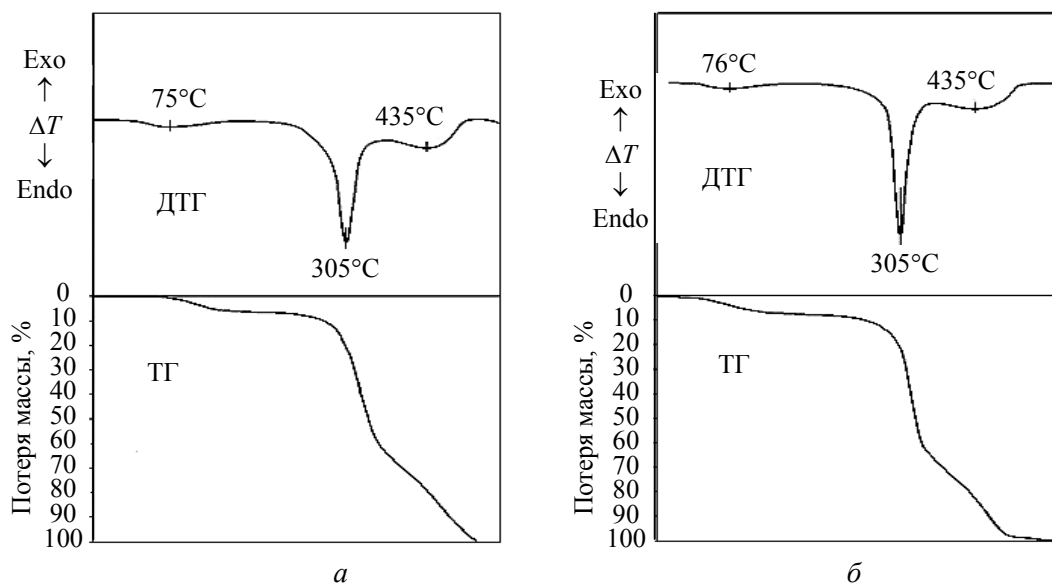
Тем не менее интерес представил поиск способов повышения прочности ТММ, получаемой на основе композиции щепы, включающей в себя древесину осины. Положительные результаты дало активирование компонентов древесины осины в процессе термогидролитической обработки щепы перед размолом за счет дополнительного введения химиката.

На изменение структуры древесных волокон в процессе активации компонентов древесины осины при получении ТММ указывают данные комплексного термического анализа образцов массы, обработанных химическим реагентом с расходом 3% к а. с. древесине. В качестве образца сравнения принята ТММ, полученная без использования химического реагента. Образцы получали в равных условиях термогидролитической обработки и размола. Щепу пропаривали в автоклаве при температуре 160°C (давление пара 500 кПа) в течение 15 мин. Пропаренную щепу размалывали в течение 10 мин при 1600 мин⁻¹ на лабораторном размалывающем комплексе ЛКР-1, состоящем из гидроразбивателя ЛГ-3 и мельницы НДМ-3.

Таблица 2

Показатели качества газетной бумаги, полученной в период проведения опытно-промышленных испытаний

Показатель	Требования по ГОСТ 6445 для марки О	Показатели качества газетной бумаги			
		До опытно-промышленных испытаний	Во время опытно-промышленных испытаний		После опытно-промышленных испытаний
			Замена 10% древесины ели	Замена 20% древесины ели	
Масса 1м ² , г	45,0 ± 1,5	45,6	45,6	45,9	45,8
Разрывная длина, км (прод./попер.)	3100/–	4150/1250	4300/1050	3850/1250	4100/1300
Сопротивление раздиранию, мН	Не менее 196	293	293	249	284
Желтизна, %	–	8,7	8,8	8,9	8,6
Белизна, %	Не менее 60	60,0	60,0	59,5	60,5
Непрозрачность, %	Не менее 95	94,0	93,5	95,0	94,0
Гладкость, с (верх/сетка)	Не менее 50/50	43/38	39/38	40/36	42/38



Термограммы образцов ТММ:
a – из исходной древесины осины;
б – из древесины осины, обработанной химическим реагентом

Термограммы получены на дериватографе фирмы MOM (Венгрия) типа ОД-103. Они представлены на рисунке и подвергнуты анализу.

Тепловые эффекты, отраженные на кривых ДТА, оказались малоинформативными из-за высокой тепловой активности органических компонентов, входящих в состав древесины [5]. На кривых ДТГ четко прослеживаются три экзотермических максимума, первый находится в интервале температур 75–80°C, второй – 300–305°C, третий – 435–460°C.

Первый максимум, очень незначительный, обусловлен испарением остаточной воды в образцах. Второй максимум характеризуется максимальной скоростью потери массы, которая составляет около 40%. В этой области происходит пиролиз полисахаридной части древесины. Третий максимум обусловлен термической деструкцией лигнина [5]. Из представленной иллюстрации видно, что для образцов ТММ, полученных с использованием химической обработки, температура, при которой наблюдается максимальная скорость деструкции, на 20–30°C ниже, чем у контрольного образца. Это подтверждает деструктивный характер изменений в полисахаридной части древесины, вызванный воздействием на нее химического реагента.

Кинетические параметры процесса термического разложения древесины были определены расчетом энергии активации (E_d), выполненным по методу Бройдо, модифицированному Н. Р. Прокочуком, применительно к термической деструкции полисахаридов и лигнина [6, 7]. Полученные величины E_d для деструкции полисахаридов в образцах представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что энергия активации, необходимая для начала деструкции полисахаридов, для исследуемого образца из исходной древесины осины составляет около 80 кДж/моль, (это сравнимо с E_d для сульфитной целлюлозы (90 кДж/моль), что еще раз подтверждает правомерность адресного отнесения полосы).

Таблица 3

Энергия активации термической деструкции компонентов древесины

Образец ТММ	E_d полисахаридов, кДж/моль	E_d лигнина, кДж/моль
Из исходной древесины осины	$78,6 \pm 1,9$	$48,4 \pm 1,2$
Из древесины осины, обработанной химическим реагентом	$74,8 \pm 1,8$	$58,0 \pm 1,4$

Для обработанной химическим реагентом древесной массы величина E_d снижается, что указывает на прошедшую деструкцию. Известно, что при размоле древесины, подвергнутой термогидролитической обработке, происходит разделение волокон преимущественно по срединной пластинке и наружному слою вторичной оболочки [8–10]. В этих слоях сконцентрировано наибольшее количество лигнина. Судя по данным термического анализа, с лигнином под действием химического реагента произошли изменения, повысившие его термостабильность, т. е. в процессе получения ТММ он не деструктировался, сохранился на поверхности волокон и выполнил функцию связующего при образовании бумажного

листа. На это указывают данные табл. 4 с результатами испытаний образцов бумаги, полученных из ТММ на основе древесины осины с обработкой щепы в процессе термогидролитической обработки перед ее размолом.

Таблица 4
Зависимость показателей качества ТММ от расхода химического реагента

Расход химического реагента, %	Степень помола древесной массы, °ШР	Физико-механические показатели образцов бумаги	
		Разрывная длина, м	Воздухопроницаемость, см ³ /мин
0	59	2650	500
1	61	4510	310
3	62	5370	155
5	62	5830	95
7	74	5640	60
10	79	9300	30

Из табл. 4 видно, что при 3%-ном расходе химического реагента прочность бумаги массой 50 г/м² увеличилась более чем в два раза по сравнению с образцами, полученными без использования химического реагента. Показатель воздухопроницаемости при этом снизился с 500 до 155 см³/мин, т. е. повысилась плотность и однородность листа бумаги. При дальнейшем увеличении расхода химического реагента вплоть до 10%-ного расхода физико-механические показатели бумаги продолжали улучшаться.

Заключение. Результаты проведенного эксперимента позволяют высказать рекомендации по замене части древесины ели на древесину осины в производстве термомеханической массы и о целесообразности использования дополнительной обработки щепы химическим реагентом перед размолом для повышения прочности полученной из нее бумаги.

Литература

1. Пузырев, С. С. Современная технология механической массы: в 2 т. / С. С. Пузырев. – СПб.: ООО «ВЕСП», 1995–1996. – Т. 2: Механическая масса из щепы, 1996. – 236 с.
2. Соловьева, Т. В. Технология древесной массы из щепы / Т. В. Соловьева, В. Э. Шульга. – Минск: БГТУ, 2008. – 136 с.
3. Пузырев, С. С. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т. 1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3. Производство полуфабрикатов / С. С. Пузырев [и др.]. – СПб.: Политехника, 2004. – 316 с.
4. Производство волокнистых полуфабрикатов из лиственной древесины / А. И. Бобров [и др.]. – М.: Лесная пром-сть, 1984. – 248 с.
5. Куземкин, Д. В. Разработка технологии волокнистого полуфабриката на основе дефибраторной массы для использования в композиции бумаги и картона: дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03 / Д. В. Куземкин. – Минск, 2004. – 152 л.
6. Broido, A. A Simple / A. Broido // J. Polym. Sci. Part A. – 1969. – Vol. 7, № 3. – P. 1761–1763.
7. Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.
8. Азаров, В. И. Химия древесины и синтетических полимеров / В. И. Азаров, А. В. Буоров, А. В. Оболенская. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
9. Закис, Г. Ф. Методы определения функциональных групп лигнина / Г. Ф. Закис, Л. Н. Можейко, Г. М. Тельшева. – Рига: Зинатне, 1975. – 176 с.
10. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции) / Д. Фенгел, Г. Вегенер. – М.: Лесная пром-сть, 1988. – 512 с.

Поступила 23.03.2012

БИОТЕХНОЛОГИЯ

УДК 636.087.8:579

Н. М. Аль-Хаммаш, аспирант (БГТУ);
А. В. Игнатенко, кандидат биологических наук, доцент (БГТУ)

АНАЛИЗ АНТИБИОТИКОРЕЗИСТЕНТНОСТИ МИКРООРГАНИЗМОВ *E. coli*

Статья посвящена проблеме антибиотикорезистентности микроорганизмов на молочно-товарных комплексах (МТК). Цель работы – анализ резистентности микроорганизмов *E. coli* к антибиотикам, используемым на МТК. В результате проведенной работы установлен спектр устойчивости колиформ к используемым антибиотикам на МТК «Заболоть» Гродненского района. Показано, что выделенные штаммы микроорганизмов *E. coli* проявляют высокую резистентность к антибиотикам: олететрину, эритромицину, полимиксину, бензилпенициллину. Клетки *E. coli* сохраняли высокую чувствительность к цефтриаксону, фурадонину, канамицину, сизомицину, гентамицину. Это позволяет рекомендовать данные антибиотики для лечения колибактериоза животных на МТК.

The article deals with the problem of microorganisms resistance to antibiotics at dairy farms. The purpose of the work is analysis of *E. coli* resistance to antibiotics used at dairy complexes. In the result of field work it was cleared up the range of coliforms stability to antibiotics at dairy complex “Zabolot” Grodno region. It was shown that selected strains of microorganisms *E. coli* exhibit a high resistance to antibiotics: oletetrin, erythromycin, polymyxin, benzylpenicillin. Cells of *E. coli* remained high sensitivity to ceftriaxon, sisomicin, furadonin, kanamycin, gentamicin that allows to recommend these antibiotics for animals treatment.

Введение. Повышение антибиотикорезистентности микроорганизмов является одной из актуальных и нерешенных проблем борьбы с патогенными микроорганизмами.

Причина этого явления связана с длительным использованием одних и тех же препаратов в медицине и ветеринарии при лечении человека и животных и обусловлена быстрой адаптируемостью микроорганизмов к антимикробным препаратам.

Рост резистентности микроорганизмов к антибиотикам впервые был обнаружен в медицине, позже – в ветеринарии, а затем это явление было установлено и для других антимикробных веществ [1–5].

В начале проблему пытались решить путем поиска и синтеза новых антимикробных препаратов, однако в настоящее время стало ясно, что микроорганизмы адаптируются к ним быстрее, чем открываются новые антимикробные вещества. В настоящее время известно около 6000 антибиотиков. Путь от открытия, испытания до внедрения нового антибиотика даже на Западе занимает от 5 до 10 лет и обходится в несколько миллионов долларов.

В то же время микроорганизмам в лабораторных условиях достаточно несколько недель для адаптации к новому антимикробному препарату. В реальных условиях полная адаптация к новым антибиотикам наблюдается в течение 5 лет, частичная – в течение года и ранее [3]. В этой связи человечество проигрывает «гонку вооружений» в борьбе с микроорганизмами.

По данным FAO/ВОЗ, в медицине от резистентности микроорганизмов к антибиотикам ежегодно умирает 25 тыс. человек [5].

В ветеринарии проблема стоит еще острее. В молокопроизводстве из 5 лет запланированного срока применения животного из-за антибиотикорезистентности оно используется не более 3 лет, а далее миллионы животных не лечатся, а выбраковываются на мясо [1].

Пока не найдены новые более эффективные способы борьбы с антибиотикорезистентностью микроорганизмов, одним из основных путей решения данной проблемы является правильное использование антибиотиков, своевременное обнаружение повышения резистентности микроорганизмов и чередование применяемых препаратов.

Анализ резистентности микробиоты МТК является одной из актуальных задач обеспечения санитарно-гигиенических условий производства высококачественного молока.

В настоящее время на МТК контроль за антибиотикорезистентностью микроорганизмов не проводится из-за отсутствия необходимых средств и доступных методов анализа. Такую работу выполняют ветеринарные и микробиологические испытательные центры и исследовательские организации.

Основная часть. Цель работы – анализ резистентности микроорганизмов *E. coli* к антибиотикам, используемым на МТК.

Колибактериоз является одной из широко распространенных причин заболеваемости животных маститом [1].

Бактерии *E. coli* относятся к условно-патогенным микроорганизмам и служат основными санитарно-показательными микроорганизмами, используемыми для характеристики безопасности пищевой продукции. Они также отличаются высокой удельной скоростью роста и быстрой адаптируемостью к среде обитания [6].

Условно-патогенная микробиота является постоянным обитателем организма животных, накапливается в больших количествах в помещениях МТК и постоянно сопутствует патогенам, вызывающим заболевания.

Работа с патогенами затруднена из-за их низких концентраций и специальных условий работы с ними. В этой связи целесообразно проводить мониторинг устойчивости микроорганизмов к антибиотикам по условно-патогенной микробиоте, которую проще и легче выделять и контролировать.

Отбор образцов для исследования осуществляли на МТК «Заболоть» Гродненского района. Выделение, идентификацию микроорганизмов и анализ антибиотикорезистентности микробиоты проводили в лаборатории кафедры микробиологии и эпизоотологии ГГУ, а также на кафедре биотехнологии и биоэкологии БГТУ.

Выделение энтеробактерий осуществляли из тканей умерших животных в соответствии с [7]. Дифференциацию и идентификацию микроорганизмов *E. coli* проводили согласно существующей систематике, принятой подкомитетом кишечных бактерий номенклатурного комитета Международной ассоциации микробиологов, и определителем Берги, а также иммунологическим методом [6, 8].

Оценку резистентности микроорганизмов к антибиотикам проводили стандартным методом диффузии веществ в агар [9].

При определении чувствительности исследуемых бактериальных культур диско-диффузионным методом на поверхность агара в чашке Петри наносили 0,1 см³ бактериальной суспензии, эквивалентной стандарту мутности 0,5 по McFarland и затем помещали бумажные диски диаметром 6 мм, содержащие определенное количество антибиотиков, рекомендованных по инструкции применения препаратов.

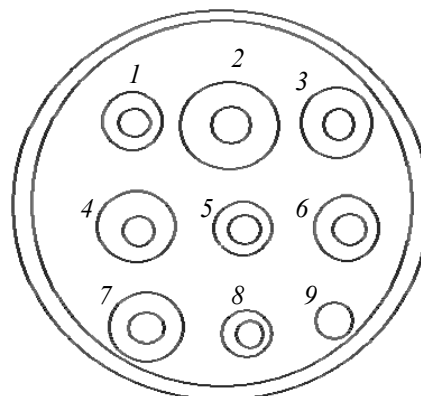
После инкубации чашек в течение суток в термостате при температуре 37°C измеряли диаметры зон подавления роста клеток вокруг дисков.

В качестве антибиотиков применяли препараты, широко используемые в ветеринарии для лечения животных: бензилпенициллин, тетрациклин, левомецетин, сизомицин, фурадонин, неомицин, канамицин, олететрин, эритромицин, полимиксин, карбенициллин, цефтриаксон, олеандомицин, клиндамицин, пefлоксацин, цефалексин, линкомицин, гентамицин, оксацилин, фузидин, ампициллин.

Рабочие концентрации антибиотиков готовили из продаваемых препаратов в соответствии с инструкциями к их употреблению.

В результате проведенной работы выделено 18 штаммов бактерий *E. coli* и изучена их устойчивость к антибиотикам методом диффузии веществ в агар.

На рисунке приведены результаты анализа чувствительности и резистентности отдельного штамма бактерий *E. coli* к ряду антибиотиков.



Анализ резистентности выделенных микроорганизмов *E. coli* методом диффузии антибиотиков в агар:

- 1 – бензилпенициллин; 2 – сизомицин; 3 – фурадонин;
4 – неомицин; 5 – полимиксин; 6 – тетрациклин;
7 – канамицин; 8 – эритромицин; 9 – олететрин

Антибиотикорезистентность микроорганизмов определялась по диаметру зон подавления их роста на агаризованной среде и оценивалась в соответствии с общепринятыми критериями (табл. 1).

Таблица 1

Критерии резистентности микроорганизмов

Разновидности микроорганизмов	Диаметр зоны подавления роста, мм	Дозы антибиотиков для терапии
Чувствительные	Более 12	Рекомендуемые
Средней резистентности	Менее 12	Максимально допустимые
Резистентные	Отсутствует	Не эффективны

Как следует из табл. 1 при диаметре зоны ингибирования роста более 12 мм микроорганизмы считаются чувствительными, менее 12 мм – средней резистентности, при отсутствии зоны подавления роста они относятся к устойчивым формам [9].

Приведенные на рисунке результаты указывают на то, что выделенный штамм микроорганизмов *E. coli* обладает высокой чувствительностью к сизомицину, фурадонину, неомицину, канамицину, средней чувствительностью к тетрациклину и проявляет высокую устойчивость к олететрину, эритромицину, полимиксину, бензилпенициллину.

Таблица 2

Анализ влияния антибиотиков на резистентность микроорганизмов *E. coli*

Антибиотики	Содержание форм, %		
	Чувствительные	Среднеустойчивые	Устойчивые
1. Фурадонин	72,2	27,8	0
2. Карбенициллин	16,7	16,6	66,7
3. Олететрин	0	0	100,0
4. Неомицин	38,9	55,5	56,0
5. Цефтриаксон	100,0	0	0
6. Бензилпенициллин	0	5,6	94,4
7. Олеандомицин	0	0	100,0
8. Канамицин	78,6	14,3	7,1
9. Клиндомицин	0	0	100,0
10. Пефлоксацин	62,5	0	37,5
11. Цефалексин	71,4	0	28,6
12. Сизомицин	88,9	11,1	0
13. Левомецитин	38,9	16,7	44,4
14. Полимиксин	16,7	50,0	33,3
15. Эритромицин	0	0	94,5
16. Линкомицин	5,5	0	94,5
17. Гентамицин	83,3	11,1	5,6
18. Оксацилин	0	0	100,0
19. Тетрациклин	11,1	5,6	83,3
20. Фузидин	11,1	0	88,9
21. Ампициллин	33,3	5,6	61,1

В табл. 2 приведены результаты анализа спектра резистентности 18 выделенных штаммов бактерий *E. coli* к изученным антибиотикам.

В результате сопоставления чувствительности клеток микроорганизмов к антибиотикам они были отнесены к группам чувствительных, средне чувствительных и резистентных форм и было определено их процентное содержание.

Как следует из табл. 2, все выделенные штаммы микроорганизмов проявляли резистентность к антибиотикам олететрину, олеандомицину, клиндомицину, оксацилину. Высокий процент устойчивых форм наблюдался для бензилпенициллина, эритромицина, линкомицина, фузидина, тетрациклина. Для препаратов цефтриаксон, фурадонин, сизомицин резистентных форм не было обнаружено.

Заключение. В работе проведен анализ антибиотикорезистентности бактерий *E. coli* к широкому спектру используемых на практике антибиотиков. Полученные результаты позволяют рекомендовать молочно-товарному комплексу замену неэффективных антибиотиков и более широкое применение таких препаратов, как цефтриаксон, фурадонин, канамицин, сизомицин, гентамицин для профилактики и лечения колибактериоза животных.

Литература

1. Богуш, А. А. Мастит коров и меры его профилактики / А. А. Богуш, В. Е. Иванов, Л. М. Бордич; рец. П. А. Красочко, М. В. Якубовс-

кий, Н. Ю. Щурова. – Минск: Белпринт, 2009. – 158 с.

2. Сидоренко, С. В. Происхождение, эволюция и клиническое значение антибиотикорезистентности // Антибиотики и химиотерапия. – 1999. – Т. 44, № 12. – С. 19–22.

3. Amyes, S. B. Antibiotic resistance / S. B. Amyes, C. G. Gemmel // J. Med. Microbiol. – 1997. – Vol. 46, No. 6. – P. 436–470.

4. Hancock, R. E. The role of fundamental research and biotechnology in funding solutions to the global problem of antibiotic resistance / R. E. Hancock // Clin. Infect. Dis. – 1997. – Vol. 24, No. 1. – P. 148–150.

5. Борьба с устойчивостью к антибиотикам с позиций безопасности пищевых продуктов в Европе / под ред. Н. Kruse, F. Racioppi. – Рим: ВОЗ, 2011. – 80 с.

6. Инфекционные болезни и эпидемиология: учеб. для вузов / В. И. Покровский [и др.]. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. – 816 с.

7. Солонко, А. А. Практикум по микробиологии / А. А. Солонко, А. А. Гласкович, Ф. Е. Тимофеев. – Минск: Дизайн ПРО, 1998. – 192 с.

8. Иммунология: учеб. пособие / П. А. Красочко [и др.]; под ред. П. А. Красочко, Н. Д. Лисова. – Минск: Аверсэв, 2005. – 128 с.

9. Молоко и молочные продукты. Микробиологические методы определения наличия антибиотиков: ГОСТ Р 51600–2010. – Введ. 01.01.2011. – М.: Стандартинформ, 2010. – 11 с.

Поступила 17.03.2012

УДК 628.356

А. П. Олиферчик, студентка (БГТУ);
Н. М. Аль-Хамаш, аспирант (БГТУ); **А. С. Кучминская**, студентка (БГТУ);
А. В. Игнатенко, кандидат биологических наук, доцент (БГТУ)

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АНТИБИОТИКОВ И ИНГИБИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В МОЛОКЕ

Статья посвящена проблемам определения остаточных количеств антибиотиков и ингибирующих веществ в сыром молоке. В работе рассмотрены микробиологические методы определения антибиотиков в молоке: метод диффузии веществ в агар, метод редуктазной пробы, метод биотестирования подвижности микроорганизмов и метод биокалориметрии. Показано, что методы биокалориметрии и подвижности микроорганизмов *Euglena gracilis* позволяют повысить чувствительность обнаружения антибиотиков и сократить длительность и трудоемкость анализов. Методы могут быть рекомендованы для практического использования на молочных фермах и молокоперерабатывающих предприятиях.

The article is devoted to the problems of remain quantities of antibiotics and inhibitors detection in raw milk. It was analyzed microbiological methods: substances diffusion into agar, reductase probe, bio-calorimetry and bioassay of cells mobility for antibiotics testing in milk. It was shown that methods of bio-calorimetry and mobility of microalgae *Euglena gracilis* are rather sensitive and made it possible to decrease expenditures of time and labor for analyses. These methods may be recommended for practical application at dairy farms and dairy processing enterprises.

Введение. Своевременное обнаружение молочного сырья, содержащего ингибирующие вещества, представляет большой интерес для молокоперерабатывающих предприятий. Присутствие ингибиторов в молоке нарушает биотехнологические процессы переработки молока и наносит значительный экономический ущерб маслодельным и сыродельным заводам, предприятиям, производящим кисломолочные продукты, детское и лечебное питание.

К ингибирующим веществам принадлежат: антибиотики, консервирующие, нейтрализующие вещества; моющие и дезинфицирующие средства; нитраты; тяжелые металлы и др. Основными источниками их появления в молоке являются: лечение коров (антибиотики); кормление животных (пестициды, консерванты, кормовые антибиотики, нитраты, тяжелые металлы и др.); обработка доильного и другого молочного оборудования для поддержания санитарии и гигиены (моюще-дезинфицирующие вещества, нейтрализаторы).

Одним из биологически опасных и часто обнаруживаемых видов загрязнения молока являются антибиотики. Особенность действия данных веществ – высокая биологическая активность в малых концентрациях (ПДК 0,01–0,10 мг/кг) и высокая специфичность по отношению к отдельным функциям жизнедеятельности организмов [1].

В Республике Беларусь контроль за остаточными количествами антибиотиков в молоке осуществляется на трех этапах: 1) в хозяйствах, на животноводческих комплексах и молочно-товарных фермах (МТФ); 2) на перерабаты-

вающих предприятиях; 3) в испытательных лабораториях и ветеринарных центрах.

Основное место контроля ингибирующих веществ и наиболее узкое его звено – МТФ, которые не имеют достаточных ресурсов и измерительных средств для осуществления непрерывного контроля за содержанием чужеродных веществ в молоке.

МТФ и перерабатывающие предприятия нуждаются в простых, быстрых и дешевых методах анализа остаточных количеств антибиотиков и ингибиторов в молоке.

Основная часть. Цель работы – анализ существующих методов определения остаточных количеств ингибирующих веществ и антибиотиков в молоке, поиск и разработка экспресс-методов их биотестирования.

При анализе проблемы определения остаточных количеств чужеродных веществ в анализируемой среде в общем случае необходимо решить 3 вида задач: обнаружение присутствия ингибирующих веществ; установление их природы; количественное определение веществ.

Не все методы способны одновременно решать все три аналитические задачи, но в ряде случаев, как для МТФ, этого и не требуется, поскольку используемые антибиотики известны.

Низкие значения ПДК антибиотиков предполагают применение высокочувствительных методов анализа.

Наиболее чувствительным и высокоточным подтверждающим методом контроля антибиотиков в молоке и готовой продукции является метод ВЭЖХ с хроматомасс-детекцией. Однако это дорогостоящий метод, который требует вы-

сокого уровня квалификации персонала, поэтому находит ограниченное применение и используется только в крупных центрах для мониторинга общей ситуации.

Большой доступностью, низкой стоимостью при высокой чувствительности обладают биологические методы анализа. Широкое распространение получили микробиологические методы контроля с помощью чувствительных штаммов микроорганизмов [2]. Методы отличаются простотой и высокой производительностью, однако имеют большую длительность анализа; нуждаются в микробиологической лаборатории и обеспечении стерильности, что делает их недоступным для МТФ.

Более быстрым и приемлемым для МТФ микробиологическим методом обнаружения антибиотиков в молоке является редуктазная проба с молочнокислыми бактериями (МКБ) или споровыми формами микроорганизмов, позволяющая провести анализ в течение нескольких часов [3].

Одними из высокочувствительных и наиболее селективных методов анализа являются иммунологические, иммунохимические, иммуноферментные методы анализа [4]. На рынке предлагается большой ассортимент этих тест-систем для обнаружения антибиотиков в молоке. К их недостаткам относятся большие текущие затраты, а также непродолжительность сроков их хранения.

Для определения антибиотиков и ингибиторов в молоке в данной работе использовали методы: биотестирования подвижности микроорганизмов [5, 6]; биокалориметрии [7]; диффузии веществ в агар [2], а также определения ингибирующих веществ в молоке по ГОСТ 23454–79 [3].

Тест-объектами в работе служили клетки микроводоросли *E. gracilis*, суточные культуры мезофильных и термофильных МКБ из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ, приготовленных в соответствии с [6].

В качестве антибиотиков и ингибирующих веществ использовали препараты: бензилпенициллина натриевую соль, стрептомицин сульфат, тетрациклин, эритромицин, левомецетин, ампициллин, низин, соли тяжелых металлов Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , нитриты и нитраты в концентрациях 10^{-3} – 10^{-9} М.

Исследования проводились на водных средах, а также образцах молока, искусственно загрязненных антибиотиками и ингибирующими веществами до необходимой концентрации.

Подготовку образцов молока, измерение подвижности клеток *E. gracilis* в анализируемых средах и обработку результатов наблюдений проводили как описано в [6].

Влияние ингибиторов на клетки характеризовали изменением величины B :

$$B = (V_k / V) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где V_k , V – средние скорости движения клеток в контрольном и рабочем образцах.

Порогом обнаружения антибиотиков (C_{min}) служила концентрация веществ, вызывавшая изменение значения B на 20%.

Регистрацию теплопродукции образцов молока без и с ингибирующими веществами осуществляли с помощью микрокалориметра МКМ-Ц [7].

О содержании ингибирующих веществ в молоке судили по степени подавления физиологической активности молочнокислых бактерий, которую определяли по мощности теплопродукции клеток в отсутствие (q_0) и в присутствии (q) ингибирующих веществ или по количеству выделенного ими тепла (Q_0 и Q).

Полученные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Результаты исследований подвижности микроорганизмов *E. gracilis* в молочной сыворотке в присутствии отдельных ингибиторов и антибиотиков представлены на рис. 1, 2.

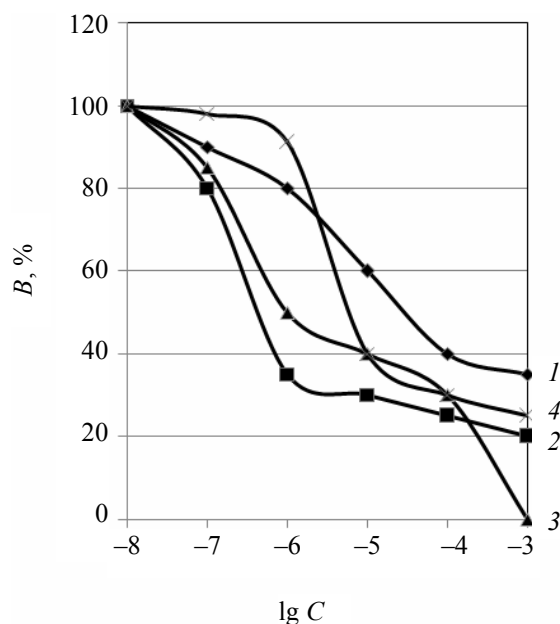


Рис. 1. Изменение относительной скорости движения клеток *E. gracilis* от концентрации ингибиторов (C , моль/л) в полулогарифмической системе координат. Среда Лозино-Лозинского, $T = 20^\circ C$: 1 – фенол; 2 – нитробензол; 3 – Cd^{2+} ; 4 – Cr^{6+}

Как видно из рис. 1, 2, для ингибирующих веществ зависимость носит нелинейный характер, тогда как для антибиотиков может быть описана выражением

$$B = -a \cdot \lg C + b, \quad (2)$$

где a , b – экспериментально найденные константы.

Сравнительный анализ методов определения антибиотиков в молоке

Наименование	C_{\min} , мкг/мл				
	Редуктазная проба по ГОСТ 23454-79	Биокалориметрия		Подвижность клеток <i>E. gracilis</i>	Метод диффузии веществ в агар по ГОСТ Р 51600-2010
		<i>L. lactis</i>	<i>Str. thermophilus</i>		
Бензилпенициллин	0,01	0,042	0,002	0,0005	0,005
Стрептомицин	30,0	1,0	5,0	0,003	0,5
Окситетрациклин	1,0	0,2	0,1	0,01	0,1
Эритромицин	0,1	–	–	0,0002	0,05

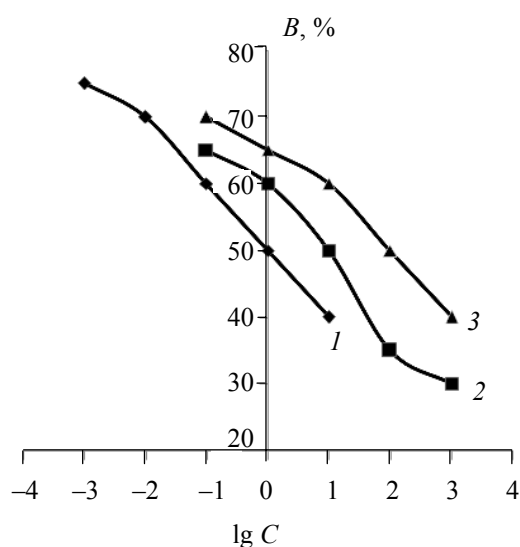


Рис. 2. Зависимость относительной подвижности клеток *E. gracilis* от концентрации антибиотиков в полулогарифмической системе координат.

Среда Лозино-Лозинского, $T = 20^\circ\text{C}$:

1 – бензилпенициллин; 2 – стрептомицин;

3 – тетрациклин

Это позволило рассчитать для них значения C_{\min} (таблица).

Наибольшей активностью обладали антибиотики эритромицин и бензилпенициллин, которые оказывали ингибирующее действие на клетки *E. gracilis* при концентрациях в 20–40 раз ниже, чем в редуктазном методе по ГОСТ 23454-79 и методе диффузии веществ в агар по ГОСТ Р 51600-2010.

Высокая чувствительность позволяет использовать данный метод для биотестирования содержания остаточных количеств антибиотиков в молоке.

На рис. 3, 4 приведена кинетика изменения параметров тепловыделения клеток *E. coli*, МКБ от вида и концентрации антимикробных веществ. Из рис. 3, 4 видно, что чем более сильное ингибирующее действие оказывали вещества при одних и тех же концентрациях, тем сильнее снижался уровень тепловыделения микроорганизмов и увеличивалась длительность лаг-фазы задержки роста метаболической активности клеток.

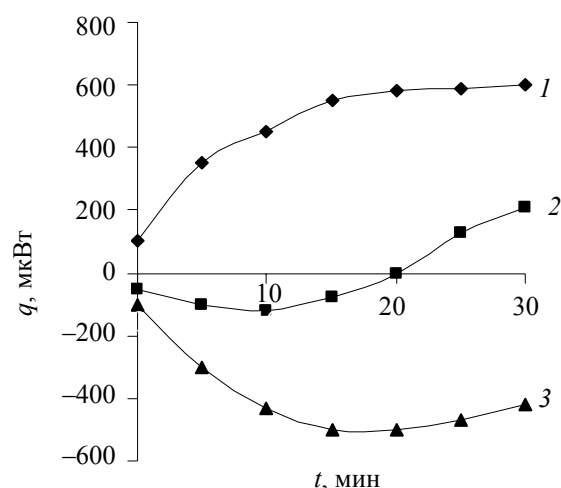


Рис. 3 Кинетика изменения мощности тепловыделения клеток *E. coli* в присутствии антимикробных веществ ($C = 0,05\%$): 1 – контроль; 2 – гефал; 3 – хлоргексидин

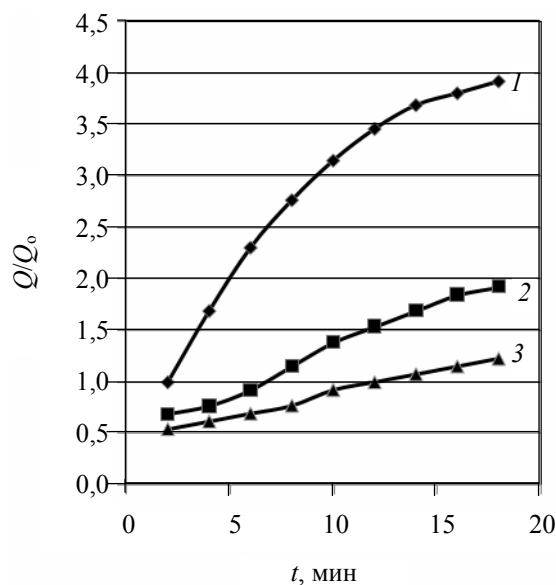


Рис. 4 Кинетика изменения показателя Q/Q_0 клеток МКБ в присутствии антибиотика низина: 1 – контроль; 2 – 0,05% антибиотик; 3 – 0,1% антибиотик

Уменьшение уровня тепловыделения микроорганизмов от концентрации антибиотиков описывается экспоненциальной зависимостью,

что позволяет быстро определять содержание остаточных количеств ингибирующих веществ.

Сравнительный анализ использованных методов определения антибиотиков в молоке показывает (таблица), что разные микроорганизмы имеют свой спектр чувствительности к отдельным антибиотикам, который следует учитывать при подборе тест-культур для анализа.

Чувствительность клеток *E. gracilis* к изученным антибиотикам различалась в десятки раз, но оставалась значительно выше, чем для известных методов микробиологического анализа. Особенно высокую чувствительность они проявляли к бензилпенициллину и эритромицину.

Полученные результаты указывают на то, что поведенческие реакции микроорганизмов, основанные на рецепции веществ и хемотаксисе, весьма чувствительны к антибиотикам и ингибиторам.

Метод тестирования антибиотиков в молоке по подвижности клеток *E. gracilis* прост, высокочувствителен, не требует расходных материалов, высокой квалификации персонала, может быть осуществлен на простых и дешевых микроскопах с небольшим увеличением.

Другим удобным методом биотестирования содержания антибиотиков в молоке, рекомендуемым для молокоперерабатывающих предприятий, является метод биокалориметрии. Изменение теплопродукции клеток в ответ на действие ингибирующих веществ проявляется на ранних стадиях их воздействия на микроорганизмы.

Метод биокалориметрии позволяет регистрировать низкие концентрации антибиотиков и ингибирующих веществ в молоке и молочных

продуктах в течение 10–20 мин с относительной погрешностью, не превышающей 10%.

Заключение. В работе предложены экспресс-методы определения остаточных количеств антибиотиков в молоке на основе подвижности микроорганизмов *Euglena gracilis* и биокалориметрии, которые могут быть рекомендованы для использования в условиях МТФ и на молокоперерабатывающих предприятиях.

Литература

1. Егоров, Н. С. Основы учения об антибиотиках / Н. С. Егоров. – 3-е изд., пер. и доп. – М.: Высш. школа, 1979. – 455 с.
2. Молоко и молочные продукты. Микробиологические методы определения наличия антибиотиков: ГОСТ Р 51600–2010. – Введ. 01.01.2011. – М.: Стандартинформ, 2010. – 11 с.
3. Молоко. Методы определения ингибирующих веществ: ГОСТ 23454–79. – Введ. 01.01.1980. – М.: Стандарты, 1989. – 6 с.
4. Розанцев, Э. Г. Биотестирование или биологическая оценка безопасности в настоящем и будущем / Э. Г. Розанцев, Е. Г. Черемных // Экология и промышленность России. – 2003. – Т. 13, № 3. – С. 44–56.
5. Игнатенко, А. В. Биотестирование антибиотиков в мясомолочной продукции / А. В. Игнатенко // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2005. – Вып. XIII. – С. 87–89.
6. Игнатенко, А. В. Микробиологические, органолептические, визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия. Лабораторный практикум / А. В. Игнатенко, Н. В. Гриц. – Минск: БГТУ, 2003. – 114 с.

Поступила 17.03.2012

УДК 542.61

О. В. Стасевич, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);
Н. А. Коваленко, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Г. Н. Супиченко, кандидат химических наук, ассистент (БГТУ);
В. Н. Леонтьев, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ)

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ГИПЕРИЦИНОВ ИЗ НЕКОТОРЫХ СОРТОВ ТРАВЫ ЗВЕРОБОЯ ПРОДЫРЯВЛЕННОГО

В данной работе был разработан эффективный способ выделения гиперфицинов из травы зверобоя, включающий в себя проведение экстракции в аппарате Сокслета и использование этанола в качестве растворителя. Были выявлены сорта зверобоя продырявленного, произрастающие в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси, наиболее богатые гиперфицинами, которые могут быть использованы в качестве материала для создания фитопрепаратов и лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии.

In this work the effective mode of isolation of hypericins from St. John's Wort including Soxhlet extraction with ethanol have been carried out. The kinds of St. John's Wort, which contain the most amounts of hypericins, cultivated in Central Botanical Garden of the NAS of Belarus, were found out. They could be used as material for producing of phytopreparations and drugs for treating of oncological diseases by the method of photodynamic therapy.

Введение. Гиперфицины являются красными пигментами зверобоя и представляют собой конденсированные производные антрахинона. Данные соединения в своем составе имеют хромофорную группу атомов, благодаря чему могут широко применяться в качестве фотосенсибилизаторов при лечении онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии [1]. В зверобое обнаружено два красных пигмента – гиперфицин и псевдогиперфицин. Структуры этих соединений представлены на рисунке.

Гиперфицин и псевдогиперфицин локализованы в желёзках цветков, листьев и стеблей растений, однако некоторые авторы сообщают их присутствие и в клеточном соке. Содержание гиперфицинов в зверобое составляет от 0,03 до 0,34%, что делает его потенциальным источником для выделения данных соединений [2].

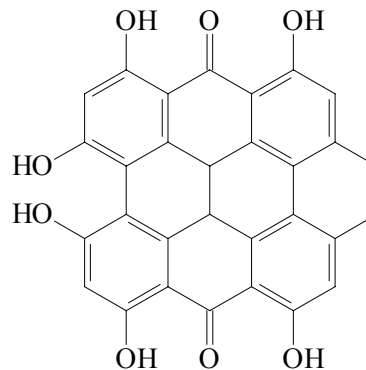
Основная часть. Цель данной работы – подбор оптимальных условий для экстракционного выделения гиперфицинов из некоторых сортов травы зверобоя продырявленного.

Для подбора растительного материала в целях дальнейшего выделения гиперфицинов были проанализированы 4 сорта зверобоя, произрастающих в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси.

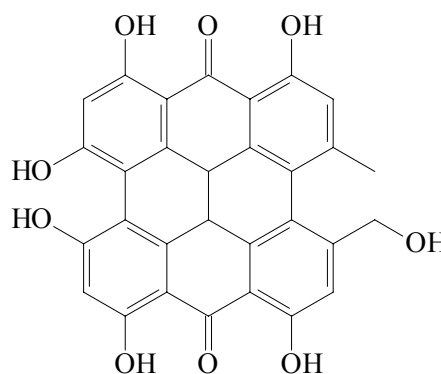
Наиболее эффективным методом выделения природных соединений из растительного сырья, в том числе и гиперфицинов, является экстракционный способ, заключающийся в переводе веществ из растительного материала в раствор соответствующим растворителем.

Существует большое разнообразие методов экстракции, которые применяют не только для

выделения биологически активных соединений из растительного сырья, но и для разделения смеси веществ и очистки индивидуальных органических соединений от примесей. Наиболее часто применяют простые в исполнении и результативные методы: мацерация, дигерирование, перколяция, перфорация [3, 4].



1



2

Структурные формулы гиперфицина (1) и псевдогиперфицина (2)

При определении наиболее эффективного растворителя для выделения гиперцинов из травы зверобоя была проведена экстракция методом мацерации в течение 10 суток в темноте при комнатной температуре. В качестве растворителей использовали этанол, ацетон, бутанон-2, циклогексанон-2, этилацетат, хлороформ. Скрининг наиболее подходящих растворителей производили по высокому выходу экстрактивных веществ и способности извлекать гиперцины.

Количественные характеристики экстракции различными растворителями методом мацерации представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние растворителя на выход экстракта зверобоя

Растворитель	Выход экстракта по отношению к траве зверобоя, мас. %
1. Этанол	12,53
2. Ацетон	3,90
3. Бутанон-2	9,66
4. Циклогексанон-2	10,00
5. Этилацетат	2,23
6. Хлороформ	3,56

Качественное определение гиперцинов в полученных экстрактах осуществляли с помощью метода ТСХ по ярко-красной флуоресценции и соответствующему показателю R_f [2, 5]. В экстрактах, полученных с использованием в качестве экстрагентов бутанона-2, циклогексанона-2, этилацетата, хлороформа, отсутствовали гиперцины, в то время как в ацетоновом и этанольном экстракте наблюдалось наличие как гиперцина, так и его структурного аналога псевдогиперцина. Таким образом, проведение экстракции методом мацерации дало возможность определить, что наиболее подходящими растворителями для экстракции гиперцинов являются этанол и ацетон.

В связи с тем что метод мацерации является статическим способом проведения экстракции и не всегда обеспечивает максимальный выход экстрактивных веществ, нами было апробировано проведение экстракции способом перколяции с использованием этанола и ацетона в аппарате Сокслета. При этом скрининг наиболее эффективного способа проведения экстракции осуществлялся не только по выходам экстрактов, но и по количественному содержанию гиперцинов в них.

Количественное содержание гиперцинов определялось методом ВЭЖХ при помощи хроматомасс-спектрометра «Waters Micromass ZQ 2000» с использованием колонки BDS HYPERSIL C18 250×4,6 мм, детектирование осуществляли диодно-матричным детектором

при длине волны 590 нм и масс-детектором с электроспрей-ионизацией. Элюирование проводили в линейном градиенте при использовании системы, состоящей из ацетонитрила и 0,01 М водного раствора ацетата аммония со скоростью потока 1 мл/мин [6].

Результаты проведения сравнительной экстракции гиперцинов этанолом из зверобоя сорта «К-8» с помощью аппарата Сокслета и методом мацерации представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние условий проведения экстракции на эффективность извлечения гиперцинов из зверобоя

Способ экстракции	Выход экстракта, мас. %	Содержание гиперцина в экстракте, мас. %
В аппарате Сокслета	32,4	0,129
Метод мацерации	12,5	0,070

Как видно из табл. 2, проведение экстракции в аппарате Сокслета более эффективно по сравнению с экстракцией, проведенной методом мацерации.

С целью выявления наиболее эффективного растворителя для получения гиперцинсодержащего экстракта в аппарате Сокслета была произведена экстракция из травы зверобоя сорта «Янтарь» этанолом и ацетоном. Количественные характеристики процессов экстракционного выделения представлены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние растворителя на эффективность экстракции гиперцинов из зверобоя в аппарате Сокслета

Экстрагент	Выход экстракта, мас. %	Содержание гиперцина в экстракте, мас. %
Этанол	22,0	0,23
Ацетон	7,2	0,23

Как видно из табл. 3, содержание гиперцина в обоих экстрактах одинаковое, однако использование этанола в качестве экстрагента обеспечивает более высокий выход экстрактивных веществ по сравнению с использованием ацетона в качестве растворителя, следовательно, для экстракции гиперцина наиболее приемлемым растворителем является этанол.

Таким образом, использование этанола и проведение экстракции в аппарате Сокслета наиболее эффективно для выделения гиперцинов из растительного материала по сравнению с проведением экстракции методом мацерации и использованием в качестве экстрагентов других растворителей. Разработанный

эффективный способ экстракции гиперцинов использовался в дальнейшем для их выделения с целью их идентификации и количественного анализа в 4 сортах зверобоя, произрастающих в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси. Количественное содержание гиперцинов в различных образцах зверобоя также определяли методом ВЭЖХ. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Определение содержания гиперцинов
в различных сортах зверобоя**

Сорт	Содержание гиперцинов в экстракте, мас. %	Содержание гиперцинов в зверобое, мас. %
1. Янтарь	0,230	0,051
2. Дикая форма из Венгрии	0,081	0,02
3. К-8	0,129	0,042
4. Дикая форма из Полесья	0,084	0,016

Из табл. 4 видно, что наибольшее количество гиперцинов содержится в образцах 1 и 3, поэтому данные сорта можно использовать в качестве исходного сырья для выделения гиперцинов и создания на их основе лекарств для фотодинамической терапии.

Заключение. Таким образом, разработан эффективный способ выделения гиперцинов из травы зверобоя, включающий в себя экстракцию этанолом с помощью аппарата Сокслета и обеспечивающий высокий выход экстрактивных веществ с высоким содержанием в нем гиперцинов.

Выявлено, что сорта зверобоя «Янтарь» и «К-8», произрастающие в Центральном бота-

ническом саду НАН Беларуси, содержат в себе наибольшее количество гиперцинов (0,051 и 0,042% соответственно) и являются наиболее выгодным материалом, который может быть использован в создании лекарственных средств для фотодинамической терапии.

Литература

1. Karioti, A. Hypericins as potential leads for new therapeutics / A. Karioti, A. R. Bilia // *Int. J. Mol. Sci.* – 2010. – Vol. 11. – P. 562–594.
2. Китанов, Г. М. Фитохимическое изучение и анализ видов *Hypericum L.*, произрастающих в Болгарии / Г. М. Китанов // *Растительные ресурсы.* – 1988. – Т. 241. – С. 114–121.
3. Ширшова, Т. И. Экстракция как метод выделения биологически активных соединений: краткий обзор // *Вестник института биологии Коми НЦ УрО РАН.* – 2002. – № 57. – С. 41–42.
4. Semelcerovic, A. Comparison of methods for the exhaustive extraction of hypericins, flavonoids, and hyperforin from *Hypericum perforatum L.* / A. Semelcerovic, M. Spitteller, S. Zuehlke // *J. Agric. Food Chem.* – 2006. – Vol. 54. – P. 2750–2753.
5. Файзуллина, Р. Р. Фитохимическое изучение зверобоя продырявленного (*Hypericum perforatum L.*) флоры Башкортостана и перспективы создания на его основе новых лекарственных средств: дис. ... канд. фарм. наук: 15.00.02 / Р. Р. Файзуллина. – Пермь, 2005. – 163 л.
6. Определение гиперцинов в зверобое методом ВЭЖХ-анализа / О. В. Стасевич [и др.] // *Химия и технология растительных веществ: тезисы докладов VII Всероссийской науч. конф., Сыктывкар, 3–5 окт. 2011 г.* / Институт химии Коми НЦ УрО РАН. – Сыктывкар, 2011. – С. 133.

Поступила 19.03.2012

УДК 543.544

О. В. Стасевич, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);
В. Н. Леонтьев, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);
Н. А. Коваленко, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Г. Н. Супиченко, кандидат химических наук, ассистент (БГТУ)

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГИПЕРИЦИНСОДЕРЖАЩЕГО ЭКСТРАКТА ЗВЕРОБОЯ

Произведен качественный и количественный хроматографический анализ гиперинсодержащих экстрактов зверобоя, на основе которых возможно создание лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии. Подобраны оптимальные условия для проведения ТСХ и ВЭЖХ анализов этанольных экстрактов зверобоя. Произведено хроматографическое разделение экстракта зверобоя на сорбенте Diaion HP-20, которое дало возможность повысить содержание гиперинцинов по сравнению с исходным экстрактом более чем в 4 раза.

Qualitative and quantitative chromatographic analysis of hypericin-containing extracts of St. John's Wort which could be used for producing drugs for treating of oncological diseases by the method of photodynamic therapy have been presented. The optimal conditions of carrying out of TLC and HPLC analysis of ethanolic St. John's Wort extracts have been selected. The chromatographic separation of St. John's Wort extract have been carried out using the Diaion HP-20 sorbent. This separation gives the opportunity to enrich the initial extract with hypericins more than 4 times.

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь актуальным вопросом является выделение, идентификация и определение биологически активных соединений из растений различных агроклиматических зон Беларуси. На основе полученных субстанций возможно создание лекарственных препаратов, биологически активных добавок, фитопрепаратов. По характеру воздействия на организм лекарственные средства растительного происхождения имеют ряд преимуществ перед синтетическими аналогами, так как они проявляют более мягко выраженный терапевтический эффект.

Фотодинамическая терапия – сравнительно новый перспективный метод лечения онкологических заболеваний, основанный на том, что опухолевые клетки разрушаются под действием активных форм кислорода, которые образуются в результате химической реакции, активируемой световой энергией. Для протекания данной реакции необходимо присутствие в ткани мишени фоточувствительного вещества (фотосенсибилизатора) и наличие источника света с длиной волны, соответствующей максимуму поглощения данного вещества [1].

В качестве фотосенсибилизаторов могут выступать лишь соединения, имеющие в своей структуре хромофорную группу атомов, которая способна поглощать свет в видимой или ближней ультрафиолетовой области спектра. К таким соединениям относится гиперинцин. Это вещество является одним из основных биологически активных компонентов зверобоя и представляет собой конденсированное производное антрахинона. Кроме гиперинцина в зверобое

обнаружен второй потенциальный фотосенсибилизатор – псевдогиперинцин.

Основная часть. Цель данной работы – качественный и количественный анализ гиперинцинов зверобоя с применением хроматографических методов анализа.

Гиперинцины из травы зверобоя выделяли экстракционным способом с применением аппарата Сокслета и этанолом в качестве растворителя. Качественный состав полученного экстракта определялся методом ТСХ. Для подбора оптимальных условий проведения ТСХ анализа было осуществлено разделение этанольного экстракта в элюирующих системах растворителей: I) пропанол-2 – гексан (7 : 3); II) пропанол-2 – вода (9 : 1); III) этилацетат – *n*-бутанол – муравьиная кислота – вода (5 : 3 : 1 : 1); IV) хлороформ – этиловый спирт (8 : 2); V) этилацетат – муравьиная кислота (50 : 6). Вещества детектировали, просматривая хроматограммы под УФ-лампой со светофильтром с длиной волны 254 и 365 нм. Пластины также проявляли в парах йода.

При анализе хроматограмм, полученных в пяти предложенных элюирующих системах, было установлено, что наиболее четкое разделение компонентов этанольного экстракта наблюдалось при использовании элюирующей системы V. Типичная тонкослойная хроматограмма исследуемого экстракта, полученная при использовании элюирующей системы V, представлена на рис. 1.

Гиперинцин (рис. 1, позиция 7) на хроматограмме идентифицировали по ярко-красной флюоресценции и показателю $R_f = 0,87$, значение которого совпадало со значением R_f стандартного

образца гиперидина (Carl Roth GmbH, Германия). Псевдогиперидин (рис. 1, позиция б) на хроматограмме идентифицировали по ярко-красной флуоресценции (в УФ-свете с длиной волны 365 нм) и показателю $R_f = 0,83$, значение которого согласуется с показателями R_f , приведенными в литературе при использовании данной элюирующей системы [2].

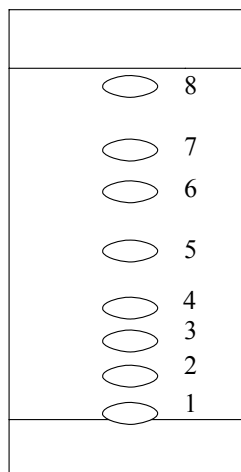


Рис. 1. Типичная тонкослойная хроматограмма экстракта зверобоя в элюирующей системе V

Таким образом, в результате анализа гиперидинсодержащих экстрактов методом ТСХ было установлено, что исследуемые экстракты состоят из 8 основных компонентов.

Показатели R_f для всех компонентов этанольного экстракта приведены в табл. 1. Результаты представлены как среднее арифметическое трех параллельных опытов с учетом стандартного отклонения.

Таблица 1
Величины R_f для компонентов гиперидинсодержащего экстракта

Вещество	R_f
8	$0,97 \pm 0,01$
7 (гиперидин)	$0,87 \pm 0,02$
6 (псевдогиперидин)	$0,83 \pm 0,02$
5	$0,65 \pm 0,02$
4	$0,42 \pm 0,02$
3	$0,34 \pm 0,02$
2	$0,12 \pm 0,02$
1	$0,020 \pm 0,006$

Количественное содержание гиперидинов в экстракте определялось методом ВЭЖХ при помощи хроматомасс-спектрометра «Waters Micro-mass ZQ 2000» с использованием колонки BDS HYPERSIL C18 250×4,6 мм, детектирование осуществляли диодно-матричным детектором при длине волны 590 нм и масс-детектором с электро-спрей-ионизацией. Элюирование проводили в линейном градиенте при использовании системы, состоящей из ацетонитрила (раствор А) и 0,01 М водного раствора ацетата аммония (раствор Б) (А : Б: 0 мин – 15 : 85; 0–5 мин – 30 : 70; 5–10 мин – 45 : 55; 10–15 мин – 60 : 40; 15–20 мин – 75 : 25; 20–40 мин 90 : 10) со скоростью протока 1 мл/мин.

Гиперидин в экстрактах идентифицировали на хроматограмме (рис. 2, а) по времени удержания 35,95 мин, что совпадало со временем удержания стандартного образца гиперидина.

В масс-спектрах данного соединения наблюдались сигналы, соответствующие молекулярным ионам гиперидина с $m/z = 503,66$ в области отрицательных ионов и с $m/z = 505,64$ в области положительных ионов (рис. 2, б).

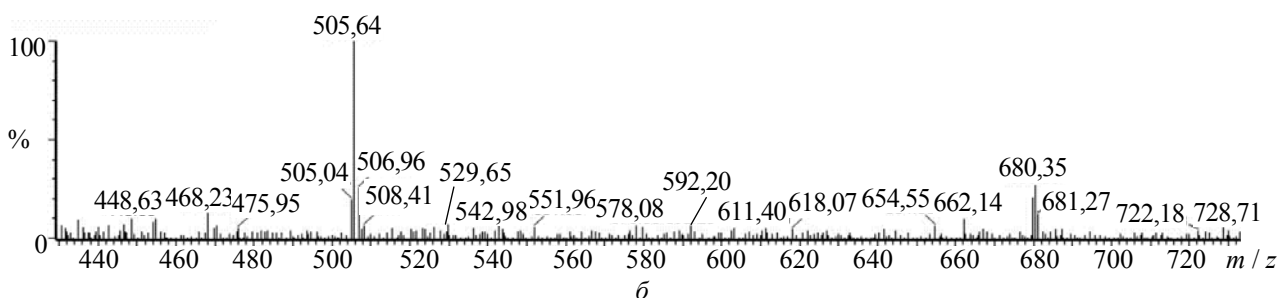
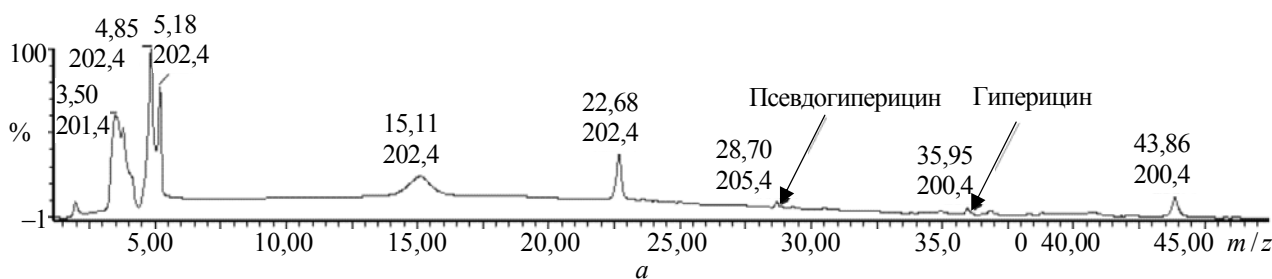


Рис. 2. ВЭЖХ хроматограмма экстракта зверобоя (а), масс-спектр гиперидина в области положительных ионов (б)

Псевдогиперицин в экстрактах был идентифицирован по масс-спектру в области отрицательных ионов, где наблюдался сигнал с $m/z = 519,63$, соответствующий иону $[M-H]^-$ для соединения с молекулярной формулой $C_{30}H_{16}O_9$. В области положительных ионов для псевдогиперицина также наблюдался молекулярный ион $[M+H]^+$ с $m/z = 521,61$. Было выявлено, что в данных условиях проведения ВЭЖХ-анализа псевдогиперицин имел более короткое время удержания по сравнению с гиперацином – 28,7 мин.

Электронный спектр псевдогиперицина был аналогичен спектру гиперацина, где наблюдалась полоса с максимумом поглощения 590 нм, что характерно для конденсированных производных антрохинона.

Количественное определение гиперацина в зверобое осуществляли методом калибровочного графика, построенного по растворам стандартного образца гиперацина (уравнение прямой $y = 328\,775x - 2\,785\,034$, $R^2 = 0,962068$).

Для получения гиперацинобогатых фракций было проведено препаративное разделение экстракта зверобоя с помощью хроматографического метода. Разделение экстракта осуществляли на сорбенте Diaion HP-20, элюирование проводили с использованием водного этанола в возрастающей концентрации (0, 20, 40, 60, 80 и 100%), а также смесью этанола и хлороформа (1 : 1).

Фракции, полученные после разделения, анализировали на спектрофотометре, в результате чего был построен профиль элюирования, представленный на рис. 3.

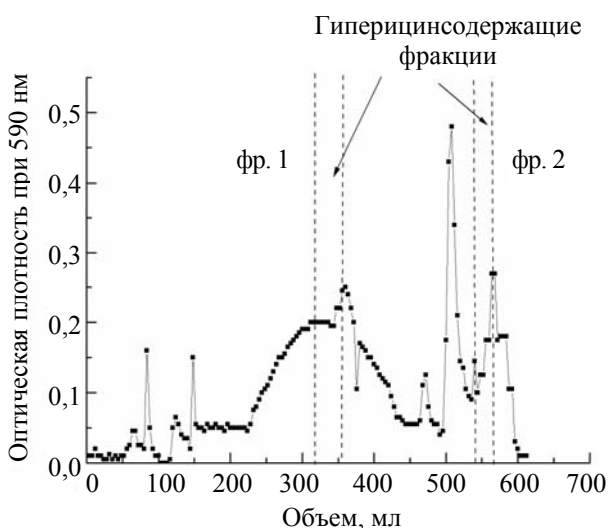


Рис. 3. Профиль элюирования на сорбенте Diaion HP-20

В результате ТСХ-анализа фракций, соответствующих пикам профиля, было выявлено, что гиперацинобогатые фракции выходили с колонки при элюировании 80%-ным водным этанолом объемом 304–356 мл (фр. 1), а также при элюировании смесью этанола с хлороформом в объеме 540–564 мл (фр. 2). Результаты ВЭЖХ-анализа полученных фракций представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты разделения гиперацинобогатого экстракта на сорбенте Diaion HP-20

Фракция	Содержание гиперацина в исходном экстракте, %	Выход фракции по отношению к введенному экстракту, %	Содержание гиперацина во фракции, %
1	0,081	9,98	0,34
2		14,20	0,13

Как видно из табл. 2, разделение экстракта зверобоя на сорбенте Diaion HP-20 дает возможность обогатить гиперацинами исходный экстракт более чем в 4 раза, что подтверждает целесообразность разделения гиперацинобогатого экстракта на данном сорбенте. Вместе с тем чистота фракций, полученных при хроматографическом разделении этанольного экстракта гиперацина, не является достаточно удовлетворительной. Поэтому для дальнейшего использования гиперацинов в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии необходимо провести дополнительные исследования, касающиеся очистки и обогащения гиперацинобогатых экстрактов.

Заключение. Подобраны оптимальные условия для проведения ВЭЖХ и ТСХ анализов. Проведено хроматографическое разделение экстракта зверобоя на сорбенте Diaion HP-20, которое дало возможность обогатить исходный экстракт гиперацинами более чем в 4 раза.

Литература

- Karioti, A. Hypericins as potential leads for new therapeutics / A. Karioti, A. R. Bilia // *Int. J. Mol. Sci.* – 2010. – Vol. 11. – P. 562–594.
- Китанов, Г. М. Фитохимическое изучение и анализ видов *Hypericum L.*, произрастающих в Болгарии / Г. М. Китанов // *Растительные ресурсы.* – 1988. – Т. 24.1. – С. 114–121.

Поступила 19.03.2012

РЕФЕРАТЫ

УДК 678.027

Карпович О. И., Калинин А. Н., Спиглазов А. В., Мелюх Е. П. **Перспективы использования смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей для формования изделий** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 3–6.

Исследованы состав и свойства смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей. Установлена возможность переработки отходов в формованные изделия методом прессования с предварительной пластификации. Определены физико-механические свойства материалов на основе смешанных полимерных отходов. Выработаны рекомендации по режимам переработки отходов, приемлемым по технологическим и технико-экономическим параметрам; по возможным вариантам получаемых изделий.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.6

Кордикова Е. И., Спиглазов А. В., Дубовик И. Н., Черенкевич А. С. **Структура и свойства композиционного материала на основе стекловолоконистых отходов и термореактивного связующего** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 7–11.

Исследована возможность использования измельченных отходов стеклопластиков в качестве наполнителя и термореактивных смол в качестве связующего для изготовления изделий бытового и конструкционного назначения. Определены показатели механических свойств материалов с различным фракционным составом, изучено влияние механического воздействия на размеры частиц. Проведена опытная проверка возможности совмещения компонентов, исследовано качество материалов. Даны рекомендации по использованию существующих технологических решений при производстве изделий. Результаты могут быть использованы при разработке конструкции изделий, определении области и условий эффективного применения указанных материалов и выборе технологии их переработки.

Табл. 4. Ил. 6. Библиогр. – 2 назв.

УДК 543.429.23:615.038

Чернецкая Ю. Г., Ламоткин С. А., Трухачева Т. В. **Применение ЯМР-спектроскопии в прогнозировании стабильности гидрогелевых матриц методом «стрессового» тестирования** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 12–14.

В статье представлены результаты исследования стабильности гидрогелевых матриц с использованием метода ЯМР-спектроскопии. Исследовано влияние ионизирующего излучения на вспомогательные и действующие вещества гидрогелевых полимерных матриц. Доказано, что при воздействии ускоренных электронов поглощенной дозой 25–35 кГр происходит формирование трехмерной полимерной структуры матрицы. Установлено, что входящие в состав гидрогелей активные субстанции мирамистин и гентамицин сохраняют стабильность при поглощенных дозах облучения в диапазоне от 5 до 35 кГр.

Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

Гайдукевич О. А., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Зверева Т. Д., Дикусар Е. А., Ламоткин С. А. **Сравнительный анализ разложения метанольных растворов диацильных пероксидов под действием температуры и СВЧ-излучения** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 15–19.

Проведено изучение термоллиза пероксидов бензоила и ацетилбензоила в метаноле-d₄ под действием тем-пературы и СВЧ-излучения. Показано, что химическую поляризацию ядер можно наблюдать даже при проведении реакций в спектрометрах с высокими магнитными полями (~12,5 Тл). При этом спиновая корреляция сохраняется в геминальных радикальных парах с участием лабильных ацилоксильных радикалов. Вне зависимости от способа инициирования разложения пероксида образуется одинаковое количество продуктов. Гомолиз протекает по цепному механизму. Вклад индуцированного разложения уменьшается в ходе реакции. Молекулы растворенного кислорода эффективно обрывают цепь, уменьшая скорость реакции разложения пероксида. В случае пероксида ацетилбензоила выход продуктов зависит от механизма инициирования: при СВЧ-излучении молекулы растворителя более активны, а растворенный кислород менее активен, чем при термоллизе.

Ил. 4. Библиогр. – 6 назв.

УДК 544.77:661.185

Эмелло Г. Г., Бондаренко Ж. В., Грукалова Е. В., Фирсова Л. Д. **Коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ, используемых в косметической промышленности** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 20–24.

Изучены поверхностно-активные и коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ Genapol LRO, Texapon K12G, TWEEN 20, TWEEN 80 и Cremophor A25 с применением различных методов анализа. Определена поверхностная активность, количественные характеристики процессов адсорбции, мицеллообразования и солюбилизации, рассчитаны гидрофильно-липофильные балансы. Показано, что применение исследованных препаратов в составе различных косметических средств связано непосредственно с их поверхностно-активными и коллоидно-химическими свойствами, которые определяют их функцию в составе косметики (стабилизатор, эмульгатор, солюбилизатор и др.).

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 11 назв.

УДК 543.3:544.35

Ветохин С. С., Подорожня И. В., Ненартович И. В. **Определение активности воды молочных продуктов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 25–28.

Методом точки росы на охлаждаемом зеркале выполнен анализ активности воды в молочных продуктах. Исследованы образцы молока питьевого пастеризованного, ультрапастеризованного, стерилизованного и топленого, кефира, биокефира, ряженки, простокваши, продукта «Здоровье» и биоюгурта серийной продукции наиболее крупных белорусских производителей. Измерения проводились с использованием анализатора Rogemeter RM-10. Дан анализ применяемых в данном приборе для измерения активности воды в жидких средах инертных наполнителей, в том числе порошков целлита. Установлено заметное влияние на активность воды закваски, используемой для получения кисломолочных продуктов. Показано незначительное влияние на активность воды стабилизаторов на основе картофельного, кукурузного и тапиокового крахмалов.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 14 назв.

УДК 547.576:678.049.8

Флейшер В. Л., Андрюхова М. В. **Препаративный синтез душистых веществ на основе ванилина и вератрового альдегида** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 29–32.

Отработана методика получения душистых веществ на основе ванилина и вератрового альдегида альдольно-кетоновой конденсацией с алифатическими или ароматическими кетонами (ацетон, метилэтилкетон, гептанон-2, β -ионон, ацетофенон, *n*-метилацетофенон, *n*-ацетиланизол). Отличительной особенностью данной методики является использование метанола в качестве растворителя и замена гидроксида калия на гидроксид натрия. Для выделения продуктов конденсации из метанольного раствора целесообразным является использование вместо уксусной кислоты 5%-ного раствора соляной кислоты, что позволяет получить более чистый продукт и повышает его выход до 80–90%. При помощи ИК-спектроскопии доказано наличие функциональных групп в полученных веществах.

Табл. 2. Библиогр. – 12 назв.

УДК 542.951.1:547.462.3

Андрюхова М. В., Флейшер В. Л., Чернышѐва Т. В., Гордейко С. А., Макарова Д. С. **Амиды фумаровой кислоты в технологии бумаги и картона** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 33–35.

Синтезированы полиамиды фумаровой кислоты взаимодействием фумаровой кислоты с полиаминами (диэтилентриамином, триэтилентетраамином) методом равновесной поликонденсации в расплаве. Полученные продукты перспективны как упрочняющие агенты в технологии бумаги и картона. В работе изучено влияние вида и расхода полиамидов фумаровой кислоты на некоторые прочностные характеристики бумаги (разрывная длина, разрушающее усилие в сухом и влажном состояниях). Показано, что наибольший эффект упрочнения бумаги достигается при использовании добавки, представляющей собой продукт поликонденсации фумаровой кислоты и диэтилентриамина.

Ил. 5. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.742.3.047(043)

Любимов А. Г., Мануленко А. Ф. **Исследование влияния различных пигментов на физико-механические характеристики полипропилена** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 36–39.

В статье приведены результаты исследования влияния суперконцентратов неорганических пигментов различной химической природы на физико-механические показатели полипропилена. Определены оптималь-

ные концентрации ввода пигментов в гомополимер полипропилена. Выявлено, что пигменты различной химической природы по разному влияют на степень кристалличности полипропилена, несмотря на то что размер частичек пигментов приблизительно одинаковый.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.2:614.841.41

Костюченко М. А., Ревяко М. М. **Исследование влияния комбинированных антипиренов «фосфор + триазин» на горючесть и эксплуатационные свойства экструзионных полиамидов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 40–43.

Статья описывает влияние синергетической смеси триазинового соединения и красного фосфора на горючесть, физико-механические и эксплуатационные свойства полимерных композиций на основе полиамида-6, модифицированного сополимером этилен-1-октена. Оптимальная по составу и конечным свойствам полиамидная композиция предлагается для использования в производстве гофрированных трубок электрических жгутов.

Табл. 3. Ил. 2. Библиогр. – 5 назв.

УДК 667.635.5

Журавлева М. В., Крутько Э. Т. **Синтез алкидного олигомера на основе ангидрида бицикло[2, 2, 2]-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты и его применение для получения лаковых покрытий** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 44–49.

В статье представлены результаты исследований по синтезу модифицированной маслами алкидной смолы с использованием в качестве кислотного реагента в процессе поликонденсации ангидрида бицикло[2,2,2]-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты, по получению лаковых покрытий и изучению их эксплуатационных характеристик. Установлено, что химическая модификация алкидной смолы путем замены фталевого ангидрида на ангидрид бициклической структуры позволяет увеличить твердость, прочность, адгезию покрытий, формируемых на стальных субстратах. На основании полученных экспериментальных результатов по синтезу алкидных смол с использованием ангидрида бицикло[2,2,2]-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты можно утверждать, что полная или частичная замена фталевого ангидрида на АБОК при получении алкидных смол различной степени жирности и строения спиртового компонента вполне возможна, тем более что производство АБОК в Беларуси можно осуществить в рамках программы малотоннажной химии на ОАО «Азот» (г. Гродно), где производится циклогексанол, являющийся исходным продуктом для синтеза АБОК.

Табл. 4. Ил. 1. Библиогр. – 4 назв.

УДК 667.633.2

Журавлева М. В., Крутько Э. Т., Жарская Т. А. **Отверждение эпоксидиановых смол модифицированным отвердителем аминного типа** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 50–55.

В работе представлены результаты комплексного исследования изменения свойств пленкообразующих композиций на основе эпоксидианового олигомера. Отверждение проводили модифицированным отвердителем. В зависимости от количества модификатора изменяется степень структурирования. Установлено влияние на процесс отверждения эпоксидиановой смолы модифицированным полиамидом температурно-временных условий, соотношения исходных олигомеров, природы растворителя. На основании проведенного исследования синтезированы новые пленкообразующие имидосодержащие композиции с улучшенными адгезионными свойствами, повышенной твердостью, ударопрочностью, влаго- и водостойкостью.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.4.04

Вишневский К. В., Шашок Ж. С. **Использование высокодисперсной углеродной добавки в эластомерных композициях на основе каучуков различного назначения** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 56–60.

Исследовано влияние углеродного наноматериала, полученного в плазме высоковольтного разряда, на свойства эластомерных композиций. Установлено, что введение углеродных наноматериалов в рецептуры на основе каучуков общего назначения необходимо проводить с учетом рецептуры, природы полимера и эксплуатационных характеристик. В данном случае, как показали исследования, наблюдается повышение определенных свойств резин. Таким образом, создание новых эластомерных композиций с использованием УНМ в качестве модифицирующей добавки наиболее целесообразно на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Вулканизаты такого состава характеризуются большими износостойкостью, стойкостью к тепловому старению и действию агрессивных сред.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 10 назв.

УДК 678.4.028

Карманова О. В., Молчанов В. И., Шашок Ж. С. **Решение задачи кинетики вулканизации с использованием численных методов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 61–63.

В статье предложен подход к описанию кинетики вулканизации как одновременно протекающих процессов структурирования и деструкции, который позволяет провести корректировку предложенной ранее формальной кинетической схемы вулканизации, применить математическую модель к кинетическим кривым любой формы и на базе экономного лабораторного эксперимента аналитически оценить кинетику изотермической вулканизации.

Ил. 1. Библиогр. – 1 назв.

УДК 678.029.46

Седых В. А., Щербаков В. Н., Проскурин Г. В., Усс Е. П. **Свойства термоусадочных пленок на основе ПВХ** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 64–68.

Установлена зависимость термической усадки пленок ПВХ от температуры. Разработана методика определения скорости усадки пленок ПВХ в широком интервале температур. Показано влияние содержания пластификатора и термообработки на физико-механические показатели пленок ПВХ. Установлено влияние продолжительности смешения компонентов смеси на физико-механические показатели пленок ПВХ. Получены линейные уравнения регрессии кинетики роста температуры по ходу смешения ингредиентов в высокооборотном смесителе и последующей кинетики охлаждения смеси при перемешивании.

Табл. 8.

УДК 678.4.023

Шутилин Ю. Ф., Казакова А. С., Карманова О. В., Касперович А. В. **Моделирование кинетики окисления полидиенов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 69–73.

В настоящее время синтетический изопреновый каучук (СКИ), близкий по структуре и свойствам к натуральному каучуку (НК), может практически полностью заменить НК в производстве автомобильных шин и резинотехнических изделий. Актуальной задачей является исследование процессов старения полимеров и изделий из них, оценка влияния различных факторов на окислительную устойчивость полимеров и подбор эффективных способов защиты полимеров от старения. В работе проведено моделирование старения ингибированного (товарного) и переосажденного (очищенного) полиизопрена.

Табл. 2. Ил. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 678.4.028

Шутилин Ю. Ф., Карманова О. В., Прокопчук Н. Р. **О термофлуктуационном описании химических реакций в полимерах** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 74–77.

Проведены исследования полидиенов с различной химической структурой и микроструктурой. Показана взаимосвязь молекулярно-структурных характеристик полидиенов с их макроскопическими свойствами в процессах термоокисления. Предложен экспериментально-формальный подход к обоснованию шивания и глубины деструкции макромолекул карбоцепных линейных полидиенов. Получена экстраполяционная величина молекулярной массы участка цепи, который обеспечивает активацию химических реакций вулканизации и окисления. Число осколков цепей в результате разрывов макромолекулы предлагается рассчитывать с помощью критерия деструкции.

Табл. 3. Ил. 3. Библиогр. – 9 назв.

УДК 541.64:678.01

Баулин И. С., Яценко В. В., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Ковальчук Т. А., Нестерова С. В., Бутько Т. А. **Производные пиразола в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции полиэтилена** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 78–81.

Изучена возможность применения в качестве термостабилизаторов полиэтилена высокого давления (ПЭВД) впервые синтезированных производных пиразола: 1-ацетил-4-метил-3(5)-(2-(3-нитрофенил)винил)-1Н-пиразола (добавка 1) и 4-бензоил-3-(2-(4-нитрофенил)винил)-1-тозил-5-фенил-1Н-пиразола (добавка 2). Установлено, что введение в ПЭВД добавок 1 или 2 в количестве 0,05–0,10 мас. % увеличивает такие физико-механические показатели образцов, как прочность при разрыве в 1,2–1,5 раза и относительное удлинение в 2,3–3,0 раза по сравнению с нестабилизированными образцами. Синтезированные добавки более эффективны, чем применяемый в промышленности термостабилизатор Тиаолкофен МБП.

Табл. 1. Ил. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 678.4.023

Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. **Изменение свойств и структуры пленок из порошковых красок в процессе искусственного климатического старения** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 82–87.

В настоящей статье рассмотрено совместное действие искусственных климатических факторов (УФ-облучения, влаги, температуры) на механические свойства и структуру поверхности полимерных пленок, полученных из порошковых красок. Описаны методы и аппаратура, использованные для их исследования. Обсуждено влияние химического строения пленкообразователя и отвердителя на структуру пространственной сетки, обуславливающую механические свойства пленки и их изменение под действием климатических факторов.

Ил. 5. Библиогр. – 6 назв.

УДК 667.633.2

Морев Ф. В., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. **Модифицирование эпоксидиановых смол полиизоцианатами** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 88–91.

Исследована возможность применения полиизоцианатов в качестве модификаторов промышленно-производимых эпоксидиановых смол. Определены эксплуатационные характеристики полученных покрытий. Показано улучшение физико-механических показателей полученного композита. Изучено влияние режима отверждения на деформационно-прочностные характеристики пленок. Получено оптимальное содержание модификатора в композите, обеспечивающее наиболее приемлемое качество получаемых покрытий.

Табл. 3. Ил. 1. Библиогр. – 4 назв.

УДК 665.637.8

Шрубок А. О., Грушова Е. И., Нестерова С. В. **Окисленные битумы из модифицированного сырья** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 92–95.

Изучено влияние модификации гудронов стеаратом железа (III) на скорость процесса окисления и качество получаемых окисленных битумов. Установлены зависимости температуры размягчения полученных битумов от продолжительности окисления, динамической вязкости битумов от температуры. Определены пенетрация, индекс пенетрации, групповой состав и устойчивость к термоокислительному старению окисленных битумов, полученных из модифицированного сырья. Установлено, что малые количества модификатора (до 1,5 мас. %) в сырье не оказывают влияние на скорость процесса окисления, а с увеличением содержания модификатора в сырье скорость процесса возрастает в 1,6–4,0 раза.

Табл. 4. Ил. 3. Библиогр. – 4 назв.

УДК 628.336.515

Шевченко Л. П., Шестопалова О. Е. **Исследование кинетики метаногенеза органосодержащих отходов нефтепереработки** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 96–101.

В данной работе рассмотрены кинетические закономерности процесса метаногенеза (анаэробного сбраживания) органосодержащих отходов очистных сооружений нефтепереработки, а также смесей этих отходов с растительными. Разработана кинетическая модель процесса и методика расчета ее коэффициентов по экспериментальным данным. Исследованы зависимости коэффициентов кинетической модели от исходного состава отходов и температуры процесса. В результате получена зависимость для расчета времени сбраживания, обеспечивающего требуемую величину конверсии органического вещества отходов.

Табл. 2. Ил. 2. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.074

Полоник В. Д., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. **Технические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука, модифицированных политетрафторэтиленом** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 102–105.

Исследовано влияние политетрафторэтилена марки Ф4, а также продукта термогазодинамического синтеза марки «Форум» на технические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18. Выявлено, что данные модифицирующие добавки способствуют повышению теплостойкости и сопротивления истиранию вулканизатов, а также снижению степени набухания в агрессивных средах эластомерных композиций.

Табл. 3. Библиогр. – 9 назв.

УДК 621.74.045

Прокопчук Н. Р., Горшарик Н. Д., Ключев А. Ю., Козлов Н. Г., Рожкова Е. И., Латышев И. А. **Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 106–118.

Приводятся результаты исследований возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья. В зависимости от применяемого сырья и условий получения можно изготавливать модельные составы с широким диапазоном физико-механических и эксплуатационных свойств. Возможность производства модифицированных канифольных продуктов на химических предприятиях Беларуси открывает широкие перспективы для разработки и выпуска новых модельных составов.

Табл. 5. Ил. 2. Библиограф. – 55 назв.

УДК 665.642:544.42

Тимошкина М. А., Юсевич А. И. **Некоторые аспекты висбрекинга нефтяного гудрона в присутствии рапсового масла** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 119–123.

Из традиционного сырья процесса висбрекинга (гудрона) в лабораторных условиях в реакторе периодического действия получены образцы мазута. В результате аналогичной обработки получены образцы мазута из рапсового масла и из смеси гудрона и рапсового масла. На примере полученных образцов изучено изменение некоторых характеристик мазута при введении в сырье добавки рапсового масла. Определяли плотность, вязкость, наличие водорастворимых кислот и щелочей, стабильность получаемого продукта. Проведен также термолитиз образцов гудрона, рапсового масла и их смеси в присутствии воды. Изучены некоторые свойства дистиллятных фракций ($t_{н.к.}$ –200°C, 200–360°C), а также определен состав образующегося газа. Проведено сравнение воздействия нефтяного и смеси нефтяного и растительного сырья на стальную пластину.

Табл. 5. Ил. 4. Библиограф. – 5 назв.

УДК 692.53

Утгоф С. С., Игнатович Л. В., Романова А. М. **Application of nanoadditives for wear resistance improvement of parquet protective and decorative coatings** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 124–126.

В статье представлен один из перспективных способов улучшения износостойкости модифицированием лакокрасочных покрытий нанодобавками. Были изготовлены образцы с защитно-декоративным покрытием, в состав которого входят нанодобавки. Испытания образцов показали, что применение нанодобавок улучшает эксплуатационные характеристики покрытия, в данном случае износостойкость. В ходе исследования была установлена зависимость износостойкости покрытия от расхода нанодобавки.

Табл. 2. Библиограф. – 2 назв.

УДК 678.042

Петрушеня А. Ф., Ревяко М. М. **Применение модифицированных пленок при производстве древесно-полимерных слоистых материалов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 127–130.

Предложена возможность получения слоистых композиционных материалов на основе древесного шпона с использованием термопластичных пленочных связующих полиолефинового ряда и сополимера этилена с винилацетатом. Указан способ увеличения адгезии полимерных композиций к древесному наполнителю. Изучено влияние модификации на прочность композиционного материала. Приведены результаты испытаний физико-механических свойств композиционных материалов, полученных с использованием модифицированных пленок.

Табл. 4. Библиограф. – 6 назв.

УДК 663.223.21:663.253.34

Митев П., Благоева Н., Стоянов Н., Спасов Х., Цавков Е. **Влияние различных пород древесины, произрастающих в Болгарии, на некоторые органолептические характеристики вина сорта Мерло** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 131–135.

Данные об исследованиях свойств различных древесных пород, произрастающих в Болгарии, с целью определения возможности их применения в технологии приготовления виноградных вин ограничены. Поэтому в данной работе изучено влияние различных видов пород древесины на некоторые органолептические характеристики вина Мерло. Для исследований использовали образцы древесины белой акации, обыкновенного каштана, благуна, зимнего дуба и два образца торговой дубовой древесины (ТД 1 и ТД 2). Органолептическую характеристику образцов вина, выдержанного на разных видах древесины, проводили по следующим показателям: аромату, вкусу и флейвору, используя 10-балльную шкалу. Для общей оценки исследуемых образцов вина применяли 100-балльную шкалу. Результаты исследований свидетельствовали о целесообразности использования в технологии виноделия древесины зимнего дуба.

Ил. 7. Библиограф. – 18 назв.

УДК 676.024.73

Драпеза А. А., Черная Н. В., Жолнерович Н. В., Ещенко Л. С., Малицкая Л. Ю. **Применение композиционного наполнителя для получения полиграфического картона в условиях**

ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 136–138.

В статье приведены результаты исследований влияния композиционного наполнителя на свойства полиграфического картона марки НВП-0,5, полученного в условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин» на картоноделательной машине КМ-2. Предложенный композиционный наполнитель получен из доступных сырьевых компонентов и позволяет полностью заменить импортный (каолин). Показано, что при применении наполнителя повышается белизна полиграфического картона марки НВП-0,5 на 5–8% и увеличивается зольность на 17,6–18,2%.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 3 назв.

УДК 646.24

Гордейко С. А., Черная Н. В., Колесников В. Л., Жолнерович Н. В., Паримончик Е. С., Атрашкевич Е. Н. **Влияние состава макулатуры сборной на свойства бумажного листа** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 139–141.

Настоящие исследования направлены на изучение бумагообразующих свойств макулатурного сырья в зависимости от ее поставщиков. В ходе исследований были проанализированы полученные данные, свидетельствующие о способности различных видов макулатуры к роспуску и размолу, определены их бумагообразующие свойства (разрывная длина, впитываемость при одностороннем смачивании, удлинение, влагопрочность, разрушающее усилие). Сделаны выводы о том, что выделенные образцы макулатуры могут быть переработаны бумажными предприятиями Республики Беларусь в качестве волокнистого сырья с целью получения различных видов бумаги.

Табл. 1. Библиогр. – 4 назв.

УДК 678.02

Касперович О. М., Яценко В. В., Лосик Е. С. **Разработка технологии производства высоконаполненных древесно-полимерных композитов** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 142–144.

Данное исследование направлено на разработку наиболее эффективной технологии получения высоконаполненных древесно-полимерных композитов на основе полиолефинов. В работе представлены композиции на основе полиэтилена и полипропилена с различным массовым содержанием древесного наполнителя, определена зависимость ударной вязкости и прочности при статическом изгибе от типа полимера и содержания древесной муки. В результате было выбрано оптимальное содержание наполнителя в композите.

Табл. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 678.046:539.612

Баулин И. С., Яценко В. В., Касперович О. М. **Термоформование композитных листов на основе АБС-пластика с высоким гляncем поверхности** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 145–149.

В работе исследовалась возможность применения композитных листовых материалов на основе акрилонитрил-бутадиен-стирольных (АБС) пластиков для производства деталей кабин дорожно-строительной техники методом позитивного термоформования. Представляло интерес оценить возможность использования композитных АБС-пластиковых формованных изделий, провести оценку их прочностных свойств, получить значения физико-механических свойств, изучить влияние технологических параметров термоформования на эксплуатационные свойства деталей. Объектом исследования являются многослойные листовые изделия, полученные методом позитивного термоформования. Была исследована устойчивость АБС-пластиков в условиях наружного применения, даны рекомендации по использованию термоформованных АБС-пластиковых деталей для применения в кабинах дорожно-строительной техники.

Табл. 1. Ил. 6. Библиогр. – 2 назв.

УДК 646.24

Николайчик И. В., Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Колесников В. Л. **Влияние состава и массоемкости элементарных слоев на свойства полиграфического картона** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 150–152.

Сопоставительный анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что свойства полиграфического картона существенно зависят от состава и массоемкости его элементарных слоев. Нами определен предпочтительный состав покровного (40% целлюлозы сульфатной хвойной беленой и 60% белой макулатуры марки МБ-1), среднего (40% целлюлозы сульфатной хвойной беленой и 60% белой макулатуры марки МБ-2) и основного (60% сборной макулатуры марки МС-5Б и 40% белой макулатуры марки МБ-1) слоев, отличающихся массоемкостью. Полиграфический картон обладает требуемыми физико-механическими показателями, соответствующими ТУ РБ 00280146.030-98, в том случае, когда масса одного метра квадратного составляет 60 г для покровного слоя, 50 г для среднего слоя и 130 г для основного слоя.

Табл. 1. Ил. 3. Библиогр. – 1 назв.

УДК 676.038.22

Жолнерович Н. В., Капуцкий Ф. Н., Черная Н. В., Шиман Д. И., Лесун Л. А., Касперович Я. В. **Применение модифицированных сополимеров стирола для упрочнения макулатурных видов бумаги** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 153–156.

Статья посвящена изучению эффективности упрочняющего действия впервые полученных добавок на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида на свойства бумаги из макулатурного сырья. Сравнительной оценке подвергали образцы добавок, полученные на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида и отличающиеся видом модифицирующего агента (NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Установлено, что для модификации сополимеров стирола целесообразно использовать NH_4OH . Предпочтительное содержание малеинового ангидрида в составе сополимеров составляет 20–22 мол. %. Молекулярная масса модифицированных сополимеров стирола должна находиться в пределах 5500–6500 у. е. Упрочняющее действие сополимеров стирола проявляется при содержании их в волокнистой суспензии в количестве 0,5% от массы а. с. в. Температура сушки (120 ± 2)°С усиливает это действие, о чем свидетельствует прочность образцов бумаги. Определена практическая возможность использования модифицированных сополимеров стирола и малеинового ангидрида для упрочнения макулатурных видов бумаги взамен продуктов аналогичного назначения (Melapret).

Табл. 3. Ил. 5. Библиогр. – 1 назв.

УДК 676.15

Новиков А. О., Темрук В. И., Соловьева Т. В., Горжанов В. В., Дубовик А. А. **Исследование размалывающей способности и бумагообразующих свойств хлопковой целлюлозы** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 157–161.

Проведены лабораторные исследования по определению размалывающей способности в дисковых мельницах и бумагообразующих свойств волокон хлопковой целлюлозы. Определены параметры гидросуспензий хлопковой целлюлозы, полученных при различных параметрах размола, а также фракционный состав по волокну. Это дало возможность установить параметры размола, позволяющие осуществлять одновременно с укорочением и интенсивное фибриллирование волокон хлопковой целлюлозы. Определена зависимость свойств бумаги, получаемой из хлопковой целлюлозы, от параметров ее гидросуспензий.

Табл. 4. Библиогр. – 3 назв.

УДК 676.1:676.22

Дубовик А. А., Горжанов В. В., Шкирандо Т. П., Пенкин А. А., Соловьева Т. В. **Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов в композиции бумаги для печати** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 162–165.

Изучены бумагообразующие свойства макулатуры марки МС-7Б, термомеханической и химико-термомеханической древесной массы. Определены оптимальные параметры размола макулатуры и химико-термомеханической массы (продолжительность размола, число оборотов дисков мельницы, величина межножевого зазора), позволяющие повысить их бумагообразующие свойства. Установлены оптимальные композиции бумаги для печати, содержащие целлюлозу, макулатуру, термомеханическую и химико-термомеханическую древесную массу.

Табл. 3. Библиогр. – 8 назв.

УДК 674.81

Дубоделова Е. В., Сычева Н. А., Хмызов И. А., Снопкова Т. А., Соловьева Т. В. **Особенности технологии топливных пеллет из древесины лиственных пород** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 166–168.

Настоящие исследования направлены на изучение физико-механических свойств топливных пеллет, полученных из древесины лиственных пород. Для эксперимента были выбраны такие широко распространенные на территории Республики Беларусь лиственные породы древесины, как ольха черная и береза. Установлено, что использование этих пород древесины в неизменном виде нецелесообразно, поскольку полученные из них пеллеты имеют пониженную механическую прочность. Технологическим решением данной проблемы явилась обработка измельченного древесного сырья насыщенным паром. Результаты промышленных испытаний подтвердили, что такое активирование древесных частиц лиственных пород позволяет получать топливные пеллеты требуемого стандартом качества. Технической особенностью технологии является использование матрицы с длиной прессующего канала 33 мм.

Табл. 2. Рис. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 676.18; 676.189

Письменский П. И., Лука Ю. Г., Дубоделова Е. В., Соловьева Т. В. **Химическое активирование компонентов древесины осины в производстве термомеханической массы** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 169–172.

Представлены результаты исследований, позволяющие установить целесообразность использования модифицированной моносулфитом натрия древесины осины в качестве сырья для получения термомеханической массы (ТММ) в производстве газетной бумаги. Замена 30% древесины ели на осину при использовании 1%-ного расхода моносулфита натрия позволяет достичь прочности образцов из небеленой ТММ 4510 м, что обеспечивает самые высокие требования к газетной бумаге. При этом ускоряется процесс размола древесины и повышается реакционная способность гемицеллюлоз и лигнина.

Табл. 4. Ил. 1. Библиогр. – 10 назв.

УДК 636.087.8:579

Аль-Хаммаш Н. М., Игнатенко А. В. **Анализ антибиотикорезистентности микроорганизмов *E. coli*** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 173–175.

Статья посвящена проблеме антибиотикорезистентности микроорганизмов на молочно-товарных комплексах (МТК). Цель работы – анализ резистентности микроорганизмов *E. coli* к антибиотикам, применяемым на МТК. В результате проведенной работы установлен спектр устойчивости колиформ к антибиотикам, используемым на МТК «Заболоть» Гродненского района. Показано, что выделенные штаммы микроорганизмов *E. coli* проявляют высокую резистентность к антибиотикам: олететрину, эритромицину, полимиксину, бензилпенициллину. Клетки *E. coli* сохраняли высокую чувствительность к цефтриаксону, сизомицину, фурадолину, канамицину, гентамицину. Это позволяет рекомендовать данные антибиотики для лечения колибактериоза животных на МТК.

Табл. 2. Ил. 1. Библиогр. – 9 назв.

УДК 628.356

Олиферчик А. П., Аль-Хаммаш Н. М., Кучминская А. С., Игнатенко А. В. **Методы определения остаточных количеств антибиотиков и ингибирующих веществ в молоке** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 176–179.

Статья посвящена проблемам определения остаточных количеств антибиотиков и ингибирующих веществ в сыром молоке. В работе рассмотрены микробиологические методы определения антибиотиков в молоке: метод диффузии веществ в агар, метод редуктазной пробы, методы биотестирования подвижности микроорганизмов и метод биокалориметрии. Показано, что методы биокалориметрии и подвижности микроорганизмов *Euglena gracilis* позволяют повысить чувствительность обнаружения антибиотиков и сократить длительность и трудоемкость анализов.

Табл. 1. Рис. 4. Библиогр. – 7 назв.

УДК 542.61

Стасевич О. В., Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н., Леонтьев В. Н. **Экстракционное выделение гиперцицинов из некоторых сортов травы зверобоя продырявленного** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 180–182.

В данной работе был разработан эффективный способ выделения гиперцицинов из травы зверобоя, включающий в себя проведение экстракции в аппарате Сокслета и использование этанола в качестве растворителя. Были выявлены сорта зверобоя продырявленного, произрастающие в Центральном ботаническом саду НАН Беларуси, наиболее богатые гиперцицинами, которые могут быть использованы в качестве материала для создания фитопрепаратов и лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии.

Табл. 4. Ил. 1. Библиогр. – 6 назв.

УДК 543.544

Стасевич О. В., Леонтьев В. Н., Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н. **Хроматографический анализ и разделение гиперцицинсодержащего экстракта зверобоя** // Труды БГТУ. – 2012. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 183–185.

Произведен хроматографический качественный и количественный анализ гиперцицинсодержащих экстрактов зверобоя, на основе которых возможно создание лекарственных средств для лечения онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии. Подобраны оптимальные условия для проведения ТСХ и ВЭЖХ анализов этанольных экстрактов зверобоя. Произведено хроматографическое разделение экстракта зверобоя на сорбенте Diaion HP-20, которое дало возможность повысить содержание гиперцицинов по сравнению с исходным экстрактом более чем в 4 раза.

Табл. 2. Ил. 3. Библиогр. – 2 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	3
Карпович О. И., Калинин А. Н., Спиглазов А. В., Мелюх Е. П. Перспективы использования смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей для формования изделий.....	3
Кордикова Е. И., Спиглазов А. В., Дубовик И. Н., Черенкевич А. С. Структура и свойства композиционного материала на основе стекловолоконистых отходов и терморективного связующего	7
Чернецкая Ю. Г., Ламоткин С. А., Трухачева Т. В. Применение ЯМР-спектроскопии в прогнозировании стабильности гидрогелевых матриц методом «стрессового» тестирования	12
Гайдукевич О. А., Скаковский Е. Д., Тычинская Л. Ю., Зверева Т. Д., Дикусар Е. А., Ламоткин С. А. Сравнительный анализ разложения метанольных растворов диацильных пероксидов под действием температуры и СВЧ-излучения	15
Эмелло Г. Г., Бондаренко Ж. В., Грукалова Е. В., Фирсова Л. Д. Коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ, используемых в косметической промышленности	20
Ветохин С. С., Подорожная И. В., Ненартович И. В. Определение активности воды молочных продуктов	25
Флейшер В. Л., Андриюхова М. В. Препаративный синтез душистых веществ на основе ванилина и вeratрового альдегида	29
Андриюхова М. В., Флейшер В. Л., Чернышева Т. В., Гордейко С. А., Макарова Д. С. Получение амидов фумаровой кислоты в технологии бумаги и картона	33
Любимов А. Г., Мануленко А. Ф. Исследование влияния различных пигментов на физико-механические характеристики полипропилена	36
Костюченко М. А., Ревяко М. М. Исследование влияния комбинированных антипиренов «фосфор + триазин» на горючесть и эксплуатационные свойства экструзионных полиамидов	40
Журавлева М. В., Крутько Э. Т. Синтез алкидного олигомера на основе ангидрида бицикло-[2, 2, 2]-окт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты и его применение для получения лаковых покрытий	44
Журавлева М. В., Крутько Э. Т., Жарская Т. А. Отверждение эпоксидиановых смол модифицированным отвердителем аминного типа	50
Вишневский К. В., Шашок Ж. С. Использование высокодисперсной углеродной добавки в эластомерных композициях на основе каучуков различного назначения	56
Карманова О. В., Молчанов В. И., Шашок Ж. С. Решение задачи кинетики вулканизации с использованием численных методов	61
Седых В. А., Щербаков В. Н., Проскурин Г. В., Усс Е. П. Свойства термоусадочных пленок на основе ПВХ	64
Шутилин Ю. Ф., Казакова А. С., Карманова О. В., Касперович А. В. Моделирование кинетики окисления полидиенов	69
Шутилин Ю. Ф., Карманова О. В., Прокопчук Н. Р. О термофлуктуационном описании химических реакций в полимерах	74
Баулин И. С., Яценко В. В., Михалёнок С. Г., Кузьменок Н. М., Ковальчук Т. А., Нестерова С. В., Бутько Т. А. Производные пиразола в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции полиэтилена	78
Кухта Т. Н., Прокопчук Н. Р. Изменение свойств и структуры пленок из порошковых красок в процессе искусственного климатического старения	82
Морев Ф. В., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. Модифицирование эпоксидиановых смол полиизоцианатами	88
Шрубок А. О., Грушова Е. И., Нестерова С. В. Окисленные битумы из модифицированного сырья	92
Шевченко Л. П., Шестопалова О. Е. Исследование кинетики метаногенеза органосодержащих отходов нефтепереработки	96

Полоник В. Д., Прокопчук Н. Р., Шашок Ж. С. Технические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука, модифицированных политетрафторэтиленом	102
Прокопчук Н. Р., Горщарик Н. Д., Ключев А. Ю., Козлов Н. Г., Рожкова Е. И., Латышев И. А. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья.....	106
Тимошкина М. А., Юсевич А. И. Некоторые аспекты висбрекинга нефтяного гудрона в присутствии рапсового масла	119
Утгоф С. С., Игнатович Л. В., Романова А. М. Application of nanoadditives for wear resistance improvement of parquet protective and decorative coatings	124
 ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ.....	127
Петрушеня А. Ф., Ревяко М. М. Применение модифицированных пленок при производстве древесно-полимерных слоистых материалов.....	127
Митев П., Благоева Н., Стоянов Н., Спасов Х., Цавков Е. Влияние различных пород древесины, произрастающих в Болгарии, на некоторые органолептические характеристики вина сорта Мерло	131
Драпеза А. А., Черная Н. В., Жолнерович Н. В., Ещенко Л. С., Малицкая Л. Ю. Применение композиционного наполнителя для получения полиграфического картона в условиях ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин».....	136
Гордейко С. А., Черная Н. В., Колесников В. Л., Жолнерович Н. В., Паримончик Е. С., Атрашкевич Е. Н. Влияние состава макулатуры сборной на свойства бумажного листа.....	139
Касперович О. М., Яценко В. В., Лосик Е. С. Разработка технологии производства высоконаполненных древесно-полимерных композитов	142
Баулин И. С., Яценко В. В., Касперович О. М. Термоформование композитных листов на основе АБС-пластика с высоким глянцем поверхности	145
Николайчик И. В., Жолнерович Н. В., Черная Н. В., Колесников В. Л. Влияние состава и массоемкости элементарных слоев на свойства полиграфического картона	150
Жолнерович Н. В., Капуцкий Ф. Н., Черная Н. В., Шиман Д. И., Лесун Л. А., Касперович Я. В. Применение модифицированных сополимеров стирола для упрочнения макулатурных видов бумаги	153
Новиков А. О., Темрук В. И., Соловьева Т. В., Горжанов В. В., Дубовик А. А. Исследование размалывающей способности и бумагообразующих свойств хлопковой целлюлозы.....	157
Дубовик А. А., Горжанов В. В., Шкирандо Т. П., Пенкин А. А., Соловьева Т. В. Бумагообразующие свойства волокнистых полуфабрикатов в композиции бумаги для печати	162
Дубоделова Е. В., Сычева Н. А., Хмызов И. А., Снопкова Т. А., Соловьева Т. В. Особенности технологии топливных пеллет из древесины лиственных пород.....	166
Письменский П. И., Лука Ю. Г., Дубоделова Е. В., Соловьева Т. В. Химическое активирование компонентов древесины осины в производстве термомеханической массы.....	169
 БИОТЕХНОЛОГИЯ.....	173
Аль-Хаммаш Н. М., Игнатенко А. В. Анализ антибиотикорезистентности микроорганизмов <i>E. coli</i>	173
Олиферчик А. П., Аль-Хаммаш Н. М., Кучминская А. С., Игнатенко А. В. Методы определения остаточных количеств антибиотиков и ингибирующих веществ в молоке.....	176
Стасевич О. В., Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н., Леонтьев В. Н. Экстракционное выделение гиперидинов из некоторых сортов травы зверобоя продырявленного.....	180
Стасевич О. В., Леонтьев В. Н., Коваленко Н. А., Супиченко Г. Н. Хроматографический анализ и разделение гиперидинсодержащего экстракта зверобоя.....	183
 РЕФЕРАТЫ	186